



Chemisch en fysisch zuivere stoffen. De specifieke warmten van tin

<https://hdl.handle.net/1874/286905>

H. qu 192, 1927

**CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN
DE SPECIFIEKE WARMTEN VAN TIN**

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

K. DOUWES DEKKER

s.
cht



CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN
DE SPECIFIEKE WARMTEN VAN TIN

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3969 3654

Diss. Utrecht 1927

**CHEMISCH EN PHYSISCH ZUIVERE STOFFEN
DE SPECIFIEKE WARMTEN VAN TIN**

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. A. NOORDTZIJ,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGE-
LEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE
VERDEDIGEN OP MAANDAG 21 MAART 1927, DES
NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR KORNELIS DOUWES
DEKKER, GEBOREN TE SLIEDRECHT

P. DEN BOER

SENATUS VETERANORUM TYPOGRAPHUS ET LIBRORUM EDITOR
UTRECHT

MCMXXVII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

Gaarne maak ik van deze, mij bij het einde van mijn studie geboden, gelegenheid gebruik, om U, Oud-Hoogleraren, Hoogleraren, Lectoren en Privaat-Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn hartelijken dank uit te spreken voor het mij door U gegeven onderricht.

Hooggeleerde C o h e n, Hooggeachte Promotor, in de eerste plaats ben ik U dankbaar voor het vertrouwen, dat U in mij gesteld heeft, door mij als onderwerp voor dit proefschrift, een te geven, dat immer zoo zeer Uw belangstelling had. Ik hoop dit vertrouwen niet te hebben beschaamd.

Uw doorzettingsvermogen en scherpe critiek hebben mijn groote bewondering gewekt en zullen mij steeds tot voorbeeld strekken.

Hooggeleerde v a n R o m b u r g h, aan Uw colleges kan ik niet terugdenken, zonder weer dat enthousiasme te gevoelen, dat zij steeds wisten te wekken.

Uw vriendelijke hulp en terechtwijzingen bij het practisch werken zullen mij in herinnering blijven.

Hooggeleerde K r u y t, dat ik Uw lessen heb mogen volgen, is mij een bijzonder voorrecht geweest.

De geest, die daaruit sprak, zal mij bij mijn later werk tot richtsnoer blijven.

Hooggeleerde O r n s t e i n, dat ik Natuurkunde als bijvak voor het doctoraalexamen gekozen heb, is wel voor een groot deel te danken aan Uw boeiende colleges. Ik ben er U zeer dankbaar voor.

Gedurende de jaren, dat ik Uw assistent geweest ben, Zeergeleerde S t r e n g e r s, heb ik Uw practischen blik en Uw systematische wijze van werken leeren bewonderen. Voor zoo menigen goeden raad, dien ik van U ontving en de vriendschappelijkheid, mij in den omgang getoond, blijf ik U dankbaar.

Zonder U, Zeergeleerde Moesveld, zou de bewerking van dit proefschrift mij wel zeer zwaar gevallen zijn. Ik betuig U mijn hartelijken dank voor de groote bereidwilligheid, waarmede U steeds gereed hebt gestaan, voorkomende moeilijkheden uit den weg te helpen ruimen.

U, Zeergeleerde Kolkmeijer, zeg ik dank voor de door U zoo bereidwillig op U genomen röntgenografische opmetingen en berekeningen.

INHOUD.

INLEIDING	Bldz. 1
---------------------	------------

HOOFDSTUK I.

Het Materiaal.

a. Chemische zuiverheid	7
b. De omzetting tot grauw tin	9
c. Fysisch zuiver grauw tin	12
d. Fysisch zuiver wit tin	15
e. Het voor de calorische proeven gebruikte tin	19

HOOFDSTUK II.

Het overgangspunt grauw tin $\rightleftharpoons$ wit tin.

a. Oudere bepalingen	23
b. Eigen onderzoekingen met den dilatometer	24
c. Bepalingen met overgangselementen	28

HOOFDSTUK III.

De calorische bepalingen.

a. De electriche, adiabatische calorimeter van Ernst Cohen en Moesveld. Beschrijving van dit toestel	30
b. Het werken met den calorimeter	39
c. Het verloop van een proef	43
d. Berekening van de waterwaarde uit de verkregen aflezingen	46
e. De waterwaarde van den oorspronkelijken calorimeter tusschen 13° en 18°	50
f. De spec. warmte van decaline tusschen 13° en 18°	51
g. De verandering van den calorimeter	53
h. De waterwaarde van den veranderden calorimeter tusschen 13° en 18°	57
i. De spec. warmte van grauw tin tusschen 13° en 18°	59

	Bldz.
j. De spec. warmte van wit tin tusschen 13° en 18°	60
k. De waterwaarde van den oorspronkelijken calorimeter tusschen 8° en 13°	62
l. De spec. warmte van decaline tusschen 8° en 13°	63
m. De waterwaarde van den veranderden calorimeter tusschen 8° en 13°	64
n. De spec. warmte van grauw tin tusschen 8° en 13°	65
o. Samenvatting van de in dit hoofdstuk behandelde resultaten	66

HOOFDSTUK IV.

De oudere spec. warmtebepalingen.

a. Inleiding	68
b. Overzicht der oudere bepalingen	69
c. Bespreking van de oudere bepalingen	71

HOOFDSTUK V.

De invloed van den druk op het overgangspunt grauw tin $\rightleftharpoons$ wit tin 76

HOOFDSTUK VI.

Korte samenvatting van de verkregen resultaten 81

LIJST DER GEBRUIKTE NATUURCONSTANTEN.

Atoomgewicht van zuurstof = 16,00;

" " tin = 118,7.

Dichtheid van water $d_{13/4}^{13} = 0,999404$;

" " " $d_{13/4}^{18} = 0,998622$.

Spec. warmte van water tusschen 8° en $13^{\circ} = 1,0015$;

" " " " " 13° en $18^{\circ} = 1,0000$.

Gewicht 1 cc. lucht bij kamertemperatuur en normalen druk = 0,0012 gr.;
voor de herleiding der wegingen op het luchtledig werd echter, zoo
noodig, een juistere waarde voor dit gewicht gebruikt.

E. M. K. van het weston-normaallement bij $25^{\circ} = 1,0181$ volt.

1 voltcoulomb = 0.2389 calorie.

INLEIDING.

In een reeks onderzoekingen, verschenen in de Zeitschrift für physikalische Chemie en de Verslagen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, heeft Ernst Cohen met zijn medewerkers er de aandacht op gevestigd en kwalitatief, alsmede quantitatief bewezen, dat de physische en physisch-chemische constanten van vaste stoffen, welke men tot dusver heeft bepaald, veelal betrekking hebben op metastabiele mengsels van die stoffen.

Hun onderzoekingen hebben er toe geleid den eisch te stellen, dat een vaste stof niet slechts *chemisch* zuiver behoort te wezen, indien men haar eigenschappen wil bestudeeren, maar dat zij tevens aan den eisch behoort te voldoen, *physisch* zuiver te zijn, d. w. z. dat het chemisch zuivere object steeds uit één enkele modificatie moet bestaan.

Doel van het onderzoek, in dit proefschrift beschreven, is in een bepaald geval de verschillende modificaties van een bepaalde stof in chemisch en physisch zuiveren toestand te bereiden en de specifieke warmten dier scherp gedefinieerde modificaties zoo nauwkeurig mogelijk vast te leggen.

Wij hebben daartoe het tin gekozen, dat, zooals bekend is, in verschillende modificaties kan optreden. In hetgeen volgt, zullen wij ons intusschen uitsluitend met den witten (tetragonalen) en den grauwen vorm bezighouden, zulks in verband met de onderzoekingen over de specifieke warmten dezer beide modificaties, welke door een aantal onderzoekers zijn gepubliceerd.

Het gold hier bepalingen der constanten in verband met berekeningen, gebaseerd op het warmte-theorema van Nernst.

Enkele dezer onderzoeken, n.l. die van *Brønsted*¹⁾ en van *Lange*,²⁾ zijn op grond van het in den aanvang medegedeelde door *Cohen* en *Moesveld*³⁾ aan een critiek onderworpen, die wij hier gedeeltelijk in hun eigen woorden zullen weergeven.

„Wij zullen nu de genoemde onderzoeken van naderbij beschouwen, en nagaan, in hoeverre zij den waarborg bieden, dat de gebruikte praeparaten van grauw en wit tin inderdaad aan de eischen hebben voldaan, die hier behooren te worden gesteld.

Zoowel bij *Brønsted* als bij *Lange* zoekt men vergeefs naar eenig criterium, dat de physische zuiverheid der objecten waarborgt. Noch bij het grauwe tin, dat zonder electrolytoplossing is bereid, noch bij dat, hetwelk wel met pinkzoutoplossing in aanraking is geweest, wordt eenige aanwijzing gegeven, waaruit men kan afleiden, dat de stabilisatie tot grauw tin inderdaad heeft plaats gehad. Buitendien vermeldt *Brønsted* in zijn tweede onderzoek een manipulatie, die doet vermoeden, dat het materiaal, dat hij in zijn zilveren calorimeter heeft gebracht, zelfs indien het vóór die manipulatie geheel uit grauw tin mocht hebben bestaan, daarna, voor een gedeelte althans, in de witte modificatie is omgezet. Immers, hij soldeert den calorimeter dicht met *Wood's* metaal, een legering welker smeltpunt bij 71° ligt.

Nu is, gelijk onze vroegere onderzoeken⁴⁾ hebben bewezen, de omzettingssnelheid van grauw tin in wit reeds bij 35° zeer aanzienlijk⁵⁾ en, waar zilver het metaal is, dat bij uitnemendheid de warmte geleidt, is de kans, dat tijdens het

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 18. 714. (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie 88. 479. (1914).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 110. 343. (1924).

3) Versl. Koninkl. Akad. Wetensch., Amsterdam. XXXIII. 853. (1923).

4) Versl. Koninkl. Akad. Wetensch., Amsterdam. VIII. 282. (1899—1900); Zeitschr. f. physik. Chemie 33. 57. (1900).

5) Negatieve katalysatoren voor deze omzetting zijn tot dusverre niet bekend geworden.

soldeeren de omzetting gedeeltelijk heeft plaats gehad, buitengewoon groot. De waarden voor de specifieke warmte van grauw tin gevonden, worden dan ook hierdoor onzeker. Maar ook daar, waar het de bepaling der specifieke warmte van het witte tin betreft, blijft men in het onzekere, daar niet werd nagegaan, of het witte tin, uit het grauwe bereid, door verwarming op 60° gedurende een uur, inderdaad quantitatief in de witte modificatie was overgegaan. Intusschen lijkt het ons zeer waarschijnlijk dat dit inderdaad het geval is geweest."

„Richten wij ons thans tot L a n g e's onderzoek, dan rijst ook daar de vraag, hoe is het gesteld met de physische en chemische zuiverheid der objecten? Zeker is, dat het grauwe tin, gezien de door L a n g e gevolgde bereidingswijze, tengevolge der aanraking met een oplossing van pinkzout, waarbij oxydatie optreedt, chemisch verontreinigd is geweest. Door de aanwezigheid van het aldus gevormde SnO_2 zal de specifieke warmte van het praeparaat stijgen. Maar verder ontbreekt ook hier weer elk criterium, dat het witte tin inderdaad quantitatief in grauw tin is omgezet. Ook de metingen van L a n g e kunnen dus betrekking hebben op mengsels van de beide modificaties, afgezien nog van de reeds genoemde verontreiniging door SnO_2 ."

Verder wijzen C o h e n en M o e s v e l d e r nog op, dat de conclusie, die L a n g e trekt uit het overeenstemmen zijner waarden van de specifieke warmte van wit tin bij verschillende temperaturen met waarden, gevonden door J a e g e r en D i e s s e l h o r s t¹⁾, n.l., dat zijn bepalingen juist, en die van B r o e n s t e d met een systematische fout behept zouden zijn, weinig waarde heeft, omdat beider materiaal, in staven gegoten tin, wellicht nog die modificatie bevat, die stabiel is boven het hogere overgangspunt, den rhombischen vorm.

In dit verband is het ook goed de verklaring van J a e g e r

1) Abh. der phys.-techn. Reichsanstalt 3. 266. (1900).

en Diesselhorst te lezen, waaruit blijkt, dat zij hun bepalingen aan tin zelf eenigszins wantrouwen.

Zie hiervoor pag. 73.

Cohen en Moesveld vervolgen: „Uit het voorafgaande blijkt, dat noch voor de praeparaten van Broensted, noch voor die van Lange de waarborg bestaat, dat zij physisch zuiver zijn geweest.

Aan de door hen gevonden, trouwens zeer uiteenlopende, waarden der specifieke warmten dier modificaties kan dus beteekenis niet worden gehecht; evenmin aan de thermodynamische berekeningen, op die cijfers gebaseerd."

Tot zoover Cohen en Moesveld. Er blijkt uit hun betoog voldoende duidelijk, dat er vele redenen zijn om de cijfers van Broensted en Lange te wantrouwen, al blijft het natuurlijk zeer goed mogelijk, dat een van beiden toevallig waarden heeft gevonden, die van de juiste niet ver verwijderd zijn.

Want, wat de snelheid van overgang van den eenen vorm in den anderen betreft, hiervan is weinig bekend buiten het feit, dat deze afhankelijk is van de voorgeschiedenis der stof.

Cohen en Moesveld lijkt het b.v. waarschijnlijk, dat grauw tin in wit quantitatief wordt omgezet door verhitting gedurende een uur op 60° . Bij het onderzoek, dat in de volgende bladzijden zal worden beschreven, is gebleken, dat die omzetting na uren verhitten op 100° soms nog niet quantitatief was.

Soms was het de groote moeilijkheid de laatste resten om te zetten, soms duurde het begin lang.

Wij hebben b.v. een pyknometer, gevuld met grauw tin, dagen lang bij een temperatuur van 5° — 7° boven het overgangspunt kunnen bewaren, zonder dat het specifiek gewicht merkbaar veranderde.

Zoo lang echter de physische zuiverheid niet door een criterium is vastgelegd, blijft de onzekerheid bestaan en zijn bepalingen met een dergelijk materiaal uitgevoerd, niet te vertrouwen.

Als gemiddelde voor de specifieke warmte van wit tin vond Broensted: 0,05382, van grauw tin vond hij: 0,04979 en 0,04962 met een nauwkeurigheid, die op 0,5% zeker niet te ongunstig geschat is, d. i. dus ongeveer twee eenheden in de vierde decimaal.

Het verschil van deze twee getallen is 0,00420, dus een getal dat 20 maal zoo groot is als de foutengrens. Dit wil dus zeggen, dat wanneer de verontreiniging met de andere modificatie beneden 5% is gebleven, de invloed hiervan op de specifieke warmten binnen de foutengrens ligt.

Bij ons onderzoek is gebleken, dat een dergelijke verontreiniging groot te noemen is, dat een omzetting betrekkelijk snel 95%-ig is, maar dat het juist de grootste moeite kost de laatste hoeveelheden om te zetten.

Daarentegen kleeft er aan een verontreiniging met een enkel procent der andere modificatie een ander bezwaar en wel dit, dat de mogelijkheid bestaat, dat deze modificatie, die toch gedurende het onderzoek metastabiel is, wanneer tenminste de onderzoektemperatuur goed gekozen is, zich stabiliseert. En het warmteeffect van een onderdeel van een gram tin, dat omzet, zal in den regel zoo groot zijn, dat daardoor wel de foutengrens van de specifieke-warmtebepaling overschreden wordt. In verband hiermede is op te merken, dat de temperaturen, waartusschen Broensted de specifieke warmten bepaalde, verkeerd gekozen zijn, daar 19° volgens onze onderzoekingen ver boven het overgangspunt ligt.

Lange's foutengrens is veel grooter. In de energie-meting geeft hij op een nauwkeurigheid van 0,3%. In de temperatuurmeting 1—1½%. Dus een maximale fout volgens Lange van 1½—2%. Hij vergeet echter, dat hij met een nadeelige „tarra" te doen heeft. De warmtecapaciteit van zijn geheele systeem is 5,47 calorie per graad (bij grauw tin bij 283,7° abs.), van het tin, dat hierin begrepen is, is dit 3,34 calorie per graad. Een maximale fout van 2% op het geheel wordt er dus een van 3% op het tin.

Voor het witte tin, dat specifiek zooveel zwaarder is, is

deze verhouding gunstiger. Als specifieke warmte van grauw tin bij $283,7^{\circ}$ abs. geeft L a n g e op 0,0516, voor wit tin 0,0528 (bij $286,8^{\circ}$ abs.). Men ziet, dat deze waarden verwisseld kunnen worden, zonder buiten de foutengrens te komen.

De hoogste temperatuur, waarbij L a n g e de specifieke warmte van grauw tin bepaalde, is $283,7^{\circ}$ abs., d. i. dus, gelijk wij later zullen zien, 2° tot 3° beneden het overgangspunt.

Het is nu zeer waarschijnlijk, dat plaatselijk het grauwe tin boven het overgangspunt verwarmd geweest is, althans er is geen enkele voorzorgsmaatregel beschreven, waardoor dit belet kan zijn.

En dit weer, in verband met een eventueele omzettingswarmte, maakt zijn proeven nog meer onbetrouwbaar.

Wij komen dus tot de conclusie, dat het gewenscht is de bepaling der specifieke warmten van wit en grauw tin te herhalen.

Hierbij zal dan bijzonder er op gelet moeten worden, dat het grauwe, zoowel als het witte tin, fysisch en chemisch zuiver is. Er zal een criterium gevonden moeten worden om de fysische zuiverheid te controleeren.

In Hoofdstuk I is dit criterium vastgelegd, in Hoofdstuk III worden de bepalingen der specifieke warmten beschreven.

HOOFDSTUK I.

HET MATERIAAL.

a. Chemische zuiverheid.

Het tin voor dit onderzoek gebruikt, is afkomstig van een schuitje Banka-tin.

Dit schuitje is door C o h e n meerdere malen in zijn publicaties genoemd.¹⁾ Banka-tin is over het algemeen zeer zuiver, en de samenstelling van schuitjes, in verschillende jaren door Banka geleverd, is zeer constant, gelijk tabel I doet zien²⁾.

TABEL I.

G. J. Mulder. v. d. P l a a t s. B a u c k e.

	(1881)	(1885)	(1908)
ijzer	0,019 %	0,015 %	0,018 %
lood	0,012	0,017	0,014
koper	0,006	0,005	0,010
kiesel	—	0,010	—
tin	99,96	99,94	99,96

De analyse van B a u c k e heeft betrekking op het schuitje tin, dat het materiaal voor ons onderzoek geleverd heeft. Hiervan werd ook een analyse uitgevoerd volgens de methode van M y l i u s³⁾, waarbij van 100 gram tin werd uitgegaan. De hierbij gevonden verontreinigingen zijn:

onoplosbaar gedeelte (kiesel, koolstof)	0,004 %
lood	0,028
koper	0,005
ijzer	0,011

Antimoon kon niet worden aangetoond.

Totale verontreiniging 0,048%.

Ofschoon deze analyse niet geheel met die van B a u c k e

1) O.a. Zeitschr. f. physik. Chemie 63. 625. (1908).

2) Abegg's Handbuch der anorg. Chemie III². (1909) blz. 545 e. v.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie 74. 407. (1912).

overeenstemt, blijkt uit beide toch voldoende, dat het tin zeer zuiver is.

Het schuitje tin was oppervlakkig door de tinpest aange-tast; met een mes kon men gemakkelijk stukjes ervan los werken. Deze stukjes waren korrelig, en mogelijk door vocht en oxyde verontreinigd.

Tot constant gewicht boven P_2O_5 gedroogd, verloren zij 0,006% aan gewicht.

Om te controleeren, of dit het totale vochtgehalte was, werden zij in een porceleinen schuitje in een lange, glazen buis in een gasoven verhit, terwijl men er kooldioxyde, tot constant gewicht, overleidde, dat door middel van zwavel-zuur gedroogd, en in een voorgeschakelde buis, gevuld met gereduceerde kopergaasrollen, van mogelijk aanwezige zuurstof bevrijd was.

Gewichtsverlies: 0,03 %.

Het totale vochtgehalte was dus: 0,036 %.

Het gehalte aan oxyde werd bepaald door dit met waterstof te reduceeren. Bij hooge temperatuur reduceert n.l. waterstof zoowel tinoxide als tinoxydul.

V a n d e r P l a a t s ¹⁾ geeft dit al aan. Dat deze reductie quantitatief geschiedt, hebben wij gecontroleerd, door een schuitje, waarin zich SnO_2 (pro analyse) bevond, dat boven P_2O_5 in vacuo gedroogd was, in een waterstofstroom te verhitten.

Deze waterstof was tevoren ter zuivering door waschfleschjes, gevuld met sublimaatoplossing, alkalische kaliumpermangaatoplossing en geconcentreerd zwavelzuur geleid. Daarna over meergenoemde kopergaasrollen, vervolgens door twee spiraalwaschfleschjes, met zwavelzuur gevuld.

Het resultaat der proef was:

gew. schuitje leeg: 16,5305 gr.

" " met SnO_2 : 20,8880 gr.

" " na 5 uur verhitten in H_2 -stroom: 19,9700 gr.

gew. schuitje na 8 uur verhitten in H_2 -stroom: 19,9618 gr.

" " " 10 " " " " 19,9614 gr.

1) Compt. rend. 100. 52. (1885).

Berekend gewicht van het tin 3,4323 gram, gevonden gewicht 3,4311 gram = 99,97 %.

Het witte oxyde was via het donkere oxydule gereduceerd.

Nadat hiermede was aangetoond, dat inderdaad SnO_2 quantitatief door waterstof kon worden gereduceerd, werd op deze manier het gehalte aan oxyde van ons tin, dat door de tinpest was aangetast, bepaald.

Hiervan werd een bepaling in duplo uitgevoerd:

1^o bepaling:

gew. schuitje: I 15,5462 gr., met tin: 35,2057 gr.

na het drogen in CO_2 -stroom: 35,1997 gr.

na reductie in waterstofstroom: 35,1895 gr.

Oxyde-gehalte: 0,24 %.

2^o bepaling:

gew. schuitje II: 10,0610 gr., met tin: 23,3687 gr.

na het drogen in CO_2 -stroom: 23,3637 gr.

na reductie in waterstofstroom: 23,3585 gr.

Oxyde-gehalte: 0,19 %.

Het tin was dus werkelijk eenigszins geoxydeerd.

Voor zoover bekend, oefent een oxyde-gehalte van 0,2 % op de specifieke warmte een invloed uit, die, zooals later zal blijken, ver binnen de proeffout van de bepaling van deze grootheid valt.

Het gebruik van dit tin voor de calorische bepalingen zou dus geoorloofd zijn.

Verreweg het grootste gedeelte van het schuitje was echter niet door de tinpest aangetast, dus evenmin geoxydeerd. Door dit gedeelte voor de genoemde bepalingen te gebruiken werd dus geheel voorkomen, dat de 0,2 % oxyde eenigen invloed op de specifieke warmte kon uitoefenen.

b. De omzetting tot grauw tin.

Sinds lang is bekend, dat de dichtheden van grauw en van wit tin zeer sterk verschillen. Uit verschillende opgaven, gecontroleerd door eigen bepalingen, (waarop onder d. teruggekomen wordt) blijkt, dat het specifiek gewicht van wit tin

bij kamertemperatuur ongeveer 7,28 is. Grauw tin heeft een veel lager specifiek gewicht. Hoewel de cijfers dienaangaande uiteenloopen, blijkt wel, dat dit ongeveer 5,8 is. Dit groote verschil ($\pm 20\%$ van het specifiek gewicht van wit tin), maakt, dat de dichtheid van het materiaal een zeer geschikt criterium vormt voor zijn physische zuiverheid.

Om ons een denkbeeld te vormen over den graad der physische zuiverheid van het tin, dat van ons, door tinpest aangetaste blok afkomstig was (zie bladz. 8), werd hiervan het specifiek gewicht bepaald bij de temperatuur, die tot dusver op grond van de onderzoekingen van Ernst Cohen als overgangstemperatuur werd aangenomen, (18°C.). Gevonden werd $d^{18}_4 = 7,203$. Ons praeparaat bestaat dus voor $\pm 95\%$ uit den witten vorm. Deze en alle volgende dichtheden zijn bepaald met pyknometers van ongeveer 30 cc inhoud, die voorzien waren van een lang slijpstuk. Toch namen zij, indien gevuld met water of toluol, in de balans zeer merkbaar in gewicht af. Om dit te voorkomen, zijn zij vóór elke weging in weegfleschjes met ingeslepen stop geplaatst. Op deze wijze was het gewichtsverlies nog geen milligram per uur.

De gebruikte balans was gevoelig tot op 0,1 milligram en was voorzien van een afleesspiegel. De gewichten waren geijkt volgens Kohlrausch.¹⁾ Als afsluitvloeistof diende toluol, tevoren boven P_2O_5 gedroogd en afgedistilleerd. De thermometer van den thermostaat, waarin de pyknometers gedompeld werden, was vergeleken met een instrument, waarvan de correctie bekend was uit een ijkingstabel der Physikalisch-Technische Reichsanstalt. De temperatuurschommelingen bedroegen, dank zij een grooten, met tetrachlooraethaan gevulden regulator, niet meer dan $0,02^\circ$. Alle gewichten werden op het luchtledig gereduceerd, waarbij zoowel de temperatuur der lucht als de barometerstand in rekening werd gebracht. In twee bepalingen werd voor de dichtheid der gebruikte toluol gevonden: $d^{18}_4 = 0,86126$.

1) Lehrbuch der prakt. Physik. 11. Aufl. Leipzig 1910, blz. 62.

Om het door tinpest aangetaste en ook het witte tin geheel in den grauwen vorm over te voeren, is het noodig deze praeparaten af te koelen.

Uit de onderzoeken van Ernst Cohen¹⁾ is gebleken, dat de omzettingssnelheid sterk toeneemt, indien het tin in aanraking wordt gebracht met een alcoholische pinkzout-oplossing. Het bezwaar van deze methode is, dat het tin hierbij oxydeert. Uit genoemde onderzoeken blijkt ook, dat de omzettingssnelheid een optimum bezit bij -48° . De, voor grootere om te zetten hoeveelheden tin, gemakkelijk bereikbare temperaturen zijn: 0° , $-33,5^{\circ}$ (vloeibare ammoniak), en -72° . (mengsel van kooldioxyde en alcohol).

Om uit te maken bij welke temperatuur de omzettingssnelheid het grootst is, hebben wij eenige oriënteerende proeven genomen.

Een hoeveelheid wit tin ($d^{18}/4 = 7,265$) werd in twee gedeelten gesplitst en hiermede vulde men twee pyknometers. Pyknometer No. 1 werd gedurende zes dagen in ijs gezet, pyknometer No. 2 in een vat volgens Dewar, dat gevuld was met vloeibare ammoniak. Beide pyknometers waren tevoren in een glazen buis ingesmolten. Na afloop bleek het specifiek gewicht van het tin in No. 1 gedaald tot 7,261, in No. 2 tot 5,920.

De omzettingssnelheid bij $-33,5^{\circ}$ is dus veel grooter dan die bij 0° . Dat de eerstgenoemde ook veel grooter is dan die bij -72° , blijkt uit een tweede proef.

Een mengsel van grauw en wit tin ($d^{18}/4 = 6,485$), op dezelfde manier als bij de eerste proef aan de lage temperatuur blootgesteld, bereikte in $10\frac{1}{2}$ uur in vloeibare ammoniak het specifiek gewicht 6,070, in denzelfden tijd in een mengsel van vast kooldioxyde en alcohol het specifiek gewicht 6,235.

Wij hebben in verband met deze resultaten steeds vloeibare ammoniak als afkoelmiddel gebruikt.

Hoe geconstateerd werd, dat het tin geheel in den grauwen vorm was omgezet en hoe uit dezen grauwen vorm de witte

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 35. 588. (1900).

werd teruggewonnen, zal behandeld worden onder de paragraphen c. en d.

c. **Physisch zuiver grauw tin.**

Ofschoon wij dus het specifiek gewicht als criterium voor de physische zuiverheid hadden gekozen, stuitten wij op de moeilijkheid, dat deze grootheid niet bekend was, en eerst vastgesteld diende te worden. Deze bepaling is langs drie wegen geschied:

1°. De van het blok losgewerkte stukjes werden in een glazen buis ingesmolten. Deze plaatste men in vloeibare ammoniak. Op grond van het feit, dat dit tin spontaan in de grauwe modificatie was overgegaan, kon verwacht worden, dat het een groote neiging bezat, zich snel in grauw om te zetten. Na twee dagen was het specifiek gewicht dan ook gedaald tot $d^{18}/_4 = 5,764$.

Het tin werd na de bepaling weer ingesmolten en wederom op $-33,5^\circ$ gehouden. Het bleek toen, dat het specifiek gewicht na vijf dagen niet veranderd was.

2°. Met behulp van een nieuwe, stalen vijl verwijderde men een hoeveelheid nog niet aangetast tin van het blok. Met een magneet werden de enkele stukjes staal van de vijl er uit verwijderd. Dit tinpraeparaat werd ook ingesmolten, waarna men de verandering van het specifiek gewicht volgde door pyknometerbepalingen. In Tabel II zijn de resultaten vermeld.

TABEL II.

Tijd der bepaling.	Spec. gew. bepaald met pyknometer U.	Spec. gew. bepaald met pyknometer Y.
Voor de omzetting	$d^{13}/_4 = 7,287$	$d^{13}/_4 = 7,385$
na 14 dagen	$d^{18}/_4 = 5,780$	$d^{18}/_4 = 5,782$
na 28 dagen	$= 5,777$	$= 5,777$
na 28 dagen, maar van het uitgezeefde gedeelte	$= 5,771$	$= 5,772$
na 46 dagen	$= 5,768$	$= 5,766$
na 96 dagen	$= 5,765$	$= 5,764$
na 126 dagen	$d^{13}/_4 = 5,764$	$d^{13}/_4 = 5,765$

Deze laatste bepalingen zijn, in tegenstelling met de andere bij 13° uitgevoerd. Een verschil tusschen het specifiek gewicht van tin bij 18° en dat bij 13° is met behulp van deze pyknometrische methode (nauwkeurigheid 2—3 eenheden in de derde decimaal) niet te constateeren, gelijk een afzonderlijke proef bewees.

Deze laatste bepalingen toonden dus aan, dat het specifiek gewicht, nadat het materiaal een maand in vloeibare ammoniak had gestaan, niet meer veranderd was, d. w. z. de waarschijnlijkheid, dat het tin quantitatief in den grauwen vorm was omgezet, was zeer groot. De metingen, waaruit deze laatste bepalingen berekend zijn, volgen hier:

spec. gewicht van de toluol $d^{13}_4 = 0,86575$,

volume van pyknometer U bij 13° = 31,0616 cc

" " " Y " " = 26,1857 cc

spec. gewicht van water $d^{13}_4 = 0,999404$

gew. van pyknometer U met tin: 85,8846 gr.

" " " U leeg : 26,5656 gr.

" " " U met tin en toluol in weegfl. 2:
169,3352 gr.

" " " U met tin in weegfl. 2: 149,3770 gr.

" " het tin gereduceerd op luchtledig: 59,3229 gr.

" " de toluol " " " : 17,9810 gr.

spec. gewicht van het tin $d^{13}_4 = 5,764$

gew. van pyknometer Y met tin: 73,6552 gr.

" " " Y leeg : 25,9693 gr.

" " " Y met tin en toluol in weegfl. 1:
150,2457 gr.

" " " Y met tin in weegfl. 1: 134,7567 gr.

" " het tin gereduceerd op luchtledig: 47,6891 gr.

" " de toluol " " " : 15,5084 gr.

spec. gewicht van het tin $d^{13}_4 = 5,765$.

Gemiddelde der twee bepalingen: 5,764.

3°. Een hoeveelheid tin, welke nog niet door de tinpest was aangetast, werd in de pyknometers V en 4 gebracht; daarna vulde men deze met toluol aan. Nu werden de pyk-

nometers in buizen ingesmolten en in vloeibare ammoniak geplaatst.

Ook bij deze proef werd de verandering van het specifiek gewicht geregeld gevolgd. Het was nu, in tegenstelling met de vorige proef, niet noodig den pyknometer telkens opnieuw met het tin te vullen, daar de omzetting zich in den pyknometer voltrok.

Doordien het materiaal zich voortdurend onder toluol bevond, was oxydatie bij deze proef geheel uitgesloten.

De resultaten zijn vereenigd in Tabel III.

TABEL III.

Tijd der bepaling.	Spec. gew. bepaald met pyknometer V.	Spec. gew. bepaald met pyknometer 4.
17 dagen na het inzetten	$d^{18}/_4 = 5,804$	$d^{18}/_4 = 5,798$
3½ maand " " "	$= 5,765$	$= 5,767$
4½ " " " "	$d^{13}/_4 = 5,764$	$d^{13}/_4 = 5,766$
Gemiddelde der twee bepalingen: 5,765.		

In al deze drie proeven is dus als spec. gewicht voor grauw tin de waarde $5,765 \pm 0,001$ gevonden. Het is van groot belang, dat het spec. gewicht van onze praeparaten, *langs pyknometrischen weg* vastgelegd, op *geheel onafhankelijke wijze* kan worden gecontroleerd, n.l. door uitmeting van röntgenogrammen. Daarbij is de aanwezigheid van wit tin niet storend, zoodat, indien op de resultaten, die de röntgenopneming ons levert, mag worden vertrouwd, wij in deze methode een veel betrouwbaarder criterium bezitten, dan in de pyknometrische.

D r. N. H. K o l k m e i j e r is zoo welwillend geweest, in samenwerking met chem. doct's. J. A. v. d. H o e v e, de dichtheid van onze bovengenoemde praeparaten röntgenografisch vast te stellen. Als resultaat werd gevonden: 5,76(4), een bedrag waarmee onze pyknometrische bepalingen goed overeenstemmen.

Naar Dr. Kolkmeijer mededeelde, zijn er echter nog eenige kleine onvolkomenheden in zijn werkwijze, zoodat het getal 5,76(4) nog niet als de definitieve uitkomst beschouwd moet worden.

In elk geval kunnen wij echter met groote waarschijnlijkheid besluiten, dat *de waarde voor het spec. gewicht van fysisch en chemisch zuiver grauw tin* $d^{13}/_4 = 5,765$ is.

d. Fysisch zuiver wit tin.

Uit de nauwkeurige bepalingen van Jaeger en Dieselhorst¹⁾ en van Cohen en Olie²⁾ blijkt, dat tevoren gesmolten tin bij 18° als spec. gewicht de waarde $d^{18}/_4 = 7,285$ heeft. Deze waarde is voor drie verschillende praeparaten tin bij dit onderzoek bevestigd.

1°. Tin „Kahlbaum". Van dit chemisch zuivere tin³⁾, dat in staafjes van ± 130 gram geleverd wordt, hebben wij een gedeelte zorgvuldig afgevijld en ijzerdeeltjes met een magneet verwijderd. Het vijlsel, als op pag. 10 beschreven, onderzocht, bleek de dichtheid $d^{13}/_4 = 7,284$ en $7,285$ te hebben. (2 bepalingen).

2°. Banka-tin. Een willekeurig stuk Banka-tin uit den handel, op dezelfde manier behandeld, bleek als spec. gewicht te hebben: $d^{18}/_4 = 7,285$ en $7,285$.

3°. Het tin van het voor dit onderzoek gebruikte schuitje, eveneens op dezelfde manier behandeld, leverde als resultaat: $d^{13}/_4 = 7,287$ en $7,285$. Er was zorg gedragen, dat dit materiaal niet door reeds door de tinpest aangetaste stukjes verontreinigd was.

Uit deze bepalingen volgt, dat van chemisch zuiver tin, zonder bijzondere voorzorgen uit den gesmolten toestand verkregen, $d^{13}/_4 = 7,285 \pm 0,001$ is.

1) Abh. der phys.-techn. Reichsanstalt 3. 266. (1900).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 71. 385. (1910).

3) Zie: Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chemie 74. 407. (1912).

Het is ons *niet* mogen gelukken, grauw tin door verhitten weer op dit spec. gewicht terug te brengen, zooals uit onderstaande proeven blijkt.

Een hoeveelheid grauw tin werd in twee pyknometers gebracht; bij 18° bleek het spec. gewicht in twee bepalingen, 5,777 en 5,777 te zijn.

Deze pyknometers werden gedurende een nacht in een thermostaat van 30° gehouden.

Resultaat: $d_{18}^{18}/_4 = 7,241$ en 7,242

na 36 uur bij 30°: $d_{18}^{18}/_4 = 7,244$ en 7,246,

na 50 uur bij 30°: $d_{18}^{18}/_4 = 7,246$ en 7,248,

na 72 uur bij 30°: $d_{18}^{18}/_4 = 7,246$ en 7,247,

Daar het blijkbaar bij deze temperatuur zeer lang zou duren, eer quantitative omzetting in wit tin mocht worden verwacht, hebben wij de proeven verder zóó geleid, dat de omzetting bij 100° kon verlopen.

Daartoe hielden wij de pyknometers in een droogstoof. Na verwijdering der stoppen van de pyknometers, plaatsten wij in de lange halzen der fleschjes met behulp van een gummi-slangverbinding, lange glazen buizen, die boven de droogstoof uitstaken. Daardoor vermijdt men verdamping van de toluol en tevens uitstrooming in de droogstof en eventueele ontvlaming. Gezorgd was, dat het tin geheel onder toluol stond, zoodat oxydatie niet kon optreden.

Na 17 uur verhitten op 100° werd gevonden:

$d_{18}^{18}/_4 = 7,253$ en 7,254; na nogmaals een nacht bij 100°:

$d_{18}^{18}/_4 = 7,265$ en 7,265. Deze laatste waarden veranderden niet meer, nadat de pyknometers wederom gedurende een nacht op 100° waren geweest.

Het tin werd daarna uit de pyknometers genomen en deze met water opnieuw uitgewogen. Het volume van de pyknometers bleek niet veranderd.

Voor de proef volume van U: 31,0615 cc;

na de proef volume van U: 31,0614 cc.

Voor de proef volume van Y: 26,1857 cc;

na de proef volume van Y: 26,1854 cc.

Tenslotte brachten wij het witte tin weer in de pyknometers, waarbij bleek, dat het spec. gewicht onveranderd gebleven was.

De pyknometers, genoemd in de derde proef voor de vaststelling van het spec. gewicht van grauw tin, (zie pag. 13) zijn op dezelfde wijze als hierboven beschreven op 100° verhit, daarna weer bij 18° onderzocht.

Het spec. gewicht in pyknometer V. werd na tweemaal 24 uur verhitten bepaald op 7,266, in 4. op 7,268, waarden, die teruggevonden werden na nog een nacht verhitten op 100° . Ook in deze proef vertoonden de pyknometers geen thermische nawerking.

Ofschoon dus gevonden was, dat tevoren gesmolten tin, in alle in de literatuur voorhanden onderzoekingen, benevens in de door ons zelf bepaalde drie gevallen, een spec. gewicht heeft van 7,285, is het ons niet gelukt, door verhitting van grauw tin, deze modificatie op genoemde dichtheid terug te brengen.

Het zou nu mogelijk zijn, dat tevoren gesmolten tin, doordat het nog de rhombische modificatie bevatte, een spec. gewicht vertoonde, hooger dan dat van den zuiveren tetragonalen vorm. Dit wordt door het overeenstemmen van al de gevonden waarden reeds direct onwaarschijnlijk gemaakt; bovendien blijkt uit de onderzoekingen van T r e c h m a n n¹⁾, waartegen overigens een ernstige bedenking is in te brengen, dat het spec. gewicht van rhombisch tin kleiner is dan dat van tetragonaal. Dit wordt ook bevestigd door de proeven van S m i t s en de L e e u w.²⁾

Dat ons tin, door het bevatten van oxyde schijnbaar een te laag spec. gewicht aan zou wijzen, wordt weerlegd door de tweede beschreven proef, waarbij eerst de omzetting tot grauw tin, en daarna die tot wit tin geheel onder afsluiting van de lucht onder toluol verloopt. Oxydatie is daar dus uitgesloten.

1) Journ. min. Soc. 3. 186. (1880).

2) Versl. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam XXI. 661. (1912).

Doordat het tin voor deze proef geen, reeds van tevoren gedeeltelijk omgezette stukjes bevatte, en het in den grauwen vorm de juiste dichtheid bezat, is ook uitgesloten, dat, doordat de toluol mogelijk aanwezige poriën niet geheel opvulde, een schijnbaar te laag spec. gewicht bepaald werd.

De eenige verklaring, die dus overblijft, is, dat er bij de terugvorming van het witte tin een buitengemeen groote vertraging optreedt, waardoor, ondanks langdurige verhitting, toch nog een klein deel in den grauwen vorm achterblijft.

Hoewel deze verklaring menigeen wellicht bevreemden zal, zijn er bij dit onderzoek verschillende feiten aan den dag gekomen, welke er ook op wijzen, dat een dergelijke vertraging een betrekkelijk veel voorkomend verschijnsel is.

Evenals van het grauwe tinpraeparaat, heeft Dr. Kolkmeijer van het witte tin een röntgenogram gemaakt. Het is hem echter niet gelukt uit de verkregen foto de dichtheid van wit tin te berekenen.

Wel is Dr. Kolkmeijer zoo vriendelijk geweest deze dichtheid te berekenen uit de bepalingen van v. Arkel¹⁾. De gevonden waarde is 7,31⁵. Hierbij is gebruik gemaakt van de door Miller²⁾ gevonden verhouding der assen, n.l. 1 : 1 : 0,3857.

De dichtheid van wit tin, berekend uit de bepalingen van Mark en Polanyi³⁾ is volgens Dr. Kolkmeijer: 7,29. De voor deze berekening noodige assenverhouding is eveneens bepaald door Mark en Polanyi, en bedraagt 1 : 1 : 0,38135.

Binnen de fout der proef stemt de waarde volgens deze laatste onderzoekers dus overeen met de door ons gevonden waarde voor tevoren gesmolten tin, n.l. 7,285. Deze dichtheid is dus op dit oogenblik wel als de meest waarschijnlijke aan te nemen.

1) Versl. Koninkl. Akad. Wetensch., Amsterdam, XXXII. 197. (1923).

2) Ann. d. Physik u. Chemie 58. 660. (1843).

3) Zeitschr. f. Physik 18. 75. (1923).

Het ligt in de bedoeling van Dr. K o l k m e i j e r de assenverhouding opnieuw te bepalen, om zoo tot de juiste dichtheid van het witte (tetragonale) tin te geraken.

e. Het voor de calorische proeven gebruikte tin.

Dit tin is verkregen, door het schuitje op de reeds genoemde manier te vijlen en te ontijzeren. (pag. 12). De omzetting geschiedde in glazen buizen, die 20 tot 25 cM. lang waren en een doorsnede hadden van 5 tot 6 cM. Werd het tin direct hierin gestort, dan sprongen de buizen bij afkoeling weldra door de groote volumevermeerdering gedurende de omzetting, ofwel het tin werd tengevolge dier omzetting zoo vast in de buizen geperst, dat het ondoenlijk was het hieruit te krijgen, zonder de buis stuk te slaan.

Daarom was in de buis een huls van kopergaas geplaatst, die een doorsnede had, welke ongeveer één cM. kleiner was dan die buis. Door een enkel koperdraadje werd deze huls bij elkaar gehouden, en indien het tin gedurende de omzetting een grooter volume ging innemen, vond het dan voldoende ruimte.

In het geheel is op deze wijze 2,5 K.G. tin in dergelijke buizen, in vaten volgens D e w a r, gevuld met vloeibare ammoniak, aan lage temperatuur blootgesteld.

Na vijf maanden was het spec. gewicht gedaald tot $d^{13/4} = 5,788$ resp. 5,791, in twee bepalingen gevonden.

Daar er nog betrekkelijk grove stukken in het materiaal aanwezig waren, werden deze uitgezeefd, waardoor het spec. gewicht tot $d^{13/4} = 5,780$, resp. 5,781 daalde. Dit tin is gebruikt voor de spec. warmtebepalingen tusschen 13° en 18° . Gelijk later blijken zal, hebben wij deze bepalingen niet als definitieve bepalingen beschouwd. In verband daarmee was het niet noodig te trachten een praeparaat te bereiden, dat het spec. gewicht 5,765 had. Deze bepalingen bestaan uit twee series. Voor de tweede serie is gedeeltelijk gebruik gemaakt van tin, dat ook voor de eerste heeft dienst gedaan. Daar wij bij de calorische bepalingen decaline als vloeistof in

den calorimeter gebruikten, was dit tin dus met decaline bevochtigd. Om het hiervan te bevrijden, werd de decaline eerst met de waterstraalluchtpomp scherp afgezogen, daarna met een kouden luchtstroom verdampt en tenslotte verwijderde men de laatste resten decaline, door het tin eenige dagen in vacuo te laten staan en telkens opnieuw den exsiccator, waarin het zich bevond, leeg te pompen.

Spec. gewicht-, zoowel als een oxydebepaling bewezen later, dat het tin door deze behandeling niet veranderd was.

Wij beproefden nu het grauwe tin, welks dichtheid $d^{13/4} = 5,780$ bedroeg, verder om te zetten. Hiertoe werd het nog een maand afgekoeld, terwijl men tusschentijds telkens de grovere deeltjes uitzeefde en deze in een achaten mortier fijn wreef. Het spec. gewicht daalde hierdoor tot 5,766 en 5,768, in een bepaling in duplo gevonden. De oxyde bepaling na afloop der eerste reeks spec. warmtebepalingen, waarbij geen voorafgaande droging van het tin in een kooldioxyde-stroom plaats vond, leverde onderstaande resultaten op:

1^o bepaling:

gewicht van het schuitje leeg: 10,0610 gr.

" " " " met tin: 18,9350 gr.

" " " " " " na verhitten: 18,9318 gr.

2^o bepaling:

gewicht van het schuitje leeg: 10,0610 gr.

" " " " met tin: 20,9444 gr.

" " " " " " na verhitten: 20,9410 gr.

Schrijven wij dit geheele wichtsverlies aan reductie van tinoxide toe, dan blijkt dat het tin met 0,17 % resp. met 0,15 % SnO_2 verontreinigd was.

Het witte tin, voor de spec. warmtebepaling gebruikt, is uit grauw ($d^{13/4} = 5,789$) bereid, door verhitting in een rond-bodemkolf met tweemaal doorboorde kurk, waardoor een glazen toe- en afvoerbuiss gestoken waren. Door de kolf werd CO_2 geleid, dat door een gloeiende koperspiraals van zuurstof

bevrijd was. De kolf stond in een luchtbad, dat op 110° — 120° werd gehouden. Na zes uur verhitten bedroeg bij 18° het spec. gewicht 7,253, na twaalf uur 7,259, na twintig uur 7,265. Een hooger spec. gewicht kon niet worden bereikt, gelijk bleek bij verwarming van een kleine hoeveelheid van dit tin gedurende zeven uur op 110° — 120° . Dit sluit het gevaar voor verdere omzetting gedurende de proef vrijwel geheel uit.

Evenals met het grauwe tin (pag. 65), zijn ook met het witte tin twee series van bepalingen uitgevoerd, waarbij in de tweede reeks een gedeelte van het materiaal, in de eerste gebruikt, dienst deed. Nadat het witte tin voor de eerste reeks gebruikt was, werd de aanhangende decaline op de vroeger (pag 20) beschreven wijze verwijderd.

Het oxyde-gehalte van dit materiaal bleek, na de proef bepaald, hooger dan dat van het grauwe tin.

1^o bepaling:

gewicht van het schuitje leeg: 10,0610 gr.

" " " " met tin: 21,3097 gr.

" " " " " " na verhitten: 21,3011 gr.

2^o bepaling:

gewicht van het schuitje leeg: 10,0612 gr.

" " " " met tin: 18,1013 gr.

" " " " " " na verhitten: 18,0963 gr.

Oxyde-gehalte 0,32 %, resp. 0,30 %.

Voor deze verontreiniging met oxyde is bij de resultaten der spec. warmtebepalingen geen correctie aangebracht, daar de invloed ervan binnen de proeffout valt. Bovendien zullen de invloeden van een eventueel restant grauwe tin en van het oxyde elkaar gedeeltelijk opheffen, zoodat met zekerheid te zeggen valt, dat de foutengrens bij de spec. warmtebepaling van het witte tin, n.l. $\frac{1}{2}$ % aan beide zijden, niet overschreden wordt als gevolg van de verontreinigingen van het materiaal, en dat wij dus mogen zeggen, met fysisch en chemisch zuiver wit tin te hebben gewerkt.

Daar de verontreiniging met oxyde van het grauwe tin veel kleiner gebleken is, en bovendien het spec. gewicht van deze modificatie juist is gevonden, is hiervoor met des te grooter nauwkeurigheid bewezen, dat ook deze, zooals gebruikt voor de spec. warmtebepaling, als physisch en chemisch zuiver mag worden beschouwd.

HOOFDSTUK II.

HET OVERGANGSPUNT GRAUW TIN $\rightleftharpoons$ WIT TIN.

a. Oudere bepalingen.

Bij het eerst gepubliceerde onderzoek van E r n s t C o h e n in samenwerking met v a n E y k, ¹⁾ stelden zij vast, dat de overgang van wit tin in grauw een enantiotrope omzetting is. Een dilatometer van twee cc inhoud, gevuld met een mengsel van grauw en wit tin, vertoonde bij 10° een stijging van het niveau van 0,9 mM. in 13 uur, bij 15° en 17° in 11, resp. 23 uur, geen verandering en bij 20° in 24.5 uur een daling van het niveau van 2 mM.

Hieruit concludeerden zij, mede in verband met metingen met een overgangselement, dat het overgangspunt bij ongeveer 20° ligt.

Afgezien van het feit, dat de dilatometer zeer klein was (door gebrek aan grauw tin), is deze conclusie gevaarlijk, daar, al is de reactiesnelheid bij 20° veel kleiner dan bij 10° in den omgekeerden zin, niets bekend was over de de reactiesnelheid beheerschende, actieve massa van den grauwen en den witten vorm.

Later publiceerde C o h e n dan ook een nauwkeuriger onderzoek ²⁾ met een grooteren dilatometer, die 50 gr. grauw en 50 gr. wit tin bevatte. Als vulvloeistof diende een 10 % alcoholische pinkzoutoplossing. Bij 19,9° bleek de daling van het niveau in 120 uur 12 mM., bij 18° in 120 uur 4 mM., in 600 uur 25 mM. Een tweede dilatometer, gevuld met 300 gr. grauw tin vertoonde een daling in 456 uur bij 18° van 5,5 mM. Dit is zeer weinig en C o h e n concludeert dan ook, dat het

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 30. 601. (1899).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 63. 624. (1908).

overgangspunt in de onmiddellijke nabijheid van 18° moet liggen.

In den lateren tijd zijn onze opvattingen omtrent dergelijke omzettingen zeer veel verruimd. Leerrijk is b.v. het geval van het ammoniumnitraat. Uit een onderzoek van Ernst Cohen en Kooy¹⁾, is n.l. gebleken, dat de bepaling door Bridgman²⁾ verricht, van de volumeverandering, die één gram dezer stof ondergaat, indien zij zich van de modificatie III in de modificatie IV omzet, onjuist is. Dit moet toegeschreven worden aan het feit, dat de door Bridgman bestudeerde omzetting, aan een sterke vertraging onderhevig geweest is. De waarde, door Bridgman gevonden, is dan ook $\pm 9\%$ te klein.

Dit voorbeeld alléén legt ons den plicht op, zeer voorzichtig te zijn in het trekken van conclusies uit bepalingen, die betrekking hebben op allotrope omzettingen, en de eenige gevolgtrekking, die wij mogen putten uit de dilatometrische bepalingen van Cohen, zou nu luiden: het overgangspunt ligt zoowel beneden $19,9^{\circ}$, als beneden 18° . Want, hoewel de omzetting van de 300 gr. grauwtin slechts zéér langzaam verloopt, waren er wellicht niet voldoende witte kernen aanwezig om de reactie in gang te brengen.

b. Eigen onderzoekingen met den dilatometer.

Het leek dus gewenscht deze onderzoekingen te herhalen.

Een dilatometer werd gevuld met 230 gr. grauwtin en 40 gr. wit tin en bij verschillende temperaturen bestudeerd. Als vultvloeistof gebruikten wij decaline, die zich door het bezitten van een hoog kookpunt (192°) daartoe goed leent.

De verkregen resultaten zijn vereenigd in Tabel IV.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 109. 81. (1924); Versl. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam XXXII. 943. (1923).

2) Proc. Americ. Acad. of Arts and Sciences 51. 518. (1916).

TABEL IV.

Datum.	Tijd.	Temperatuur.	Stand (in mM.).
25/2 '26	10.30 v.m.	18,05°	390,6
"	12.00 v.m.	18,05°	389,5
"	4.10 n.m.	18,05°	384,0
26/2 '26	9.45 v.m.	18,05°	361,8
"	7.50 n.m.	18,05°	353,3
27/2 '26	10.00 v.m.	18,05°	338,6
1/3 '26	3.00 n.m.	18,05°	287,9
2/3 '26	10.30 v.m.	18,06°	270,0
"	9.30 n.m.	18,04°	259,6
3/3 '26	9.20 v.m.	18,04°	149,3
3/3 '26	11.50 v.m.	16,81°	217,1
"	3.40 n.m.	16,81°	216,6
"	9.40 n.m.	16,81°	215,2
4/3 '26	9.40 v.m.	16,81°	211,8
4/3 '26	11.50 v.m.	16,43°	198,9
"	4.50 n.m.	16,41°	198,0
5/3 '26	9.30 v.m.	16,41°	195,8
5/3 '26	2.00 n.m.	15,33°	167,8
8/3 '26	10.20 v.m.	15,32°	165,8
9/3 '26	10.00 v.m.	14,42°	140,9
"	6.00 n.m.	14,40°	140,7
10/3 '26	10.00 v.m.	14,40°	140,4
11/3 '26	5.00 n.m.	14,40°	140,4
12/3 '26	10.00 v.m.	14,40°	140,1
13/3 '26	————	14,40°	139,9
15/3 '26	————	14,40°	139,3
15/3 '26	12.00 v.m.	14,40°	283,8
19/3 '26	10.00 v.m.	14,40°	283,7
23/3 '26	10.00 v.m.	14,30°	282,6
24/3 '26	10.00 v.m.	14,30°	282,0
25/3 '26	10.00 v.m.	14,30°	282,0
29/3 '26	4.00 n.m.	14,30°	281,6
13/4 '26	————	14,50°	277,9

Wij zien dus, dat de omzetting in dezen dilatometer bij 18° zeer snel verloopt, bij lager temperatuur steeds langzamer, totdat, bij $14,3^{\circ}$ de snelheid zóó gering geworden is, dat een maand noodig is, om met zekerheid een omzetting te kunnen constateeren.

Daar het niet mogelijk was met behulp van water uit de waterleiding een lagere constante temperatuur te verkrijgen, werd een andere methode gekozen. De stand van den dilatometer in een thermostaat van $14,50^{\circ}$ werd afgelezen, (277,0); daarna plaatste men den dilatometer in een roodkoperen bak van 8 L. inhoud, waarin voortdurend een flinke straal leidingwater stroomde. Het overvloedige water liep over den rand weg.

De temperatuur van het water bleek te schommelen tusschen $11,7^{\circ}$ en $12,5^{\circ}$. Van $13/4$ '26 tot $3/5$ '26, dus twintig dagen, bleef de dilatometer hierin staan en werd daarna weer in den thermostaat van $14,50^{\circ}$ geplaatst. De stand was nu 301,1; dus er had een stijging van het niveau van 24 mM. plaats gevonden.

Het scheen dus, alsof dit tin een tamelijk groote reactiesnelheid (wit $\rightarrow$ grauw) bezat. Dit werd bevestigd door den dilatometer in een thermostaat van 0° te plaatsen. De gang was hierin zelfs direct zichtbaar. De metingen zijn opgenomen in tabel V.

TABEL V.

Datum.	Tijd.	Temperatuur.	Stand (in mM.).
3/5 '26	11.30 v.m.	0°	405,7
"	11.35 v.m.	0°	411,7
"	11.46 v.m.	0°	422,8
"	12.10 n.m.	0°	449,0
"	1.00 n.m.	0°	495,3
"	2.00 n.m.	0°	450,0
"	2.40 n.m.	0°	474,0
"	3.00 n.m.	0°	484,6
"	3.10 n.m.	0°	491,1

Vreemd is, dat de snelheid gedurende de proef, zooals uit de cijfers blijkt, afneemt. Blijkbaar was er een klein gedeelte zeer „*reaktionsfähig*” wit tin aanwezig, dat snel omzette.

Brengt men de snelheden als functie van de temperatuur in teekening, dan blijkt, dat er een kromme ontstaat, welke den indruk maakt asymptotisch naar de temperatuur-as te verlopen. Met zekerheid kan dus hieruit niet het overgangspunt worden bepaald.

Wel volgt met zekerheid uit het medegedeelde, *dat het overgangspunt beneden $14,3^{\circ}$ ligt.*

Zóó, uit de bepalingen, waarbij het grauwe tin gevormd werd, *dat het boven $11,7^{\circ}$ ligt.* Om de grenzen nog nauwkeuriger vast te stellen, zijn pogingen aangewend om een zeer reactief tinpraeparaat te verkrijgen, door eenige malen ons materiaal de omzetting grauw $\rightleftharpoons$ wit te doen doorloopen. Daarbij werd het in een achaten mortier fijn gewreven en telkens uitgezeefd. Tenslotte verkregen wij een praeparaat, dat op het oog, na een uur in vloeibare ammoniak reeds van wit in grauw was omgezet.

Een groote dilatometer werd hiermede gevuld. (± 300 gr. 50 % grauw). Noch bij $13,7^{\circ}$, noch bij 13° , noch bij 12° , vertoonde deze dilatometer, steeds gedurende 14 dagen waargenomen, eenigen gang.

Bij 18° zelfs kon een verandering niet worden geconstateerd binnen tweemaal 24 uur; eerst bij 25° vertoonde zich een omzetting. Het tin, waarvan verwacht kon worden, dat het zich veel vlugger zou omzetten, dan dat in dilatometer I, bleek veel trager te zijn.

Wij zien dus ook hier weer, hoe weinig de, deze omzetting beheerschende factoren, bekend zijn. Dat het tin in den eersten dilatometer zoo snel omzette, is blijkbaar zuiver toevallig geweest.

Later namen wij het tin uit den eersten dilatometer, en vulden er een nieuwen mede.

Het doel hiervan was den invloed van een eventueele werking van het glas van den dilatometer weg te nemen. Boven-

dien was het wellicht mogelijk de temperaturen, bij welke nog eenige omzetting met zekerheid merkbaar is, dichter bij elkaar te brengen. Er was n.l. de beschikking gekregen over een thermostaat, welke gemakkelijk tot 10° beneden de kamertemperatuur kon worden geregeld. Bij dezen dilatometer werd ook weer decaline als vulvloeistof gebruikt.

Vatten wij deze dilatometerwaarnemingen samen, dan ontstaat het volgende overzicht:

bij $13,7^{\circ}$ geen verandering waarneembaar gedurende elf dagen;

bij 13° eveneens niet gedurende veertien dagen;

bij 12° een stijging van twee mM. in tien dagen;

bij $10,8^{\circ}$ een stijging van 4 mM. in veertien dagen;

bij 9° een stijging van 19 mM. in vijf dagen.

Het is dus niet mogelijk gebleken de temperatuurgrenzen nader tot elkaar te brengen; wel zijn door deze laatste bepalingen, die met den eersten dilatometer bevestigd.

Het resultaat van het dilatometrisch onderzoek is tenslotte dit:

Het overgangspunt der omzetting grauw tin $\rightleftharpoons$ wit tin ligt tusschen 12° en $14,3^{\circ}$ graden, waarschijnlijk zeer nabij 13° .

In verband met deze conclusie mogen wij besluiten, dat in ons land, waar de gemiddelde jaartemperatuur 10° bedraagt, alle tin, dat zich in niet boven die temperatuur (12° — 14°) verwarmde localiteiten bevindt, in metastabielen toestand verkeert. Voor Europa en Noord-Amerika, met gemiddeld lagere jaartemperatuur is dit a fortiori het geval.

c. Bepaling met overgangselementen.

Er werd getracht de overgangstemperatuur ook langs electrischen weg, met behulp van een overgangselement der zesde soort ¹⁾, te bepalen. Als electrolyt deed hierbij een op-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 30. 623. (1899); Ernst Cohen, Physico-chemical Metamorphosis and some Problems in Piezochemistry. New-York 1926, pag. 152.

lossing van SnCl_2 in formamide dienst. Wij onthouden ons ervan de langs dezen weg verkregen resultaten mede te deelen, daar zij onbevredigend waren. Wij stuitten o.a. op hetzelfde verschijnsel, dat reeds door Broensted¹⁾ werd waargenomen, n.l. dat het teeken van den temperatuurcoëfficiënt der E. M. K. onzer elementen tegengesteld was aan dat, hetwelk door de theorie wordt geëischt.

Een afzonderlijk onderzoek zal hier noodig zijn.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 88. 479. (1914).

HOOFDSTUK III.

DE CALORIMETRISCHE BEPALINGEN.

a. De electriche, adiabatische calorimeter van Ernst Cohen en Moesveld. Beschrijving van dit toestel.

Wij hebben in Hoofdstuk I beschreven, op welke wijze een hoeveelheid grauw en wit tin is bereid en hoe de chemische en physische zuiverheid daarvan werden gecontroleerd. Het komt er nu op aan, voor de bepaling der spec. warmte der beide modificaties, een methode te gebruiken, die een voldoende nauwkeurigheid waarborgt.

De specifieke warmten der metalen zijn zeer klein, een geringe fout in de bepaling, oefent een grooten invloed uit op de uitkomst. Daarbij moet er voor gezorgd worden, dat het grauwe tin gedurende de proef *niet* boven zijn overgangspunt (13°) wordt verwarmd. Gebruikt men, zooals in ons onderzoek is geschied, een adiabatischen, electriche calorimeter, waarbij het metaal zich in een vloeistof bevindt, die er niet mede reageert, dan is aan alle te stellen eischen voldaan. Als vloeistof werd decaline gebruikt. Het nadeel is echter, dat nu aan het tin slechts een klein gedeelte van de toegevoerde warmte ten goede komt.

Ernst Cohen en Moesveld ¹⁾ hebben een calorimeter geconstrueerd, waarmede zeer nauwkeurige bepalingen kunnen worden uitgevoerd. Het is een electriche, adiabatische calorimeter, berustend op deze twee principes: Er wordt een bepaalde, nauwkeurig gemeten, energie electriche

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 95. 305. (1920); Id. 100. 151 (1922); Id. 112. 135. (1924).

aan de te onderzoeken stof toegevoerd en de temperatuurstijging tengevolge hiervan bepaald. Daarbij wordt zorg gedragen dat, door regeling van de temperatuur van de „omgeving” van den calorimeter, waarin het te onderzoeken materiaal geborgen is, geen warmte van binnen naar buiten, noch omgekeerd, stroomt.

Het beginsel van een dergelijken adiabatischen calorimeter is niet nieuw. Dit werd het eerst door Holman aangegeven¹⁾, later onafhankelijk van dezen onderzoeker, door Th. W. Richards toegepast.²⁾

Zijn calorimeter is in een natriumhydroxyde-oplossing geplaatst en de temperatuur hiervan regelt hij door zwavelzuur uit een buret toe te voegen.

Ehrmann³⁾ wil de verwarming van dit „buitenbad” dat bij hem uit water bestaat, door een electrolytischen wisselstroom doen geschieden. Het voordeel hiervan is, dat dit dan zeer regelmatig plaats vindt. Resultaten worden door Farrington Daniels⁴⁾, die een overzicht van deze methoden geeft, echter niet genoemd.

Met den elektrischen, adiabatischen calorimeter hebben Ernst Cohen en Moesveld spec. warmten van vloeistoffen tot op 0,05 % nauwkeurig bepaald; de nauwkeurigheid voor een vaste stof als $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ is ongeveer 1 %.

In fig. 1 is dit toestel afgebeeld.

De calorimeter K (inhoud 1 L.) is uit één stuk zuiver zilver geklopt en rust op drie houten blokjes, die op een ebonieten plaat bevestigd zijn, welke op den bodem van een koperen cylinder M_1 rust.

Deze cylinder vormt een luchtmantel, en is met drie koperen stangen O aan den wand van het reservoir L bevestigd,

1) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences N. S. 23. 245. (1896).

2) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences N. S. 41. 8. (1905); Zeitschr. f. physik. Chemie 64. 187. (1908).

3) Vgl. Derby and Marden, Journ. Amer. Chem. Soc. 35. 1767. (1913).

4) Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 1473. (1916).

dat uit gegalvaniseerd ijzerblik gemaakt is en waarin zich petroleum bevindt. De luchtmantel M_1 kan, wanneer calorimeter plus inhoud er in geplaatst zijn, door een zwaren zinken deksel D_1 gesloten worden. Deze rust n.l. op den verbreeden rand van M_1 ; ertusschen bevindt zich een caoutchouc ring G_2 . Door aanschroeven der vleugelmoeren VV kan M_1 zoodanig worden afgesloten, dat de petroleum er niet binnen kan dringen.

In het reservoir L bevindt zich, tegen den wand, een cylindrisch, koperen rooster, waarop een met asbest doorweven nikkeldraadnet bevestigd is. Dit net heeft een weerstand van 225 ohm en kan op het stads-gelijkstroomnet van 220 volt aangesloten worden.

In een stroomkring, waarvan de uiteinden in Fig. 1 door de getallen 1, links en rechts, zijn aangeduid, bevindt zich een hefboomschakelaar, (in fig. 2 met U aangeduid) en een regelweerstand W_2 ; de punten 2, links en rechts, staan met een voltmeter V (fig. 2) in verbinding. Op deze wijze kan dus aan de petroleum een regelbaar bedrag aan electrische energie worden toegevoerd.

In het met petroleum gevulde reservoir L , is een roerder S (fig. 1) opgesteld, die door een electromoter gedreven wordt. Het is een schroef van *Archimedes*, die 1900 toeren per minuut maakt en ten doel heeft de door het net verwarmde petroleum zoo snel mogelijk door de rest der vloeistof heen te mengen. De schroef zuigt de petroleum op; deze wordt door een halfcirkelvormig, wijd, roodkoperen kanaal U geleid en stroomt weer in hoofdmassa terug.

In het wijde kanaal U is een afkoelinrichting aangebracht. Daar *Cohen* en *Moesveld* bij ongeveer 19° werkten, konden zij volstaan met een zigzagvormig gebogen koperen buis, waardoor zij leidingwater voerden, in U te leggen.

Voor ons onderzoek bleek het noodig, de petroleum gedurende langeren tijd op 8° te kunnen houden. Daartoe was noodzakelijk, zoowel het leidingwater eerst stérk af te koe-

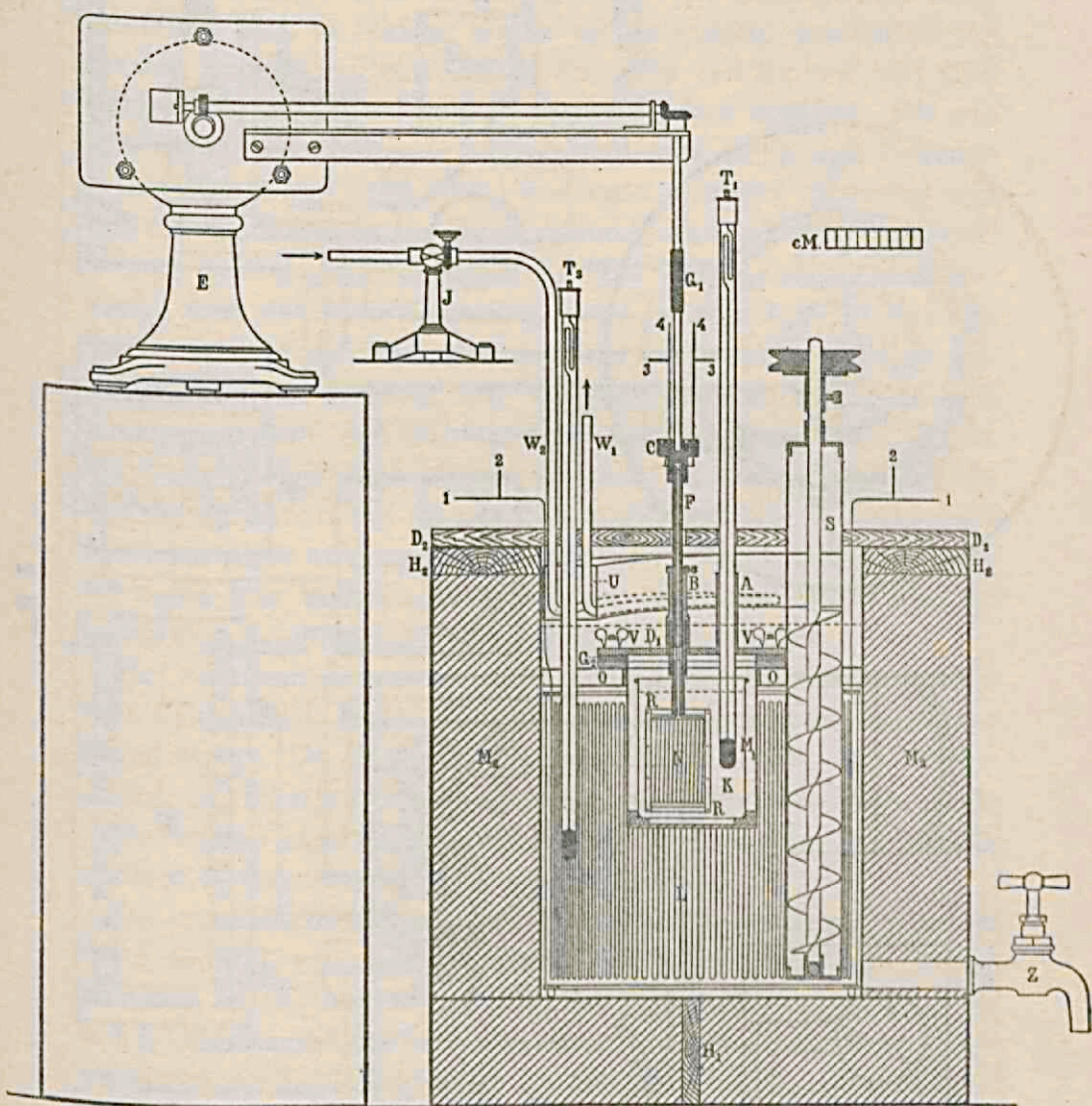


Fig. 1.

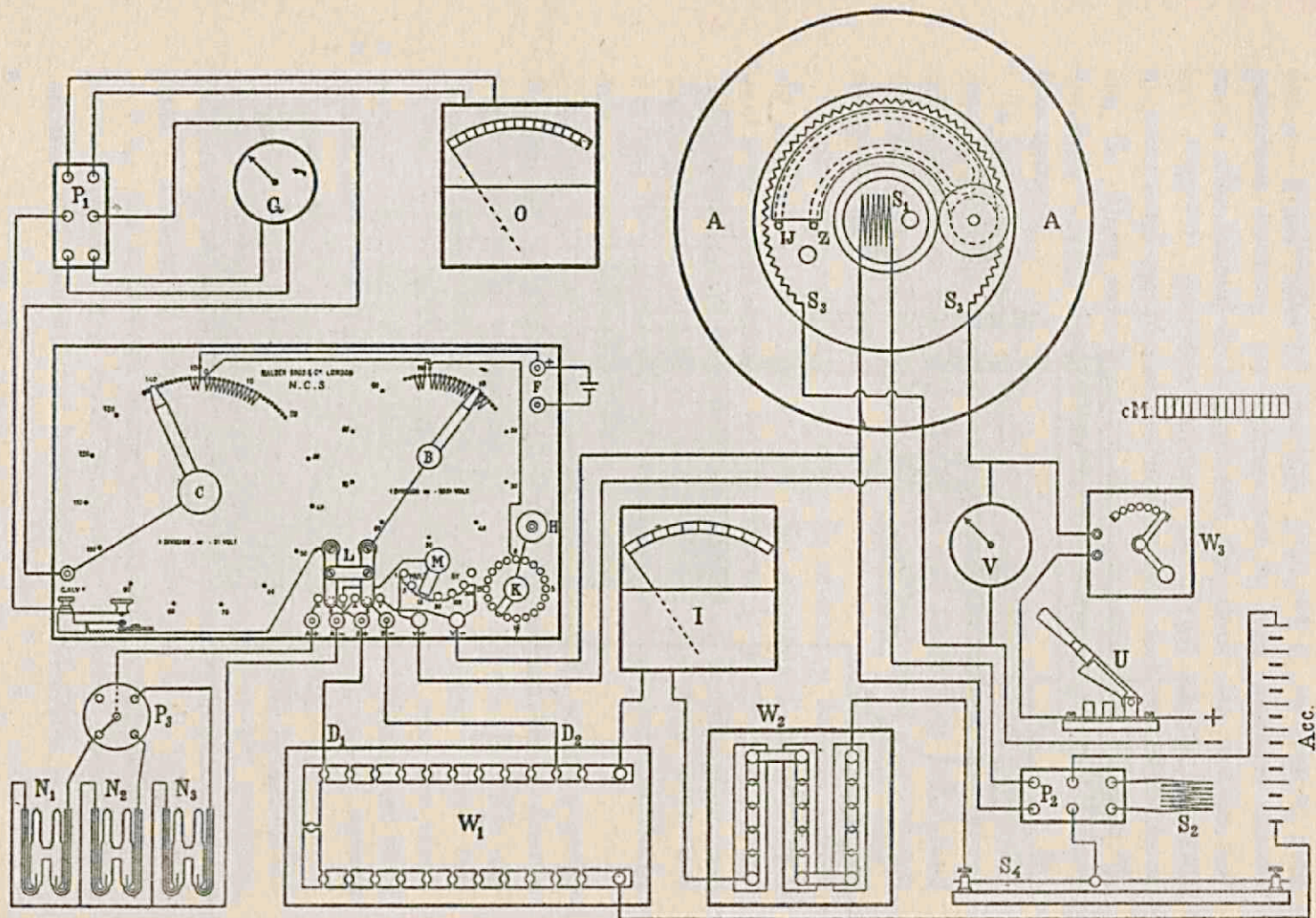


Fig. 2.

len, als het aanrakend oppervlak met de petroleum te vergrooten.

De afkoeling werd verkregen, door het leidingwater eerst door een buis te leiden, welke spiraalvormig gewonden ligt op den bodem van een houten bak, die van binnen met zink bekleed is, en geheel met ijs opgevuld kan worden. Dit zoo verkregen, voorgekoelde water leidt men nu in een koperen cylinder, (inhoud ruim 10 L.) die tegen warmte-opneming met een deken omgeven is. Deze cylinder kan, na met ijs gevuld te zijn, geheel gesloten worden. Het water stroomt dan bovenin door een kleine opening, over en tusschen de stukken ijs, en verlaat den cylinder aan het ondereinde. Het aanrakingsoppervlak hebben wij vergroot door de zigzag-buis te vervangen door een dunwandige, roodkoperen doos, die in het halfcirkelvormige kanaal U past, en waarlangs, aan de boven- en onderzijde de petroleum geperst wordt. Deze doos heeft tot bijna achteraan een schot; het water wordt dus gedwongen hier omheen te stroomen. Op deze wijze kan de petroleum gemakkelijk tot op 8° gekoeld worden.

Het reservoir L is door een houten, dubbelen wand, gevuld met slakkenwol, tegen warmte-uitwisseling met de omgeving gevrijwaard. De deksel D_2D_2 bestaat uit twee stukken en sluit L af. Er zijn gaten in aanwezig voor thermometers, enz..

De houten rand H_2H_2 zorgt ervoor, dat er geen metallisch contact is tusschen binnen- en buitenwand.

De calorimeterinhoud kan electrisch verwarmd worden door middel van een weerstandsnet, dat zoodanig geconstrueerd is, dat het tevens als roerder dienst kan doen. Dit net is opgebouwd uit een constantaandraad, die tevoren door verhitten op 150° gedurende 24 uur kunstmatig „gealtert” is. Deze draad moet electrisch natuurlijk volkomen geïsoleerd zijn van de vloeistof, die zich in den calorimeter bevindt. Tevens moet de warmte-uitwisseling hiermede zoo groot mogelijk zijn.

Op een glimmerplaatje (5,5 bij 7,5 cM.), waarin aan de

beide korte kanten insnijdingen gemaakt zijn, wordt de constantaandraad gewonden.

Deze is 3 M. lang, 0,3 mM. dik en heeft een weerstand van ongeveer 14,8 ohm. Op de lange kanten worden twee koperblikreepjes gespijkerd en omgebogen.

Boven en beneden verbindt men deze koperen reepjes door reepjes van hetzelfde materiaal zoodanig, dat de bovenste reep aan de holle as F kan worden gesoldeerd. Er wordt voor gezorgd, dat tusschen den constantaandraad en de bovenste en onderste koperen reep een kleine afstand blijft bestaan. Het zoo ontstane raam is 6,5 bij 8 cM. Hierop worden nu twee zeer dunne glimmerplaatjes gelegd, ¹⁾ aan elke zijde één, waarop weer twee uiterst dunne koperblikplaatjes gesoldeerd worden. Ten slotte wordt het geheel galvanostegisch verguld. De dikte is 2 mM. De warmteuitwisseling met de vloeistof is uitmuntend en electrisch is de constantaandraad volkomen geïsoleerd.

De uiteinden hiervan zijn aan twee dikkere koperdraden gesoldeerd, die, elk omgeven door een glazen buisje, door de holle as F loopen. Deze is gedeeltelijk uit eboniet vervaardigd, waardoor warmtegeleiding naar buiten zooveel mogelijk vermeden wordt. De koperdraden eindigen in twee goten, die in de ebonieten schijf C gedraaid zijn. Zij kunnen met kwikzilver gevuld worden.

De stroom van een accumulatorenbatterij van acht cellen, achter elkaar geschakeld, (100 ampère-uren) wordt door middel van de draden 3, links en rechts, in de goten in C gevoerd, en vandaar in den verwarmingsroerder, ook indien deze roerder draait. De roerder wordt in beweging gebracht met behulp van een electromotor E, (90 toeren per minuut) waarvan de verticale as door middel van een stukje zuigslang G_1 met E gekoppeld is. De draden 3 en 3 zijn door middel van de verbindingen 4 en 4 voortdurend in contact met een potentiometer (fig. 2); gedurende de proef kan dus steeds het

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 100, 154. (1922).

potentiaalverschil aan de uiteinden van den verwarmingsdraad, die zich in den roerder bevindt, bepaald worden. De weerstand van dezen draad is door een meting voor en na de proef bekend. De toegevoerde elektrische energie kan gemakkelijk worden berekend, wanneer men ook den tijd, gedurende welken de stroom doorgevoerd is, kent. Deze wordt gemeten met een stopwatch, waarop $1/5^e$ seconden kunnen worden afgelezen. De stopwatch controleerden wij met een precies loopend uurwerk.

De stroom, die door de acht accumulatoren wordt geleverd, gaat eerst door de wip P_2 , den verwarmingsroerder S_1 of den constantaanweerstand S_2 , den regelweerstand S_4 , de technische weerstandsbank W_2 , den normaal-Westonampèremeter I , en de precisieweerstandsbank W_1 .

Door middel van een voorschakelweerstandje kan de weerstand van S_2 nagenoeg gelijk gemaakt worden aan dien van den verwarmingsweerstand in den roerder. Wordt dus voor de proef de stroom door S_2 gestuurd, dan zal deze weldra constant worden en ook blijven, indien door middel van de wip P_2 , de roerder in plaats van S_2 ingeschakeld wordt.

Gedurende de proef is het noodig voortdurend het potentiaalverschil tusschen de uiteinden van den verwarmingsdraad in den roerder te bepalen.

Om dit verschil te meten, is aan de punten 3 een potentiometer geschakeld. Dit was een instrument van Nalder Bros & Co. te Londen. Het stelde ons in staat potentiaalverschillen tot op 0,01 % nauwkeurig te meten. Het berust op de compensatiemethode volgens Poggendorff; de schuifdraad is echter vervangen door 150 contactknoppen, waarover de arm C (fig. 2) kan draaien en 100 contactknoppen, waarmee de arm B contact kan maken. De weerstand tusschen de 100 knoppen van den kleinen cirkel komt overeen met dien tusschen twee knoppen van den grooten.

De potentiaalschaal wordt geleverd door een grooten accumulator, verbonden aan de knoppen F. Deze geeft een stroom van ongeveer 0,1 ampère, welke $\frac{1}{2}$ uur na het sluiten

zeer constant wordt. Om de potentiaalschaal te ijken, schakelt men aan de knoppen A een Weston-normaalelement N_1 , (8 gew. % cadmium-amalgaam).

Ter contrôle sloten wij met behulp van P_3 een tweede en derde normaalelement aan. Deze normaalelementen stonden in een thermostaat van 25° ; zij hebben dus een E. M. K. van 1,0181 volt. Als nulinstrument gebruikten wij een spiegelgalvanometer volgens Deprez-d'Arsonval. Deze wordt met behulp van schaal en kijker afgelezen, en is gevoelig voor 0,01 mV. De galvanometer is trilvrij opgehangen volgens Julius¹⁾. De A- en B-knoppen van den potentiometer worden direct op den werkstroom ingeschakeld. Dit geeft een stroomlooze meting. De V-knoppen daarentegen zijn kortgesloten door een weerstand van 100.000 ohm. Door middel van het hefboompje M is het mogelijk, of het geheele potentiaalverschil aan de uiteinden van dien 100.000 ohm weerstand tegen den werkstroom te schakelen, of $1/3^e$, $1/10^e$, $1/100^e$ of $1/300^e$ deel ervan.

Voor het begin van ons onderzoek ijkten wij den potentiometer. De contactknoppen van den grooten cirkel zijn onderling vergeleken, door eerst dat potentiaalverschil te zoeken, dat aangebracht aan de A- of B-knoppen, indien de stand van den potentiometer 150-00 is, den galvanometer niet doet uitslaan. Worden hiervan evenredige potentiaalverschillen ingeschakeld, ($149/150^e$, $148/150^e$, enz.), dan moet de galvanometer bij de potentiometerstanden 149, 148, enz. eveneens stroomloos zijn. Is dit niet zoo, dan kan door verandering van den stand 00 op den kleinen cirkel de juiste correctie gevonden worden. Van deze correcties hebben wij een tabel gemaakt, die wij bij elke calorimetrische bepaling gebruikten. De potentiaalverschillen bij de potentiometercontrôle worden afgetakt van twee precisieweerstandsbanken van Hartmann en Braun, welke tevoren onderling vergeleken

1) Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. 267. (1896); Wied. Annalen N. F. 56. 151. (1895).

waren. Ook de knoppen van den kleinen cirkel zijn gecontroleerd. Eensdeels door vergelijking der uitslagen, verkregen, door den arm B over één of meer knopjes te verschuiven, anderdeels op dezelfde manier, als gebruikt voor de knoppen van den grooten cirkel. Tenslotte is gecontroleerd, of de vermenigvuldigingsfactor 10 aan de V-knoppen, werkelijk deze waarde heeft. Het bleek, dat dit 9,9972 moest zijn. Dr. Moesveld had eenige jaren tevoren hiervoor 9,9975 gevonden.¹⁾

Voor de bepaling van de spec. warmte van $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ met dezen calorimeter waren Cohen en Moesveld gebonden aan het gebruik van een vloeistof met ongeveer hetzelfde spec. gewicht (bromofom), als deze stof.²⁾

Hierbij spreekt vanzelf, dat de vloeistof niet op de te onderzoeken stof in mag werken.

Een vloeistof met een even groot spec. gewicht als tin is niet te vinden. Om den beschreven calorimeter toch te kunnen gebruiken, is het noodzakelijk dezen te veranderen. Hoe dit is geschiedt, wordt uitvoerig beschreven bij het verslag van de bepalingen zelf. (pag. 53).

Daar het gebruik van een indifferente (organische) vloeistof hierbij niet vermeden kon worden, waren te bepalen:

- 1°. de waterwaarde van den bestaanden calorimeter;
- 2°. de spec. warmte der organische vloeistof (decaline);
- 3°. de waterwaarde van den veranderden calorimeter;
- 4°. de spec. warmten van grau en wit tin.

b. Het werken met den calorimeter.

In de eerste plaats dient vastgesteld te worden, tusschen welke temperaturen men wenscht te werken. Voor ons onderzoek is dit, in samenhang met de ligging van het overgangspunt grau $\rightleftharpoons$ wit en van het traject der schaal der

1) Vgl. Cohen en Moesveld, Zeitschr. f. physik. Chemie 93. 358. (1919).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 100. 151. (1922).

gebruikte thermometers, bij de bepalingen met grauw tin 8° — 13° , bij de bepalingen met wit tin 13° — 18° .

Wij begonnen dus met de bepaling der waterwaarde tusschen 13° en 18° .

Tijdens de proef moet ervoor gezorgd worden, dat de warmte-uitwisseling tusschen den calorimeterinhoud en diens omgeving minimaal zij.

Daartoe is noodig te weten, welke temperatuur de petroleum moet hebben, opdat, bij draaienden roerder, de calorimeterinhoud niet van temperatuur verandere.

Om deze beide temperaturen te meten, werden thermometers volgens Beckmann gebruikt. Zij hadden een schaal over zes graden, en waren verdeeld in honderdsten graden. Die voor den calorimeterinhoud (T_1) was geijkt door de Physikalisch-Technische Reichsansalt. Graadwaarde en calibercorrectie waren er nauwkeurig van bekend.

Toevallig had deze thermometer bij 1° , de temperatuur, waarbij de proef begon, een vrij groote correctie, n.l. $-0,009^{\circ}$, bij 0° en 2° daarentegen een correctie $0,000^{\circ}$. Om te controleeren, of de fout der schaal regelmatig was, of dat er een sprong in aanwezig was, hebben wij den thermometer in den calorimeter in water geplaatst. Door nu electrisch, aan het water kleine, onderling gelijke, bedragen energie toe te voeren, onderzochten wij, of dit met onderling gelijke temperatuurstijgingen overeen kwam. Inderdaad bleek dit zoo te zijn, waaruit volgde, dat de fout in den thermometer regelmatig was. De thermometer T_2 , welke diende om de temperatuur der petroleum te meten, was niet geijkt.

Bij 13° C. werd T_1 op 1° ingesteld, T_2 op een willekeurige waarde tusschen 1° en 0° .

In de eerste plaats is nu noodig de evenwichts- en stralingsconstante te bepalen.

Onder evenwichtsconstante is te verstaan: het afgelezen verschil der thermometers T_1 en T_2 , indien bij draaienden roerder, de stand van T_1 , gedurende langen tijd waargenomen, niet verandert.

Deze constante wordt beheerscht door de ontwikkelde roerwarmte en de warmtegeleiding langs thermometer en roerder; d. w. z. zal afhankelijk zijn van de kamertemperatuur. Stond de roerder stil en was er geen warmtegeleiding van buiten af mogelijk, dan zouden de thermometers gelijke temperaturen moeten aanwijzen. Nu zal, daar de kamertemperatuur steeds hoger dan die van den calorimeter was, de petroleum kouder gehouden moeten worden. De evenwichtsconstante zal dus bij dezelfde kamertemperatuur bij het begin van de proef grooter zijn dan bij het einde, en bij dezelfde calorimetertemperatuur bij een hoogere kamertemperatuur grooter dan bij een lagere.

De verandering van deze constante met de temperatuur is afhankelijk van de warmtecapaciteit van het geheel; voor een watervulling is zij b.v. $0,020^\circ$, voor een decalinevulling $0,060^\circ$ per 5° .

Cohen en Moesveld, noch Helderman maken melding van dezen invloed.¹⁾

Ook Richards²⁾ schijnt er niet aan gedacht te hebben bij de verklaring van een feit, dat door hemzelf zeer belangrijk geacht wordt. Richards werkt op eenigszins andere wijze. Hij zegt: „Bij gelijke temperatuur van omgeving en calorimeterinhoud zal de temperatuur van dezen laatsten niet veranderen, tenzij er geroerd wordt. Dan zal de binnenthermometer stijgen en hieruit kan de ontwikkelde roerwarmte in calorieën worden bepaald. Maak ik nu de omgeving iets warmer, dan stijgt de binnenthermometer nog meer, trek ik hiervan de roerwarmte af, dan weet ik den invloed van de temperatuur der omgeving.”

Het bleek Richards nu, dat, indien de buitentemperatuur een zeker bedrag beneden de binnentemperatuur gehouden werd, dit op deze een veel grooteren invloed had, dan, indien de buitentemperatuur hetzelfde bedrag er boven ge-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 95. 305. (1920); id. 100. 151. (1922); id. 112. 135. (1924); id. 112. 141. (1924).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 32. 431. (1910).

houden werd, en hij verklaarde dit door op te merken, dat de verdamping ook een rol zal spelen. Is de omgeving kouder, dan zal hierop waterdamp condenseeren en een nieuwe hoeveelheid water kan verdampen van den calorimeterinhoud, die daardoor zal afkoelen.

Het is mogelijk, dat de verdamping inderdaad invloed heeft; ons is hiervan echter nooit iets gebleken; een bepaald bedrag boven de evenwichtsconstante had steeds een even grooten invloed als een even groot bedrag er beneden. Richards vergeet echter de warmtegeleiding langs thermometer en roerder en indien de kamertemperatuur bij zijn proeven lager was dan de temperatuur van de proef, moet dit een invloed hebben gehad, overeenkomend met den door hem geconstateerden. En dat de kamertemperatuur lager was, deelt hij mede op pag. 456 van genoemde verhandeling.

De evenwichtsconstante wordt het best bepaald door, na ten minste een uur den calorimeter op constante temperatuur gehouden te hebben, de petroleum op $0,05^\circ$ tot $0,1^\circ$ boven de te verwachten evenwichtstemperatuur te brengen en bij handhaving van het eenmaal bereikte verschil, den temperatuurgang van T_1 te bepalen, door elke minuut beide thermometers af te lezen. De gang zal zeer regelmatig blijken. Deze bepaling wordt bij een ander verschil herhaald, b.v. bij $0,2^\circ$. Daarna brengt men de petroleum $0,4$ — $0,5^\circ$ beneden de evenwichtstemperatuur en bestudeert den gang na een uur wachten.

Dit verschil moet zoo groot zijn, omdat bij dalende temperatuur de thermometers gemakkelijk blijven hangen, ondanks regelmatig kloppen. Doordat er nu een snellere daling plaats vindt, zal een foutje, door het blijven hangen van het kwikzilver van den thermometer veroorzaakt, relatief kleiner zijn. Elke meting duurt 30 minuten.

Zetten wij het gemiddeld afgelezen verschil der thermometers en de verandering van T_1 tegen elkaar uit in een rechthoekig coördinatenstelsel, dan kan men door de gevonden drie of vier punten een rechte lijn leggen. Het snijpunt

met de temperatuur-as geeft de waarde der evenwichtsconstanten. Ter contrôle kunnen wij binnen- en buitentemperatuur zooveel doen verschillen als het bedrag der evenwichtsconstante aangeeft. Wij zullen dan constateeren, dat de temperatuur van den calorimeterinhoud, gedurende onbepaald langen tijd waargenomen, niet verandert. Hieruit blijkt zeer duidelijk, dat van een verdampingsinvloed, zooals Richards dien vermoedt, in ons geval zeker geen sprake is.

De bepalingen der evenwichtsconstanten worden uitgevoerd bij de punten 1° , 3° en 6° van den binnenthermometer.

Daar de ontwikkelde roerwarmte slechts zeer weinig afhankelijk is van de temperatuur der vloeistof, kunnen wij verwachten, dat een verandering van 5° in de kamertemperatuur eenzelfde invloed op de evenwichtsconstante zal uitoefenen, als een even groote verandering (met tegengesteld teeken) in de temperatuur dier vloeistof.

Dit is ook inderdaad gevonden.

Onder stralingsconstante is te verstaan de temperatuursverandering van den calorimeterinhoud per minuut, indien de temperatuur der petroleum 1° afwijkt van de evenwichtstemperatuur.

De bepaling van deze grootheid geschiedt gelijktijdig met die der evenwichtsconstante.

De stralingsconstante is afhankelijk van de warmtecapaciteit van den calorimeterinhoud en practisch niet van de temperatuur hiervan.

c. Het verloop van een proef.

Nemen wij als voorbeeld een waterwaardebepaling tusschen 13° en 18° .

Men begint met het inwegen van tevoren op ongeveer 8° gekoeld water in het zilveren vat. (De hiervoor gebruikte gewichten waren vergeleken met een stel gecontroleerde analytische gewichten).

Het vat wordt vervolgens in den calorimeter geplaatst, de contactdraden in het kwikzilver van den roerder gedompeld,

deze met den motor verbonden, dien men in gang brengt. Het is noodzakelijk voor elke proef er zich van te overtuigen, dat de goten in het eboniet C goed gereinigd zijn.

Het reservoir L vult men ook met reeds gekoelde petroleum, waarna men den deksel D_1D_2 en de thermometers T_1 en T_2 op hun plaats brengt. De schroef van Archimedes S wordt nu in werking gesteld.

Vóór het op de juiste temperatuur brengen van de petroleum en van den calorimeterinhoud is het gewenscht den weerstand van den verwarmingsdraad in den roerder te meten. Hiertoe wordt de precisiebank W_1 , welke gedurende de eigenlijke proef kortgesloten is, ingeschakeld met ± 200 ohm. P_2 wordt zoo geplaatst, dat de stroom door den roerder gaat. Door middel van de stoppen D_1 en D_2 , welke verbonden zijn met de overeenkomstige knoppen B van den potentiometer, kan men dit potentiaalverschil tusschen die stoppen gemakkelijk meten.¹⁾

D_1 en D_2 zijn n.l. zoo geplaatst, dat er een weerstand, die ongeveer gelijk is aan dien van den verwarmingsdraad tusschen ligt. Het potentiaalverschil aan de uiteinden van dezen draad meten wij met behulp van de knoppen V van den potentiometer. (Hierbij is de arm M op 1 gesteld). De weerstand van den verwarmingsdraad volgt onmiddellijk uit de gemeten potentiaalverschillen en den bekenden weerstand tusschen de stoppen D_1 en D_2 .

Door voorzichtig verwarmen regelt men de temperatuur van het water zoodanig, dat de thermometer T_1 ongeveer $1,00^\circ$ aanwijst, daarna die der petroleum op de door de evenwichtsconstante gegeven waarde. Dit geschiedt met behulp van de regelkraan J.

Gedurende een uur wordt deze toestand gehandhaafd. Doordat de bank W_1 na het meten van den weerstand van den verwarmingsdraad uitgeschakeld is en de stroom, door

1) In fig. 2 is de verbinding van de bank W verkeerd geteekend: D_2 moet met B + en D_1 met B — verbonden zijn.

omzetten van de wip P_2 door S_2 geleid is, is de stroomsterkte constant gemaakt. Ongeveer 10 minuten voor het eigenlijke begin van de proef ikt men den werkaccumulator met de Weston-normaalelementen.

Heeft men zich overtuigd, dat de stroomsterkte constant is en dat in den calorimeter de evenwichtstoestand is ingetreden, dan kan de verwarming aanvangen. Hiertoe schakelt men $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ minuut voor een geheele minuut (opgemeten op een gewoon horloge), afhankelijk van den stand van den regelweerstand W_3 , den stadsstroom in en sluit men de kraan J.

Precies op de eerstvolgende geheele minuut legt men de wip P_2 om, zoodat de stroom door den roerder geleid wordt. Gelijktijdig brengt men de stopwatch in gang. Na een halve minuut leest men T_2 af en herhaalt dit telkens na een minuut.

Elke geheele minuut na het begin leest men T_1 af. Daarbij blijkt, dat de stijging van de temperatuur van het water, nadat de stroom enkele minuten is doorgevoerd, zeer regelmatig is. De verwarming zet men 23 minuten voort, de stroomsterkte is n.l. met behulp van de technische weerstandsbank W_2 en den regelweerstand S_4 (fig. 2) zóó gekozen, dat in dit tijdsverloop de stijging van T_1 ongeveer $5,1^\circ$ is. Per minuut is dit $0,220^\circ$, d. w. z. dat, wanneer T_2 afgelezen wordt, T_1 sinds de jongste aflezing $0,110^\circ$ gestegen is. Is, zooals bij ons voorbeeld, de evenwichtsconstante $0,980^\circ$, dan moet de aanwijzing van T_2 niet $0,980^\circ$ lager zijn dan de laatste van T_1 , maar $0,870^\circ$. Dit bedrag wordt tegen het einde der proef $0,850^\circ$.

Elke aflezing van T_1 en T_2 wordt opgeteekend, benevens de afwijking van den stand van T_2 van dien, welke door T_1 geëischt wordt. Men houdt ook aantekening van de algebraïsche som van deze afwijkingen en ziet hieruit onmiddellijk, of de verwarming der petroleum sneller of langzamer moet geschieden. Aan het einde van de proef moet deze som zoo goed mogelijk gelijk nul zijn. De eene maal gelukt zulks

beter dan de andere, maar meestal bedraagt de totale afwijking niet meer dan enkele honderdsten graden.

Gedurende de verwarming wordt het potentiaalverschil aan de uiteinden van den verwarmingsdraad in den roerder elke minuut gemeten door een tweeden waarnemer. Deze houdt van zijn aflezingen aantekening. Indien er zich niets bijzonders voordoet, blijkt, dat het potentiaalverschil zeer constant blijft, gedurende het verloop der proef.

Wanneer men in het aflezen der thermometers een voldoende routine verkregen heeft, is het mogelijk het controleeren van het potentiaalverschil eveneens uit te voeren.

Bij de meeste proeven van dit onderzoek heeft echter drs. J. K o o y de potentiometerwaarnemingen verricht. Wij brengen hem gaarne hier onzen dank voor dit uitermate eentonige werk.

Evenveel seconden als voor het begin der proef de stadsstroom is gesloten, opent men dezen voor het einde. De regelkraan J wordt tevens opengedraaid. Zoo goed mogelijk precies op een geheele minuut wordt de verwarmingsstroom door omzetten van de wip P_2 uitgeschakeld en de stopwatch tot stilstand gebracht. Men schakelt dan ook de weerstandsbank W_1 in voor de meting van den weerstand van den verwarmingsdraad.

De thermometeraflezingen zet men nog 20—30 minuten voort, hierbij er voor zorgende, dat de petroleum op de evenwichtstemperatuur blijft. Na een enkele minuut zal T_1 meestal weinig of niet veranderen.

Ten slotte ikt men weer den accumulator met behulp van de Weston-normaalelementen, en meet tevens den weerstand van den verwarmingsdraad.

d. Berekening van de waterwaarde uit de verkregen aflezingen.

Het hier gekozen voorbeeld is de eerste bepaling der waterwaarde tusschen 8° en 13° . (Zie pag. 62). Gewicht van het water: $971,14 + 56,40 - 206,79 = 820,75$ gr., d. i. gereduceerd

op het luchtledig 821,62 gr. (Het water werd n.l. afgewogen in een „Erlenmeyer“, deze in een ijskist op 0° gekoeld, de kolf in het zilveren vat geledigd met behulp van een roerstaaf, (welke 56,40 gr. woog) en de kolf met roerstaaf teruggewogen).

De gemiddelde spec. warmte van water is tusschen 8° en 13°: 1,0015¹⁾, de warmtecapaciteit van de gebruikte hoeveelheid dus: 822,85.

Bij het meten van den weerstand van den verwarmingsdraad was tusschen de stoppen D₁ en D₂ in de precisiebank W₁ een weerstand van 15 ohm ingeschakeld. De stand van den potentiometer bij de meting van het potentiaalverschil tusschen deze stoppen was: groote cirkel: 110, kleine cirkel: 64. (Voortaan geven wij een dergelijken stand aan door 110—64). Bij de meting van het potentiaalverschil aan de uiteinden van den verwarmingsdraad was de stand 109—53. Hieruit volgt, dat de weerstand van dezen draad is:

$$\frac{10953}{11064} \times 15 = 14,849 \text{ ohm.}$$

Bij de ijking van den werkaccumulator was de potentiometerstand voor de proef 97—03, erna 97—05, gemiddeld 97—04.

De potentiometeraflezingen bij de bepaling van het potentiaalverschil gedurende de proef daalden regelmatig van 140—23 tot 140—20, gemiddeld dus 140—21. Voor deze aflezingen behoeven wij geen correcties aan te brengen.

De stroom is ingeschakeld te 2 u. 29 min., afgezet even vóór 2 u. 50 min., afgelezen tijd van doorgang op de stopwatch 20 min. en 58,6 sec. (1258,6 sec.) De factor om volt-coulombs om te rekenen tot calorieën bedraagt 0,2389.

1) Gemiddelde der bepalingen van Bousfield, Bartoli en Stracciati, Rowland, Janke en Jaeger en v. Steinhewehr. Zie: Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen, 5e Auflage, Berlin 1923, blad. 1256.

Het potentiaalverschil gedurende de proef bedraagt dus:
 $\frac{14021}{9704} \times 1,0181 \times 9,9972 = 14,7062 \text{ volt. } ^1)$

De ontwikkelde warmte is dus:

$$Q = \frac{14,7062^2}{14,849} \times 1258,6 \times 0,2389 = 4379,40 \text{ cal., d.i. per graad}$$

toegevoegd:

$$\frac{4379,40}{5,102} = 858,35 \text{ cal. De waterwaarde is dus:}$$

$$858,35 - 822,85 = 35,50.$$

In Tabel VI vinden wij in de eerste kolom den tijd van aflezing van de standen van T_1 , welke in de derde kolom vereenigd zijn; in de tweede kolom staan de aflezingen van de standen van T_2 , welke $\frac{1}{2}$ minuut eerder uitgevoerd zijn dan die van T_1 in denzelfden horizontalen regel opgeteekend.

TABEL VI.

Tijd	T_2	T_1	$T_1 - \frac{1}{2}(T_{2a} + T_{2b})$ = D.	E.C.	D—E. C. (in duizendsten graden)
2 u.28m.	0,844	1,001	0,155	0,135	20
.29	0,848	1,001	0,111	0,135	—24
.30	0,933	1,180	0,133	0,135	—2
.31	1,141	1,420	0,162	0,134	28
.32	1,374	1,660	0,162	0,133	29
.33	1,622	1,905	0,158	0,132	26
.34	1,873	2,143	0,131	0,131	0
.35	2,152	2,387	0,090	0,130	—40
.36	2,442	2,628	0,059	0,129	—70
.37	2,697	2,880	0,069	0,128	—59
.38	2,925	3,116	0,090	0,127	—37
.39	3,128	3,358	0,147	0,126	21
.40	3,294	3,602	0,220	0,125	95
.41	3,470	3,843	0,243	0,124	119
.42	3,730	4,087	0,215	0,123	88

1) Zie bladz. 39.

Tijd	T_2	T_1	$T_1 - \frac{1}{2}(T_{2a} + T_{2b})$ = D.	E.C.	D - E. C. (in duizendsten graden)
2 u.43	4,015	0,327	0,169	0,122	47
.44	4,301	4,570	0,138	0,121	17
.45	4,562	4,811	0,119	0,120	—1
.46	4,823	5,052	0,090	0,120	—30
.47	5,102	5,298	0,062	0,119	—57
.48	5,370	5,539	0,034	0,118	—84
.49	5,640	5,780	0,033	0,116	—83
.50	5,854	6,024	0,118	0,115	3
.51	5,958	6,079	0,112	0,115	—3
.52	5,976	6,079	0,106	0,115	—9
.53	5,971	6,080	0,109	0,115	—6
.54	5,970	6,079	0,112	0,115	—3
.55	5,965	6,079	0,116	0,115	1
.56	5,960	6,079	0,122	0,115	7
.57	5,955	6,079	0,124	0,115	9
.58	5,955	6,079	0,120	0,115	5
.59	5,963	6,079	0,113	0,115	—2
3 u.00	5,970	6,079	0,103	0,115	—12
.01	5,982	6,079	0,097	0,115	—18
.02	5,982	6,079	0,103	0,115	—12
.03	5,960	6,079	0,124	0,115	9
.04	5,950	6,079	0,130	0,115	15
.05	5,948	6,079	0,127	0,115	12
.06	5,955	6,079	0,122	0,115	7
.07	5,959	6,079			

 558

 — 552

6

Om te weten, welke de buitentemperatuur op de volle minuten was, moeten wij de halve som der voorgaande en volgende T_2 -aflezingen nemen. $[\frac{1}{2} (T_{2a} + T_{2b})]$. Trekken wij dit getal

let worden op goede contacten, de goten in C moeten vóór elke proef gereinigd, de hier in hangende koperdraden geregeld verkwikt en het zilveren vat steeds tot dezelfde hoogte gevuld worden. Ook bleek de noodzakelijkheid, na het in elkaar zetten van den calorimeter ten minste $\frac{3}{4}$ uur, liefst een uur te wachten eer de proef begonnen werd, terwijl de nagang een $\frac{1}{2}$ uur diende bestudeerd te worden.

De gevonden cijfers, waaruit de waterwaarde ten slotte berekend werd, zijn in Tabel VII vereenigd.

TABEL VII

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/Graad	Gew. water op ll. gered.	Waterw. ¹⁾
5,103	+ 0,004	14,418	14,8418	1313,4	4395,00	856,30	820,60	35,70
5,118	— 0,001	14,411	14,8416	1317,2	4403,30	856,25	820,57	35,68
5,116	+ 0,000	14,407	14,8416	1317,8	4402,80	856,30	820,47	35,83
5,102	+ 0,001	14,393	14,8412	1317,8	4394,30	856,84	821,03	35,81

Als gemiddelde van deze vier waarden is **35,75** voor de waterwaarde over het traject 13° — 18° genomen.

f. De spec. warmte van decaline tusschen 13° en 18° .

Met gebruikmaking van de gevonden waterwaarde kon nu de spec. warmte van de organische vloeistof, welke als calorimetervloeistof werd genomen, gemeten worden.

De eischen, waaraan zij moest voldoen, waren:

- 1°. chemisch inactief zijn ten opzichte van tin;
- 2°. een lage dampspanning;
- 3°. een kleine spec. warmte.

Gekozen werd decaline (decahydronaphtaline) en wel een praeparaat van Kahlbaum. Dit distilleerden wij en vingen de fractie, kokende tusschen $192,5^{\circ}$ en $193,5^{\circ}$ op.

1) Voor de spec. warmte van water tusschen 13° en 18° hebben wij 1,000 genomen.

van de aflezing van T_1 af, dan krijgen wij de verschillen, die in de vierde kolom staan. ($T_1 - \frac{1}{2}(T_{2a} + T_{2b})$).).

In de vijfde kolom staan de evenwichtsconstanten (E. C.) bij het begin $0,135^\circ$, bij het einde $0,115^\circ$, daartusschen gelijkmatig geïnterpoleerd. In de laatste kolom vindt men de verschillen tusschen de waarden, gevonden door van de standen van T_1 die van T_2 op hetzelfde moment af te trekken (vierde kolom), en de evenwichtsconstanten.

De getallen in de laatste kolom geven dus de afwijkingen van T_2 van de evenwichtstemperatuur aan. Zij zijn aan het einde opgeteld. Het blijkt, dat in totaal de temperatuur der petroleum $0,006^\circ$ te laag is geweest.

De stralingscorrectie moet dus bij het verkregen bedrag worden opgeteld en bedraagt, daar de stralingsconstante $0,0056^\circ$ is, $-0,006 \times 0,0056^\circ$, d.i. een te verwaarloozen bedrag.

De temperatuurstijging is van $1,001^\circ$ (gecorr. $0,992^\circ$) tot $6,079^\circ$ (gecorr. $6,079^\circ$), dus $5,087^\circ$.

De graadwaarde van T_1 bedraagt $1,003$, de gecorrigeerde stijging: $5,102^\circ$.

Om het aantal toegevoegde calorieën per graad te leeren kennen, moeten wij Q dus door dit bedrag deelen.

e. De waterwaarde van den oorspronkelijken calorimeter tusschen 13° en 18° .

Bij deze proeven werd de kamertemperatuur zooveel mogelijk constant (18°) gehouden. Wij hebben dus te maken met één stel evenwichtsconstanten, n.l. bij 1° op $T_1 : 0,980^\circ$, bij $6^\circ : 0,960^\circ$.

De stralingsconstante bedraagt $0,0060^\circ$ (C o h e n en M o e s v e l d geven op voor vrijwel gelijke omstandigheden $0,0058^\circ$). De evenwichtsconstante is natuurlijk afhankelijk van den min of meer toevalligen stand der thermometers.

De eerste proeven hadden weinig succes. Wij moesten verschillende foutenbronnen verwijderen, eer overeenstemmende uitkomsten verkregen werden. Er moet nauwkeurig ge-

Herz en Schufftan¹⁾ hebben verschillende constanten van deze stof bestudeerd. Het bleek hun, dat het zeer lastig was het laatste spoor water te verwijderen en dat dit weer vlug opgenomen werd. Daarom hebben wij geen pogingen gedaan ons praeparaat geheel droog te maken; zulks was voor ons doel ook niet noodzakelijk.

De genoemde auteurs geven op als spec. warmte: 0,395, maar hun werkwijze doet zien, dat deze waarde slechts een benadering zijn kan. Wel blijkt eruit, dat de spec. warmte niet groot is, zoodat decaline aan den onder 3° gestelden eisch voldoet. Als spec. gewicht van de gedestilleerde decaline vonden wij pyknometrisch: $d_{18}^{18} = 0,8884$, resp. 0,8885 in twee bepalingen.

Als calorimetervloeistof heeft de decaline volkomen voldaan; eerst bij langer staan kleurde zij zich een weinig en ook de spec. warmte liep iets terug, ongeveer 0,1 % per twee maanden. Bij de waterwaardebepalingen werd het zilveren vat met ongeveer 820 gr. water gevuld; om het met de decaline tot dezelfde hoogte te vullen was 730 gr. noodig.

Ook deze proeven (Tabel VIII) zijn zooveel mogelijk bij 18° uitgevoerd. De evenwichtsconstante bedroeg bij 1° op onzen thermometer: 0,960°, bij 6°: 0,905°; de stralingsconstante: 0,011°.

Bijzonderheden deden zich niet voor.

TABEL VIII

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/graad	Gew. dec. op ll. gereduc.
5,059	+ 0,0040	8,7458	14,8416	1318,0	1622,70	318,91	731,29
5,064	+ 0,0005	8,7562	14,8426	1318,0	1626,60	319,58	732,48
5,066	+ 0,0017	8,7532	14,8415	1317,6	1625,00	319,01	731,75
5,251	+ 0,0013	8,7618	14,8412	1364,0	1685,54	319,30	731,56

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 101. 269. (1922).

In de zevende kolom vinden wij het aantal toegevoegde calorieën per graad. Door hiervan de waterwaarde 35,75 af te trekken, krijgen wij de voor de decaline gebruikte warmte en door dit bedrag door het gewicht (achtste kolom) ervan (op het luchtledig gereduceerd) te deelen, vinden wij de gezochte spec. warmte. Deze berekeningen zijn:

$$318.91 - 35.75 = 283.16. \quad \frac{283.16}{731.29} = 0.38720$$

$$319.58 - 35.75 = 283.83. \quad \frac{283.83}{732.48} = 0.38749$$

$$319.08 - 35.75 = 283.33. \quad \frac{283.83}{731.75} = 0.38719$$

$$319.30 - 35.75 = 283.55. \quad \frac{283.55}{731.56} = 0.38761$$

Het gemiddelde van deze vier bepalingen levert ons de spec. warmte van decaline tusschen 13° en 18° , n.l. 0.38738.

g. De verandering van den calorimeter.

Zooals reeds op pag. 39 opgemerkt is, kon de calorimeter, gelijk deze gebruikt is voor de bepaling der spec. warmte van decaline, niet dienst doen voor de bepaling der spec. warmten van het witte en grauwe tin. Het toestel moest dus veranderd worden. Na eenige modellen beproefd te hebben, die niet voldeden, werd tenslotte een bevredigende oplossing gevonden op de volgende wijze. (Zie fig. 3 en 4).

Terwijl bij den door Cohen en Moesveld geconstrueerden calorimeter de verwarmingsdraad opgeborgen is in den roerder en aldus electrisch geïsoleerd is van de vloeistof, is bij het veranderde toestel de verwarmingsdraad van den roerder gescheiden. De draad is blank en hangt open in de vloeistof; hij is gewonden op een rooster V (fig. 3). Dit bestaat uit twee gedeelten en wordt met twee schroeven be-

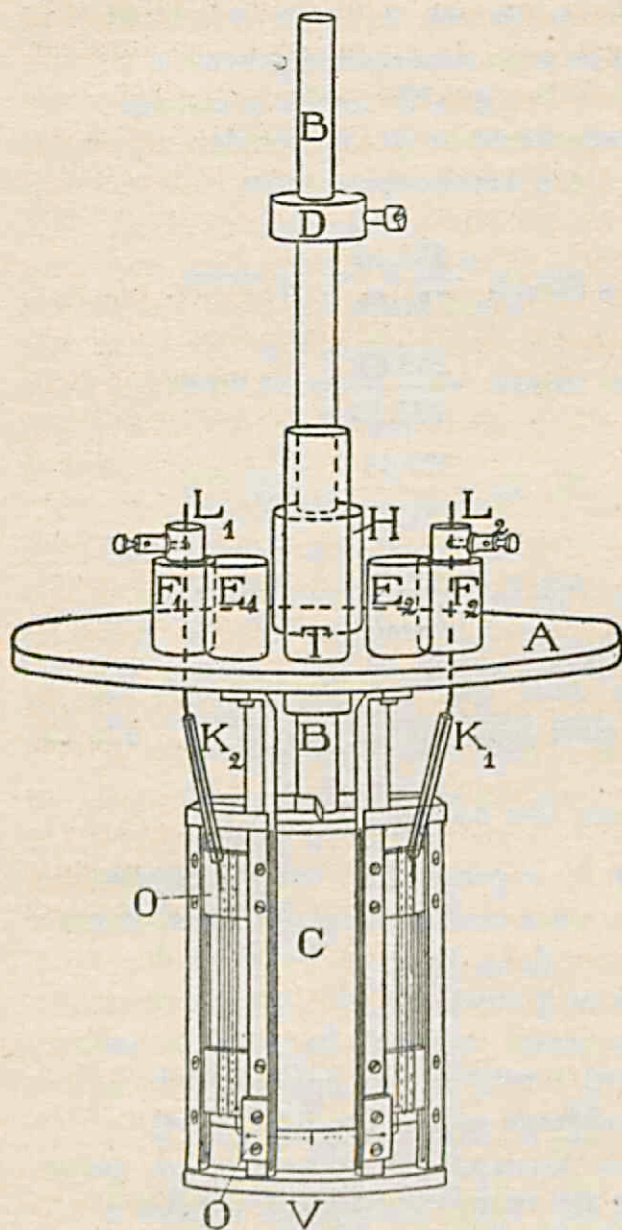


Fig. 3.

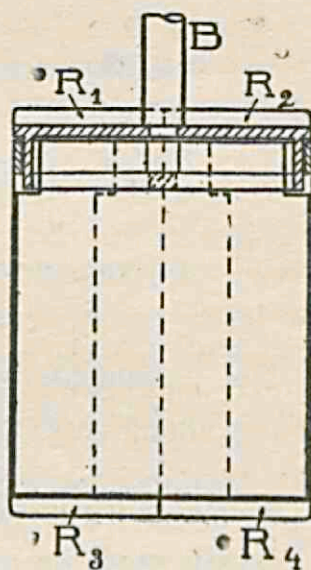


Fig. 4.

vestigd aan den zinken deksel A, die evenals bij den oorspronkelijken calorimeter dient om den luchtmantel M_1 af te sluiten. Om de warmtegeleiding tegen te gaan, zijn tusschen rooster V en deksel A twee beenen plaatjes aangebracht. Daar de openingen in A, waardoorheen de schroeven gaan, waarmede het verwarmingsrooster aan A is bevestigd, petroleum doorlieten, werden op A de hulzen E_1 en E_2 gesoldeerd, die boven het niveau van de petroleum reikten.

De verwarmingsdraad is gewonden op beenen plaatjes; hierdoor werd voorkomen, dat hij contact maakt met het messing rooster V. In fig. 3 zijn twee van de zes beenen plaatjes aangegeven door de letter O. De verwarmingsdraad is vervaardigd van manganien, heeft een lengte van ruim 1 meter en een doorsnede van 0,2 mM. De weerstand is ongeveer 17 ohm. Doordat verzuimd was den draad tevoren op een hooge temperatuur te verhitten, liep de weerstand ervan, gedurende den tijd, dat de calorimeter in gebruik geweest is, vrij sterk op. Daar echter voor en na elke proef de weerstand bepaald werd en deze gedurende een proef niet merkbaar veranderde, heeft dit op de uitkomsten geen invloed gehad.

De uiteinden van den draad zijn gesoldeerd aan twee dikke koperen draden K_1 en K_2 . Beneden den deksel A zijn deze elk omgeven door een glazen buisje, zoodat zij geen contact kunnen hebben met eenig metaal van het toestel.

In den deksel A zijn twee ebonieten staafjes L_1 en L_2 geschroefd; de koperen draden K_1 en K_2 zijn hierdoor gestoken. Aan het uiteinde zijn zij voorzien van twee contactklemmetjes. Ook de ebonieten staafjes L_1 en L_2 zijn omgeven door messing hulzen. (F_1 en F_2).

Zinken deksel A en verwarmingsrooster V vormen dus één geheel. In den deksel A is buitendien nog een opening gemaakt, welke omgeven is door de huls T. Hierdoor kan de thermometer T_1 gestoken worden. Deze komt dan tusschen het verwarmingsrooster V en het reservoir voor het tin C.

Dit reservoir is afzonderlijk afgebeeld in fig. 4. Het bestaat

uit den koperen cylinder C (fig. 3), welke met behulp van een stevige bajonetsluiting kan bevestigd worden aan een deksel, die aan de as B gesoldeerd is.

De as B is hol en van messing vervaardigd. In de huls H is het messing onderbroken door een stuk eboniet. Dit dient om de warmteuitwisseling tusschen den calorimeterinhoud en het vertrek zoo gering mogelijk te maken. Bij de eerste proeven met het grauwe tin en bij die met het witte tin, was dit ebonieten tusschenstuk te hoog aangebracht.

Voor de definitieve proeven met het grauwe tin is dit veranderd. Hierdoor zijn de verschillen tusschen de evenwichtsconstanten te verklaren. De kamertemperatuur had in het laatste geval een veel geringeren invloed.

De as B wordt, evenals bij den oorspronkelijken calorimeter, verbonden met een electromotor. Het er aan bevestigde reservoir C doet dus tevens dienst als roerder. Om de roerintensiteit te verhoogen zijn, zoowel onder aan C, als op den deksel, vier $\frac{1}{2}$ cM. hooge koperen reepjes gesoldeerd. In fig. 3 zijn zij goed zichtbaar, in fig. 4 zijn zij aangegeven door R_1 , R_2 , R_3 en R_4 .

De as B, met het daaraan bevestigde reservoir C, rust door middel van den dikken messingen ring D, welke er met een schroef op bevestigd is, op de bovenzijde van de huls H.

Het reservoir C moest meer dan een K.G. tin kunnen bevatten en werd dus zeer stevig gemaakt. De hoogte ervan bedraagt 8,9 cM., de diameter 7 cM., de wanddikte 0,7 mM.

Om de warmtegeleiding binnen in zoo groot mogelijk te maken, zijn hierin zes koperen tusschenschotten aangebracht. Deze zijn in fig. 4 met stippellijnen aangegeven. Bij de waterwaardebepaling van den calorimeter is zoowel het zilveren vat, als het reservoir met decaline gevuld. Door een kleine opening in den deksel van C staat de decaline binnen met die buiten C in verbinding. Bij de bepaling der spec. warmte van het tin bevat de ruimte van het reservoir, die niet met tin opgevuld is, eveneens decaline.

Het zilveren vat is bij beide soort proeven steeds tot dezelfde hoogte gevuld; de decalinelaag boven den deksel is ongeveer 1 cM. hoog.

Door het gebruik van decaline als warmte-overbrengster tusschen den verwarmingsdraad en het tin, hebben wij vermeden, dat het tin verhit wordt op een temperatuur, hooger dan die, welke door T_1 wordt aangegeven. De mogelijkheid, dat het grauwe tin op een niet controleerbare wijze boven 13° verwarmd wordt, is hierdoor uitgesloten. Bij de voorproeven is ook een poging gedaan, om den cylinder C in plaats van door een bajonetsluiting door soldeeren hermetisch af te sluiten. Dit heeft het voordeel, dat dan, zoowel voor de waterwaardebepaling, als voor die met tin een veel geringere hoeveelheid decaline benodigd zou zijn.

Gebleken is echter, dat dicht soldeeren onmogelijk is, zonder, dat de cylinder C sterk boven 13° verwarmd wordt. Hierbij stond de cylinder dan nog in ijskoud water. Deze proeven bewijzen ten duidelijkste, dat de werkwijze van Broensted¹⁾, waartegen Cohen en Moesveld reeds bezwaar maakten, te verwerpen is.

Doordien de verwarmingsdraad blank is, is het niet mogelijk de waterwaarde met een watervulling te bepalen. Wij hebben dit met decaline gedaan, dezelfde vloeistof, die ook dienst deed bij de bepalingen met het tin. Deze methode heeft bovendien dit voor op de bepaling met watervulling, dat een eventueele fout in de spec. warmte der decaline, nu veel minder sterk tot uiting zal komen. Het verschil in de hoeveelheid decaline, gebruikt bij de waterwaardebepaling en bij de bepaling met tin bedraagt slechts 100 gr.

h. De waterwaarde van den veranderden calorimeter tusschen 13° en 18° .

De voor de waterwaardebepaling gebruikte decaline werd afgewogen in een „Erlenmeyer“, daarna werd deze in

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 88. 479. (1914).

een ijskist gekoeld. Nu bracht men de decaline in het zilveren vat en in den cylinder C, sloot den calorimeter, bracht de thermometers, enz., op hun plaats en woog de „Erlenmeyer” terug.

De benoodigde decaline woog ongeveer 740 gr.

Het verloop van de proef is verder gelijk aan dat met den oorspronkelijken calorimeter. Slechts tegen het einde der proef treedt een klein verschil op.

De temperatuur, door T_1 aangegeven, is die van de decaline rondom den cylinder C. Doordien de toegevoerde warmte niet onmiddellijk verspreid wordt door den geheelen calorimeterinhoud, zal gedurende het verwarmen de temperatuur in C lager zijn dan die er buiten. Dit heeft tengevolge, dat, wanneer de verwarming afgebroken wordt, het langer zal duren dan bij den oorspronkelijken calorimeter, eer het temperatuurevenwicht is bereikt. Inderdaad zakt na het eindigen der verwarming de temperatuur van T_1 ongeveer $0,1^\circ$. Het is nu zaak te zorgen, dat de temperatuur der petroleum gelijk mee daalt. Een en ander heeft tengevolge, dat na de verwarming de aflezingen der thermometers 15 minuten langer voortgezet moeten worden dan bij de proeven met den oorspronkelijken calorimeter. Ook deze proeven zijn zoo goed mogelijk bij een kamertemperatuur van 18° uitgevoerd.

De evenwichtsconstante was bij 1° op T_1 : $0,720^\circ$ en bij 6° : $0,640^\circ$; de stralingsconstante: $0,013^\circ$.

De verkregen waarden zijn vereenigd in Tabel IX.

TABEL IX

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/graad	Warmte- cap. dec.
4,938	+ 0,0004	10,0689	17,0131	1320,0	1879,20	378,63	288,23
4,914	+ 0,0010	10,0358	17,0267	1324,4	1871,58	378,90	288,25
4,894	— 0,0009	10,0280	17,0276	1320,4	1862,91	378,83	288,17
3,785	— 0,0038	10,0233	17,0287	1020,2	1438,00	378,38	287,98

Trekken wij de voor de decaline benoodigde warmte (laatste kolom) van het aantal per graad toegevoegde calorieën (zevende kolom) af, dan resteert de waterwaarde van het systeem. Deze is volgens Tabel IX in de vier proeven 90,40; 90,65; 90,66 en 90,40, gemiddeld: 90,53.

i. De spec. warmte van grauw tin tusschen 13° en 18°.

De wijze van bereiding van het hiervoor gebruikte materiaal is in Hoofdstuk I beschreven.

Daar de inhoud van de koperen bus C ongeveer 300 cc bedraagt, zou men verwachten, dat deze 1600 gr. tin zou kunnen bevatten. Ondanks alle pogingen konden wij er niet meer dan 790 gr. inbrengen.

De proeven werden zooveel mogelijk bij een kamertemperatuur van 18° uitgevoerd. De evenwichtsconstante bedroeg bij 1° op T_1 : 0,790°, bij 6°: 0,700°; de stralingsconstante: 0,014°.

De verkregen waarden vindt men in Tabel X.

TABEL X

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Gew. in	Warmte- cap. dec.
5,070	+ 0,0012	9,9370	17,033	1380,4	1911,83	734,7	245,97
5,056	+ 0,0032	9,9278	17,033	1380,4	1908,22	734,7	245,97
5,058	+ 0,0000	9,9272	17,033	1380,6	1908,30	734,7	245,97
5,032	— 0,0010	9,9310	17,037	1380,0	1908,48	790,4	245,29
5,035	+ 0,0015	9,9314	17,037	1380,0	1908,65	790,4	245,29
5,032	+ 0,0008	9,9268	17,037	1379,8	1906,55	790,4	245,29

Het aantal toegevoegde calorieën per graad is achtereenvolgens: 375,12; 375,31; 375,42; 377,57; 377,08 en 376,91. De som van de warmtecapaciteit van de decaline en de waterwaarde van den calorimeter hiervan afgetrokken, levert het aantal calorieën per graad, aan het tin toegevoerd; deelen

wij deze waarden door het aantal grammen tin, dan krijgen wij de spec. warmte van grauw tin tusschen 13° en 18° , n.l. 0,0526; 0,0528; 0,0530; 0,0528; 0,0522 en 0,0520, gemiddeld: 0,0526.

Zooals uit de zevende kolom van Tabel X blijkt, zijn de proeven uitgevoerd in twee series. Hierover is reeds op pag. 19 gesproken. Daar gedurende alle proeven, in Tabel X vermeld, het grauwe tin zich steeds boven het overgangspunt bevond, zijn deze proeven niet als definitief beschouwd. Wij hebben de bepaling der spec. warmte herhaald tusschen 8° en 13° (zie pag. 65).

j. De spec. warmte van wit tin tusschen 13° en 18° .

De proeven tot vaststelling der spec. warmte van wit tin tusschen 13° en 18° zijn uitgevoerd in drie series van twee bepalingen. Tusschen elke twee bepalingen werd de petroleum snel afgekoeld door een sterken straal water door de afkoelinrichting te voeren; de calorimeterinhoud volgde dan langzamer. Na ongeveer drie uur was de stand van T_1 weer 1° .

Aleer wij voor de tweede maal verwarmden, wachtten wij nog een uur om zeker te zijn, dat het temperatuurevenwicht was bereikt. Na de tweede serie hebben wij de tinvulling vernieuwd (pag. 21).

De eerste, hier niet verder beschreven proeven, stemden zeer slecht overeen. Als oorzaak vonden wij, dat tusschen de proeven het witte tin een behandeling had ondergaan, welke veroorzaakte, dat een gedeelte van het materiaal zich in den grauwen vorm had omgezet. Om n.l. zeker te zijn, dat na het voorbereiden van een proef, de temperatuur van den calorimeterinhoud niet boven 13° lag, zetten wij den cylinder C met het tin gedurende den voorafgaanden nacht in een ijskist. Hierbij zette een klein gedeelte van het witte tin om; uit de zoo ontstane grauwe modificatie vormde de witte zich weer terug gedurende de proef.

Nu heeft Br o e n s t e d ¹⁾ bewezen, dat deze terugvorming

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 88. 479. (1914).

onder een aanmerkelijke warmte-absorptie verloopt. Het gevolg was dus, dat als spec. warmte een te hooge waarde verkregen werd. Door nauwkeurig ervoor te zorgen, dat het tin tusschen de proeven niet beneden 13° afgekoeld werd, en na er ons van overtuigd te hebben, dat het tin niet meer van de grauwe modificatie bevatte dan voor de afkoeling beneden 13° , (het werd n.l. drie uur op 120° verhit en bezat daarna weer het spec. gewicht $d^{18}_{16} = 7,265$) stemden de uitkomsten overeen binnen de te verwachten foutengrens.

Deze feiten vooral maakten het gebiedend noodzakelijk de proeven met het grauwe tin beneden 13° te herhalen.

Voor de bepalingen met het witte tin zijn de evenwichtsconstanten voor eenige kamertemperaturen bepaald. Het aanbreken van den zomer maakte het n.l. onmogelijk de kamer op constante temperatuur te houden. De evenwichtsconstanten waren:

bij 16° en 1° op T_1 : $0,705^{\circ}$; bij 6° op T_1 : $0,605^{\circ}$;

bij 17° en 1° op T_1 : $0,725^{\circ}$; bij 6° op T_1 : $0,625^{\circ}$;

bij 18° en 1° op T_1 : $0,745^{\circ}$; bij 6° op T_1 : $0,645^{\circ}$;

De stralingsconstante bedroeg: $0,014^{\circ}$.

De verkregen waarden voor de spec. warmte van het

De verkregen metingen met het witte, tetragonale tin vindt men in Tabel XI.

TABEL XI

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/graad	Gew. tin	Warmte cap. dec.
4,947	— 0,0031	9,9548	17,053	1379,4	1915,05	385,44	1002,5	241,28
4,947	— 0,0014	9,9510	17,051	1380,4	1915,22	385,34	1002,5	241,28
4,916	+ 0,0094	9,9442	17,051	1380,0	1912,05	386,25	1002,5	241,93
4,920	— 0,0019	9,9440	17,051	1379,2	1910,87	386,58	1002,5	241,93
4,921	+ 0,0010	9,9350	17,051	1380,6	1909,22	385,97	1011,5	240,76
4,934	— 0,0056	9,9344	17,051	1380,4	1908,75	385,37	1011,5	240,76

Door van de cijfers in de zevende kolom weer de som van waterwaarde en warmtecapaciteit der decaline af te trekken, krijgen wij het door het tin geabsorbeerde aantal calorieën. Dit, gedeeld door het gewicht, levert ons de spec. warmte van wit tin tusschen 13° en 18° .

Deze waarden zijn: 0,0535; 0,0534; 0,0537; 0,0540; 0,0541; 0,0536; gemiddeld: 0.0537 ± 0.0003 .

De waarden, verkregen met tin, dat 's nachts in de ijskist gestaan had, zijn: 0,0545; 0,0546 en 0,0552, aanmerkelijk hooger dus.

k. De waterwaarde van den oorspronkelijken calorimeter tusschen 8° en 13° .

Om tot de spec. warmte van grauw tin tusschen 8° en 13° te komen, was het noodzakelijk de waterwaarde van den oorspronkelijken calorimeter en de spec. warmte der decaline tusschen die temperaturen eerst te leeren kennen.

Bij deze bepalingen was het niet mogelijk de vloeistof in het zilveren vat af te wegen, daar dit dan tengevolge van de lage temperatuur der vloeistof met waterdamp uit de lucht zou beslaan. Om dit te voorkomen, werd de op pag. 47 beschreven methode gebruikt. Verder waren deze proeven, wat haar uitvoering betreft, geheel gelijk aan de vorige.

Voor de waterwaarde van den oorspronkelijken calorimeter, werden de volgende cijfers verkregen. (Tabel XII).

TABEL XII

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd. sec.	Q	Q/graad	Warmte- cap. van het water	Water- waarde
5,087	— 0,0005	14,7062	14,849	1258,6	4379,40	858,45	822,95	35,50
5,074	+ 0,0019	14,6862	14,849	1249,2	4369,60	858,28	822,84	35,44
5,098	+ 0,0010	14,6990	14,849	1260,0	4362,00	857,96	822,18	35,78

Het gemiddelde van deze waarden bedraagt: **35,57**, een bedrag, dat goed overeenstemt met dat, voor de waterwaarde tusschen 13° en 18° gevonden, n.l.: 35,75.

De graadwaarde der thermometers bij deze proeven bedroeg: 1,003; de spec. warmte van water bij de temperatuur der proef: 1,0015 (zie pag. 47).

De metingen zijn alle bij 18° kamertemperatuur uitgevoerd; de evenwichtsconstante varieerde bij deze temperatuur tusschen $0,135^{\circ}$ en $0,115^{\circ}$.

De stralingsconstante bedroeg: $0,0056^{\circ}$.

1. De spec. warmte van decaline tusschen 8° en 13° .

Vóór deze proeven destilleerden wij de decaline nog eens, daar zij zich in den loop der vorige bepalingen eenigszins gekleurd had.

De bepalingen hadden in den zomer plaats, evenals die tot vaststelling van de waterwaarde van den veranderden calorimeter. Daar wij echter voor de behandeling van het grauwe tin een vertrek wenschten met een temperatuur beneden 13° graden, moesten wij met de bepalingen met dit tin wel wachten tot den winter. Na de waterwaarbepaling is de decaline dan ook twee en een halve maand bewaard. Voor dat wij met de tinbepalingen begonnen, controleerden wij met een enkele meting de vroeger gevonden waterwaarde van den veranderden calorimeter. Deze scheen nu een andere waarde te hebben, wat wij toeschreven aan terugloopen der spec. warmte van de decaline. Een hernieuwde bepaling van deze grootheid, leerde ons, dat ons vermoeden juist was geweest. De waterwaarde van den veranderden calorimeter, bepaald met gebruikmaking van het nieuw gevonden cijfer voor de spec. warmte der decaline, bleek de vroeger gevonden waarde op te leveren.

Direct na deze bepalingen lieten wij die met het tin volgen, en overtuigden ons er ten slotte van, dat de spec. warmte van de decaline, gedurende den tijd van deze bepalingen niet veranderd was.

In Tabel XIII hebben wij de eerste zoowel als de tweede reeks bepalingen der spec. warmte van de decaline opgenomen; in Tabel XIV die tot vaststelling van de waterwaarde van den veranderden calorimeter.

TABEL XIII

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/graad	Gew. dec. op ll. gereduc.	Spec. warmte dec.
5,056	+ 0,0011	8,8976	14,848	1260,6	1605,56	316,54	730,67	0,38454
5,075	+ 0,0005	8,9058	14,148	1260,0	1607,82	315,84	728,64	0,38463
5,112	+ 0,0005	8,9514	14,848	1259,4	1623,67	316,64	730,87	0,38457
5,117	+ 0,0000	9,9580	14,849	1260,0	1626,70	316,96	731,66	0,38459
5,139	+ 0,0014	8,9816	14,848	1259,0	1634,15	316,97	731,74	0,38457
gemiddeld: 0,38458.								
5,112	+ 0,0007	8,9446	14,843	1259,4	1621,82	316,26	731,45	0,38375
5,106	+ 0,0018	8,9410	14,843	1260,0	1621,26	316,46	731,82	0,38388
gemiddeld: 0,38381.								

Voor de bepalingen van Tabel XIII was het weer noodzakelijk de evenwichtsconstante in haar afhankelijkheid van de kamertemperatuur vast te stellen.

Zij bedroeg bij 18°: 0,110—0,050°;
 bij 19°: 0,120—0,060°;
 bij 20,5°: 0,140—0,080°.

De stralingsconstante was 0,011°.

m. De waterwaarde van den veranderden calorimeter tusschen 8° en 13°.

De evenwichtsconstante behoefde slechts bij 18,5° bepaald te worden, daar alle proeven bij deze temperatuur uitgevoerd zijn. Zij bedroeg: 0,090°—0,060°; de stralingsconstante was 0,011°.

Bij deze proeven was de as B onderbroken door een eb-nieten tusschenstuk, aangebracht ter hoogte van de huls H.

TABEL XIV

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/graad	Warmte- cap. dec.	Water- waarde
4,883	— 0,0030	10,1774	17,1965	1260,4	1813,71	370,56	284,44	86,12
4,865	— 0,0067	10,1509	17,1920	1260,8	1805,33	370,48	284,37	86,11
4,839	— 0,0014	10,1393	17,1915	1260,0	1800,09	370,99	284,75	86,24
4,913	— 0,0004	10,2140	17,1915	1260,2	1826,99	370,78	284,49	86,29
4,940	+ 0,0012	10,2710	17,2545	1259,2	1839,25	371,12	285,01	86,11
4,931	+ 0,0004	10,2523	17,2530	1260,0	1833,98	370,77	284,45	86,22
gemiddeld: 86,17.								
4,858	— 0,0003	10,4326	1729,66	1199,8	1803,63	370,16	284,06	86,10

Tabel XIV is verdeeld in drie stukken; het eerste stuk bevat de waarden der metingen, bij welker berekening gebruik is gemaakt van de spec. warmte der decaline: 0,38458; in het tweede en derde gedeelte is gebruik gemaakt van de waarde: 0,38381. Dit derde gedeelte heeft betrekking op de controlebepaling.

Als waterwaarde tusschen 13° en 18° is aangenomen: 86,17.

n. De spec. warmte van grauw tin tusschen 8° en 13°.

Doordat het tin thans veel fijner was, dan bij de bepalingen tusschen 13° en 18° (zie pag. 20), was het mogelijk meer materiaal in de bus C te brengen, n.l. ± 890 gr.

Hiermede zijn twee reeksen bepalingen uitgevoerd.

De kamertemperatuur varieerde niet gedurende de proeven; wij hebben dus slechts één stel evenwichtsconstanten bepaald, n.l. 0,083°—0,058°.

De stralingsconstante bedroeg $0,011^\circ$.

De verkregen uitkomsten zijn in Tabel XV samengevat.

TABEL XV.

Temper. stijg. niet gecorr.	Stral. corr.	Potent. verschil	Weerst. verw. dr.	Tijd sec.	Q	Q/graad	Gew. tin	Warmte cap. dec.
4,940	+ 0,0040	10,4430	17,2935	1260,2	1898,45	382,15	875,71	253,68
4,929	+ 0,0009	10,4466	17,2952	1259,8	1899,17	384,09	875,71	254,68
4,939	+ 0,0000	10,4376	17,2962	1259,8	1895,74	382,69	875,71	253,48
4,938	- 0,0007	10,4343	17,2982	1261,0	1896,09	382,89	875,71	253,45
4,902	+ 0,0018	10,4285	17,3000	1260,8	1893,48	384,97	895,35	254,51
4,918	+ 0,0002	10,4329	17,2995	1259,4	1892,99	383,76	895,35	253,62
4,903	- 0,0011	10,4307	17,2988	1259,6	1892,61	384,95	895,35	254,48

Door van de getallen in de zevende kolom (Q/graad) de som van de warmtecapaciteit der decaline (laatste kolom) en de waterwaarde (86,17) af te trekken, verkrijgen wij het door het tin geabsorbeerde aantal calorieën. Deze waarden, gedeeld door het bijbehorende aantal grammen tin, levert ons de spec. warmten van grauw tin tusschen 8° en 13° , zooals deze in de zeven metingen gevonden zijn, n.l.: 0,04910; 0,04936; 0,04915; 0,04944; 0,04947; 0,04911 en 0,04948.

Het gemiddelde hiervan is: $0,0493 \pm 0,0002$.

o. Samenvatting van de in dit hoofdstuk behandelde resultaten.

Met den door Cohen en Moesveld geconstrueerden adiabatischen, electrischen calorimeter hebben wij met behulp van decaline als calorimetervloeistof, na een daartoe noodzakelijke verandering van dezen calorimeter de spec. warmte van wit, zoowel als van grauw tin bepaald tusschen 13° en 18° .

Voor wit tin werd gevonden: $0,0537 \pm 0,003$; voor grauw tin: $0,0526$.

Op grond van het feit, dat gevonden was, dat het overgangspunt van wit $\rightleftharpoons$ grijs tin tusschen 12° en 14° ligt, konden wij deze waarde voor de spec. warmte van grijs tin niet vertrouwen.

Wij hebben deze waarde toen opnieuw bepaald tusschen 8° en 13° .

Nu vonden wij: $0,0493 \pm 0,0002$.

HOOFDSTUK IV.

DE OUDERE SPECIFIEKE WARMTE-BEPALINGEN.

a. Inleiding.

Het is van belang, de in de literatuur opgeteekende bepalingen van de spec. warmten van grauw en van wit tin te vergelijken met de door ons verrichte onderzoeken.

Hierbij zullen wij aan de verschillende oudere metingen zekere eischen moeten opleggen en vaststellen, in hoeverre die bepalingen hieraan hebben voldaan. In de eerste plaats zullen wij moeten nagaan of het gebezigde materiaal voldoet aan de eischen van chemische en physische zuiverheid en verder of van de methoden van bepaling verwacht kan worden, dat hiermede betrouwbare resultaten verkregen kunnen zijn.

In verband hiermede hebben wij alle, door ons in de literatuur gevonden bepalingen, waarvan de uitkomsten vergeleken kunnen worden met die, door ons verkregen (doordien die uitkomsten op ongeveer gelijke temperatuur betrekking hebben), vereenigd in twee tabellen. (Tabel XVI en Tabel XVII).

In de eerstgenoemde vinden wij de bepalingen met wit, in de tweede die met grauw tin. Zij zijn gerangschikt volgens werkwijze en datum.

b. Overzicht der oudere bepalingen.

TABEL XVI.

Wit tin.

Spec. warmte		Gebruikte methode.	Naam v. d. onderzoeker.
$c_{\text{kamertemp.}}$	= 0,0514	Methode der afkoeling.	Dulong en Petit ¹⁾ .
c_{10}	= 0,04959	"	Spring ²⁾ .
c_{20}	= 0,05032	"	"
c_{18}	= 0,0524	"	Jaeger en Dies- selhorst ³⁾ .
c	= 0,0559	IJscalorimeter	Bunsen ⁴⁾ .
c_{0-15}	= 0,0523	"	Wigand ⁵⁾ .
c_{0-15}	= 0,0528	"	"
c_{15}	= 0,0507	Mengmethode	Bède ⁶⁾ .
c_0	= 0,0536	"	L. Lorenz ⁷⁾ .
c_{10}	= 0,05307	"	Tomlinson ⁸⁾ .
c_{20}	= 0,05375	"	"
c_0	= 0,0528	"	Behn ⁹⁾ .
c_{18}	= 0,0535	"	"
c_{17}	= 0,0548	"	Tilden ¹⁰⁾ .
c_0	= 0,0536	"	Schimpff ¹¹⁾ .
c_{50}	= 0,0554	"	"

1) Annales de Chim. et de Phys. (2) 10. 395. (1819).

2) Bull. de l'Acad. royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belg. (3) 11. 355. (1886).

3) Wiss. Abh. der Physik. Techn. Reichsanst. 3. 362. (1900).

4) Ann. d. Physik u. Chemie 141. 27. (1870).

5) Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. ges. Naturwiss. Marburg. 196. (1906); Ann. d. Physik (IV) 22. 64. (1907); Zeitschr. f. Elektrochemie 20. 38 (1914).

6) Fortschr. d. Physik i. Jahre 1855, 379.

7) Wiedem. Ann. 13. 437. (1881).

8) Proc. Royal Soc. 37. 107. (1884).

9) Ann. d. Physik. (IV) 1. 257. (1900).

10) Philos. Trans. A 203/204. 139. (1904).

11) Zeitschr. f. physik. Chemie. 71. 257. (1910).

Spec. warmte	Gebruikte methode.	Naam v. d. onderzoeker.
c_{39} = 0,0521	„Kupferkalorimeter“	Ewald ¹⁾ .
c_{28} = 0,0541	„	„
$c_{0-19,6}$ = 0,05382	„	Broensted ²⁾ .
$c_{17,8}$ = 0,05398	Electrisch	Gaede ³⁾ .
c_0 = 0,05363	„	H. E. en E. Griffiths ⁴⁾ .
$c_{28,4}$ = 0,05465	„	„
c_0 = 0,05383	Vacuumcalorimeter	Broensted ⁵⁾ .
c_{15} = 0,05393	„	„
$c_{13,3}$ = 0,05282	„	Lange ⁶⁾ .

TABEL XVII.

Grauw tin.

Spec. warmte	Gebruikte methode.	Naam v. d. onderzoeker.
c = 0,0545	IJscalorimeter	Bunsen ⁷⁾ .
c_{0-15} = 0,0484	„	„
c_{0-15} = 0,0510	„	Wigand ⁸⁾ .
$c_{0-19,6}$ = 0,04962	„Kupferkalorimeter“	Broensted ⁹⁾ .
$c_{0-19,6}$ = 0,05059	„	„
c_0 = 0,04971	Vacuumcalorimeter	Broensted ¹⁰⁾ .
c_{15} = 0,04979	„	„
$c_{10,7}$ = 0,05164	„	Lange ¹¹⁾ .

1) Ann. d. Physik. 44. 1213. (1914).

2) Zeitschr. f. Elektrochemie. 18. 714. (1912).

3) Physik. Zeitschr. 4. 105. (1902).

4) Proc. Royal Soc. A. 88. 549. (1913).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie. 88. 479. (1914).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie. 110. 343. (1924).

7) Ann. d. Physik u. Chemie. 141. 27. (1870).

8) Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. ges. Naturwiss. Marburg. 196 (1906); Ann. der Physik (IV) 22. 64. (1907); Zeitschr. f. Elektrochemie 20. 38. (1914).

9) Zeitschr. f. Elektrochemie. 18. 714. (1914).

10) Zeitschr. f. physik. Chemie. 88. 479. (1914).

11) Zeitschr. f. physik. Chemie. 110. 343. (1924).

c. Bespreking van de oudere bepalingen.

De onderzoekers, die zich met wit tin bezig hebben gehouden, geven meestal geen zekerheid omtrent de chemische zuiverheid van het door hen gebruikte materiaal, of zij bepalen zich ertoe te melden, dat het tin zuiver was. Enkele, o.a. Broensted en Lange gebruiken tin „Kahlbaum."

Evenmin als bij de andere onderzoeken, vinden wij bij de laatstgenoemde een opgave van het gehalte aan oxyde van het tin.

Toch mogen wij al deze bepalingen niet waardeloos verklaren, daar de waarschijnlijkheid, dat de eventuele verontreinigingen geen, of een geringen invloed op de uitkomst gehad hebben, zeer groot is.

Ook wat de physische zuiverheid betreft, worden wij, uit den aard der zaak, door geen der onderzoekers voldoende ingelicht.

Onze eigen bepalingen (pag. 16) hebben echter uitgewezen, dat de physische zuiverheid van tevoren gesmolten tin voldoende is.

Wat dus bij de beoordeeling der bepalingen het meeste gewicht in de schaal zal leggen, is de gevolgde werkwijze.

Van de methode der afkoeling zijn de voornaamste bepalingen die van Jaeger en Diesselhorst.

De methode van Dulong en Petit wordt reeds door Regnault¹⁾ voldoende gecritiseerd en ook tegen Spring's werk is aan te voeren, dat hierbij geen rekening gehouden is met de warmtegeleiding van het tin.

Het eigenlijke doel van het onderzoek van Jaeger en Diesselhorst was het meten van het warmtegeleidingsvermogen van verschillende metalen.

Daartoe brachten zij deze in staafvorm en plaatsten de staaf met de uiteinden in thermostaten, die beide op 10° gehouden werden.

1) Ann. de Chim. et de Phys. (2). 73. 5. (1840).

Zij leidden nu door de staaf een electrischen stroom. De staaf wordt daardoor warmer en er zal warmte naar de thermostaten vloeien. De staaf is zoo goed mogelijk tegen warmteuitwisseling geïsoleerd, zoodat tenslotte een evenwichtstoestand bereikt wordt.

Het midden van de staaf zal het warmst zijn, de temperatuur naar de uiteinden tot 10° dalen. Hoe die temperatuurverdeeling is, wordt gemeten met drie thermo-elementen, die op regelmatige wijze over de staaf verdeeld zijn.

Uit de zoo bepaalde temperatuurverdeeling wordt, met behulp van het electrisch geleidingsvermogen, dat voor warmte uitgerekend.

Gaat men uit van den begintoestand, waarbij de temperatuur der staaf overal gelijk is, dan zal na het inschakelen van den stroom, de manier, waarop het evenwicht bereikt wordt, afhankelijk zijn van de spec. warmte van het metaal. Jaeger en Diesselhorst hebben een formule opgesteld, waarmede de spec. warmte kan worden berekend uit de waargenomen temperatuursverandering.

Deze formule heeft den vorm: $c = \frac{J}{m} \frac{2w}{\left(\frac{dt}{du}\right)_0}$

Hierin is: c : de spec. warmte,

J : de stroomsterkte,

m : de halve massa tusschen de beide uiterste boringen voor de thermo-elementen,

w : de helft van den electrischen weerstand tusschen dezelfde plaatsen,

$\left(\frac{du}{dt}\right)_0$: de verandering van de temperatuur der middelste boring met den tijd, direct na het inschakelen van den stroom.

Een onregelmatigheid in den weerstand van het metaal doet zich natuurlijk gelden in de spec. warmte. Want, ofschoon weerstand en stroomsterkte beide in den teller der formule voorkomen, komt de stroomsterkte er quadratisch in voor.

Dat er bij het tin onregelmatigheden in den weerstand optreden, melden de auteurs zelf:

„Das Zinn, welches schon durch seine grosse elektrische Inhomogenität besonders auffiel, zeigt, der bereits ausgesprochenen Ansicht über den Charakter seiner Inhomogenität entsprechend, am Draht ein bedeutend (über 5%) grösseres Leitvermögen.“

Voor een draad zouden Jaeger en Diesselhorst een grootere J , en een kleinere w gevonden hebben, dan voor de staaf. Dat wil zeggen, dat c grooter zou zijn uitgevallen.

De waarde, die Jaeger en Diesselhorst vinden, is inderdaad te laag, n.l. 0,0524 voor c_{18} .

De ijscalorimeter is een gevaarlijk instrument, wanneer het de bepaling der spec. warmte van wit tin geldt. Het tin is dan immers voortdurend buiten het stabiele gebied.

Dit kan echter niet de abnormaal hooge waarde, door Bunsen verkregen, verklaren. Waarschijnlijk moeten wij dat feit toeschrijven aan een fout, den ijscalorimeter eigen. De dichtheid van ijs is n.l. een grootheid, voor welke door verschillende onderzoekers een verschillende waarde gevonden is. Of wij dit moeten toeschrijven aan luchtinsluiting, of wel, dat wij hier ook weer stuiten op een geval van niet constante samenstelling ten gevolge der gelijktijdige aanwezigheid van meer dan één modificatie, is nog niet uitgemakt.

Zooals Cohen en Moesveld reeds betoogd hebben¹⁾ geeft Wigan zelf op, nòch op chemische, nòch op physische zuiverheid van zijn praeparaten gelet te hebben. Het was er hem slechts om te doen het teeken van het verschil der spec. warmten van wit en van grauw tin vast te stellen. De door hem gevonden waarden hebben dan ook geen quantitative beteekenis.

1) Versl. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam. XXXIII. 853. (1923); Zeitschr. f. physik. Chemie. 115. 151. (1925).

Ofschoon aan de mengmethode vele onnauwkeurigheden kleven, hebben de meeste onderzoekers zich veel moeite gegeven, die onnauwkeurigheden zoo gering mogelijk te doen zijn. De waarde, die zij verkregen, is echter niet de ware spec. warmte, maar de gemiddelde. De bepalingen loopen n.l. alle over een aanzienlijk temperatuurtraject, meestal van 100° tot kamertemperatuur.

Vele onderzoekers hebben getracht uit de gemiddelde, de ware spec. warmte af te leiden met behulp van een interpolatieformule.

De waarden, volgens de mengmethode bepaald, die in Tabel XVI opgenomen zijn, zijn op deze wijze berekend. Over het algemeen loopen zij niet veel uiteen.

Het temperatuurinterval, waarbij een „Kupferkalorimeter" volgens N e r n s t werd gebruikt, is veelal kleiner dan dat der mengmethode.

Zoo kunnen wij voor het cijfer, door B r o e n s t e d op deze wijze gevonden, wel van de ware spec. warmte bij het gemiddelde van de temperaturen, waartusschen hij werkt, spreken.

Aan de door hem gevonden waarde, $c_{0-19,6} = 0,05382$ is dan ook vertrouwen te schenken, temeer, daar deze zoo goed overeenstemt met die, welke hij zelf met den vacuum-calorimeter vastgesteld heeft, n.l. $c_0 = 0,05383$; $c_{15} = 0,05393$.

Ook de metingen van G a e d e en E. H. en E. G r i f f i t h s verdienen „grosso modo" vertrouwd te worden.

De laatstgenoemden werken met een zeer groote hoeveelheid materiaal, 2,5 KG., die zij dan uit den aard der zaak slechts over een klein traject behoeven te verwarmen. Hierdoor krijgen echter kleine fouten in de temperatuurmeting grooten invloed. Ook is het zeer lastig te controleeren, of de geheele tinmassa wel dezelfde temperatuur heeft. Of de nauwkeurigheid, die de auteurs, door het opgeven van vijf decimalen doen veronderstellen, inderdaad is bereikt, kan in twijfel getrokken worden.

Ditzelfde geldt ook voor de metingen van G a e d e.

Doordien zijn bepalingen niet adiabatisch verliepen, moet in de temperatuurmeting wel een onnauwkeurigheid schuilen, welker bestaan G a e d e blijkbaar niet vermoedt, daar hij vijf decimalen opgeeft.

De zeer lage waarde, door L a n g e gevonden, is niet zoo direct te verklaren en moet wellicht aan een systematische fout in zijn werkwijze worden toegeschreven.

Beschouwen wij nu de bepalingen met grauw tin verricht, zooals die opgegeven zijn in Tabel XVII.

Zelfs al was de door de vier onderzoekers gevolgde methode ideaal, dan nog zouden wij de uitkomsten niet kunnen vertrouwen, daar niet alleen niets vaststaat omtrent de physische zuiverheid van het gebruikte materiaal, maar het ook hoogst waarschijnlijk is, dat die physische zuiverheid geheel onvoldoende geweest is.

Met de door ons vastgestelde waarde $0,0493 \pm 0,0002$ bestaan er dan ook verschillen, die tusschen 1 % en 10 % varieeren.

Indien wij het gemiddelde nemen van de meest betrouwbare uitkomsten met wit tin gevonden, n.l. die van E w a l d, G a e d e, E. H. en E. G r i f f i t h s en B r o e n s t e d (volgens twee methoden) voor zoover de bepalingen uitgevoerd zijn bij een temperatuur, die direct te vergelijken is met die van ons onderzoek (13° — 18°), dan krijgen wij: 0,05388.

Hiermede stemt de door ons gevonden waarde: $0,0537 \pm 0,0003$ voldoende overeen.

Het gemiddelde van de bepalingen van L. L o r e n z, T o m l i n s o n, B e h n, T i l d e n, S c h i m p f f, E w a l d, G a e d e, E. H. en E. G r i f f i t h s en B r o e n s t e d (volgens twee methoden) dus van tien waarden, bedraagt: 0,05377.

Ook hiermede stemt onze waarde goed overeen.

HOOFDSTUK V.

DE INVLOED VAN DEN DRUK OP HET OVERGANGSPUNT

GRAUW TIN $\rightleftharpoons$ WIT TIN.

Omtrent den invloed van den druk op het overgangspunt grauw tin $\rightleftharpoons$ wit tin is, voor zoover wij weten nog niets bekend.

Uit de bepaling van de overgangswarmte door Broensted¹⁾ vindt men met behulp van de vergelijking van Clapeyron-Clausius: $\frac{dt}{dp} = - 0,0556$ graad/atmosfeer, d.w.z. bij 250 atmosferen druk ligt het overgangspunt bij $- 1^{\circ}$.

De zoo juist genoemde bepaling van Broensted is echter niet te vertrouwen, daar wij geen zekerheid verkrijgen over het feit, of het materiaal vóór het in den calorimeter gebracht werd fysisch zuiver grauw tin was en of, nadat de bepaling afgegaan was, dit grauwe in fysisch zuiver wit tin was overgaan.

Het was dus van belang, langs indirecten weg de door Broensted gevonden waarde te controleeren.

Hiervoor kwam de bepaling van den drukinvloed op het overgangspunt in de eerste plaats in aanmerking.

Bepalingen met overgangselementen bij hoogen druk leverden, evenals die bij den druk der atmosfeer, geen resultaat op.

Wij wilden daarna trachten ons doel langs dilatometrischen weg te bereiken. Hiertoe werd een mengsel van grauw en wit tin bereid, waarvan, doordat de componenten herhaaldelijk van den eenen vorm in den anderen waren overgevoerd, ver-

1) Zeitschr. f. physik. Chemie. 88. 479. (1914).

wacht kon worden, dat het zeer reactief was. In deze verwachtingen werden wij echter bedrogen.

Het mengsel van ongeveer 75 % grauw en 25 % wit tin, zeer fijn verdeeld, weigerde om te zetten in de nabijheid van het overgangspunt.

Wij moeten echter niet vergeten, dat de druk hier het overgangspunt belangrijk verlaagt. Omzettingen in de buurt hiervan verlopen dus onder een hoogen druk bij een lagere temperatuur dan bij den druk der atmosfeer, en hierdoor uit den aard der zaak langzamer.

Dat wij toch gewag maken van deze proeven, die met een meer reactief tin genomen, zeer zeker nog eens resultaat kunnen opleveren, is om het toestelletje te beschrijven, dat voor deze proeven geconstrueerd werd en dat, wellicht later nog eens goede diensten kan bewijzen.

Het is afgebeeld in fig. 5; in de bovenste helft der fig. kijken wij er tegen aan, in de benedenste helft er op.



Fig. 5.

Het apparaatje bestaat uit een halfcylindervormig, glazen reservoir R (hoog 12,2 cM., straal 1,8 cM.).

Van boven en van beneden is dit reservoir gesloten, maar het bevat bovenaan, op de vlakke voorzijde, een openingetje, waarop het glazen kniestukje S gesmolten is. Dit bezit een geslepen uiteinde. Hierin past het slijpstuk van een been der U-buis L, welke iets lager bolvormig is uitgeblazen. Zij gaat dan in een capillair over, waarop in het andere been weer een bolletje geblazen is, dat aan de bovenzijde in het wijdere, open buisje K uitmondt. (Dit gedeelte van het apparaat kan waarschijnlijk nog verbeterd worden, door het slijpstuk van het U-buisje óm het kniestuk van het reservoir te doen sluiten. Het ineen zetten van het toestel zal daardoor handiger zijn).

De platinadraden P_1 en P_2 , die hun zeer spitse punt juist in het begin van de opening der capillair hebben, zijn in de bolletjes ingesmolten. De platinadraad P_3 is in het midden van het horizontale stuk der capillair ingesmolten. Op de naar buiten uitstekende gedeelten van deze platinadraden zijn de buisjes B_1 , B_2 en B_3 gesmolten, die met kwik gevuld kunnen worden.

Het geheele toestelletje past in een blikken mandje, dat onder aan den deksel van een drukkombom gehangen kan worden. (Zie voor deze drukkombom en de installatie om den druk aan te brengen en constant te houden, de verschillende, hierop betrekking hebbende, publicaties van Ernst Cohen en medewerkers in de Zeitschrift für physikalische Chemie, Piezochemie kondensierter Systeme door Ernst Cohen en W. Schut, Leipzig 1919 en Physico-chemical Metamorphosis and Some Problems in Piezochemistry door Ernst Cohen, New-York en Londen 1926).

De halve cylinder wordt liefst met een mengsel der beide modificaties der te onderzoeken stof gevuld en daarna met decaline volgezogen, zoodat alle lucht uit het reservoir verdreven is.

In de U-buis capillair brengt men kwik tot 2 mM. beneden

de platinapunten P_1 en P_2 . Hierop wordt aan beide zijden water geschonken, zoodat het open bolletje en buisje er geheel mede gevuld zijn, het andere bolletje slechts halverwege. Dit en het slijpstuk worden met decaline aangevuld.

Na het inwrijven van het slijpstuk met Ramsay-vet, wordt het toestelletje gesloten en in de drukbom gebracht. De thermostaat hiervan is dan reeds geregeld.

De bom wordt met olie volgepompt en de druk aangebracht.

Het water zal hierdoor in het open been naar binnen worden geperst, het kwik dus in het bolletje waarin P_1 , waarin het als een druppel blijft liggen. Men brengt den druk, afhankelijk van de stof, (bij tin ± 50 atm.) boven den druk, waarbij men de omzetting wil bestudeeren, en laat hem daarna af tot den gewenschten.

De reservoirinhoud zal uitzetten en het kwik weer in de U-buis terugkeeren. Het kwik oefent dan een soort ventielwerking uit.

Nu staat het kwik bij de gewenschte temperatuur en den gewenschten druk zoodanig in de capillair, dat het de platinapunten P_1 en P_2 juist niet aanraakt.

Vóór het ineen zetten hebben wij de koperdraden, die door den deksel van de drukbom heen verbonden zijn met contactklemmetjes, in de met kwik gevulde buisjes B_1 , B_2 en B_3 gestoken.

Door een galvanometer, (met den nulstand in het midden der schaal) twee accumulatoren en eventueel een weerstand geschikt met de contactklemmen te verbinden, zoodanig, dat indien het kwik contact maakt tusschen P_1 en P_3 de galvanometer naar rechts, en bij contact tusschen P_2 en P_3 naar links uitslaat, kunnen wij de beweging van het kwik in de capillair volgen.

Bij juiste manipulatie is de toestand dus zoo:

De galvanometer slaat niet uit; doet dit echter naar links, indien de druk iets afgelaten wordt, naar rechts, indien de druk iets verhoogd wordt.

Een inkrimping of uitzetting van den reservoirinhoud doet zich dus direct kennen door een uitslag van den galvanometer.

Op deze wijze kunnen wij de richting van omzetting in den drukdilatometer bij de gewenschte temperatuur en den gebij een bepaalde temperatuur tusschen twee drukken, en bij een bepaalde temperatuur tusschen twee drukken, en bij een bepaalden druk tusschen twee temperaturen insluiten.

Zooals wij reeds opmerkten, is ons dit bij het door ons gebruikte tinpraeparaat niet gelukt.

Gedurende 5 dagen bij $6,7^{\circ}$ en 147 atmosferen,
gedurende 7 dagen bij $6,8^{\circ}$ en 127 atmosferen,
gedurende 4 dagen bij $6,8^{\circ}$ en 192 atmosferen waargenomen, werd geen verandering in den stand van het kwik opgemerkt.

Mochten er met ons tinpraeparaat dus al grenzen gevonden kunnen worden, dan liggen deze zoover uiteen, dat hieruit geen conclusie van éénige waarde over den invloed van den druk op het overgangspunt te trekken valt.

HOOFDSTUK VI.

KORTE SAMENVATTING VAN DE VERKREGEN RESULTATEN

Uitgaande van wit (tetragonaal) tin, waarvan bewezen werd, dat het chemisch zuiver was, werd chemisch zuiver grauw tin bereid, welks physische zuiverheid langs twee wegen werd vastgesteld.

Van dit chemisch en physisch zuivere grauwe tin werd gevonden, dat de dichtheid ($d^{13/4}$) bij de overgangstemperatuur 5,765 bedraagt.

Uit verschillende bepalingen werd geconcludeerd, dat het spec. gewicht ($d^{13/4}$) van chemisch zuiver wit tin, dat tevoren gesmolten is geweest: 7,285 bedraagt.

Door grauw tin te verhitten werd echter een wit tin verkregen van de dichtheid: 7,265, een waarde, die door verder verhitten niet meer kon worden verhoogd. Als eenige verklaring werd hiervoor gegeven, dat de laatste resten grauw tin uitermate bestendig zijn.

Bij ons onderzoek is gebleken, dat onze kennis omtrent allotrope omzettingen nog zeer gering is.

Van ons tin werd een chemisch en physisch zuiver grauw en wit tin-praeparaat bereid en hiervan bepaalde men de spec. warmten.

De spec. warmte van grauw tin bleek te zijn: $0,0493 \pm 0,0002$, bepaald tusschen 8° en 13° , die van wit tin: $0,0537 \pm 0,0003$, bepaald tusschen 13° en 18° .

Voor deze bepalingen werd gebruik gemaakt van den door Cohen en Moesveld geconstrueerden adiabatischen, electrischen calorimeter, die echter gedeeltelijk veranderd moest worden.

Langs dilatometrischen weg is vastgesteld, dat het overgangspunt grauw tin $\rightleftharpoons$ wit bij $13^{\circ} \pm 1^{\circ}$ ligt.

Bij pogingen om dit resultaat met behulp van overgangselementen te bevestigen, stuitte wij op dezelfde moeilijkheden, waarmede Br o e n s t e d reeds kennis gemaakt had, n.l. dat het teeken van den temperatuurcoëfficiënt van de E. M. K. tegengesteld is aan dat, hetwelk door de theorie geëischt wordt. Wij hebben er ons dan ook van onthouden nadere gegevens omtrent dit gedeelte van ons onderzoek mede te deelen.

Met een speciaal voor dit doel geconstrueerd toestel hebben wij getracht den invloed van den druk op het overgangspunt grauw tin $\rightleftharpoons$ wit tin te bepalen.

Doordien het tin weigerde in de nabijheid van het overgangspunt om te zetten, zijn wij hierin niet geslaagd.

STELLINGEN.

I.

De verklaring van P a n c h a n a n en S u k u m a r N e o g i, voor de door hen bestudeerde geïnduceerde reactie tusschen kwikchloride en natriumbicarbonaat, kan niet worden aanvaard.

Journ. Chem. Soc. Januari 1927, pag. 30.

II.

De meeste door H e r b s t gegeven beschouwingen over adsorptiekool worden niet voldoende door de feiten gesteund.

Kolloid Zeitschr. 38, 314. (1926).

Biochem. Zeitschr. 115, 206. (1921).

III.

Het standpunt van M a x B o r n, dat men niet nader door zal kunnen dringen in den bouw van electronen en protonen, is aanvechtbaar.

B o r n, Probleme der Atomdynamik. Teil I. S. 1. Berlin 1926.

IV.

S m i t h heeft niet afdoende bewezen, dat de racemisatie van pineen een monomoleculaire reactie is.

Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 43. (1927).

V.

De door H a h n aangevoerde bewijzen voor de geldigheid der eerste van de twee door hem gegeven regels over het meeslepen van radio-actieve stoffen door neerslagen hebben weinig waarde.

Ber. 59, 2014. (1926).

Naturwissenschaften 50/51, 1196. (1926).

VI.

Het is zeer waarschijnlijk dat waterstofmoleculen in atomen gesplitst worden door geactiveerde kwikatomen.

Zeitschr. f. Physik 11. 161. (1922).

Id. 32. 262. (1925).

Journ. Amer. Chem. Soc. 48. 389. (1926).

VII.

De onderzoekingen van Gane en Ingold pleiten eer vóór dan tegen de „tautomerie-theorie" van Fischer en Diltney aangaande de amideering van malonesters.

Ber. 35. 844. (1902).

Journ. Chem. Soc. Januari 1926, pag. 10.

VIII.

Het is wenschelijk, dat elke student in de chemie gelegenheid krijgt een college te volgen, waar de toepassingen dezer wetenschap in de techniek behandeld worden.

