



# **De snelheid van de polymorfe omzetting : nieuwe onderzoeken over de tinpest**

<https://hdl.handle.net/1874/319228>

A. g. 192, 1934.

**DE SNELHEID VAN DE  
POLYMORFE OMZETTING  
NIEUWE ONDERZOEKINGEN OVER DE TINPEST**

A. K. W. A. VAN LIESHOUT

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.











DE SNELHEID VAN DE  
POLYMORFE OMZETTING

NIEUWE ONDERZOEKINGEN  
OVER DE TINPEST





*Diss. Utrecht 1934*

DE SNELHEID VAN  
DE POLYMORFE OMZETTING  
NIEUWE ONDERZOEKINGEN OVER DE TINPEST

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
Dr. H. BOLKESTEIN, HOOGLEERAAR IN  
DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-  
BEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DE  
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE  
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER  
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN  
OP MAANDAG 29 OCTOBER 1934  
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

ADRIANUS KORNELIS WYTZE ANTONIUS VAN LIESHOUT  
GEBOREN TE LEEUWARDEN

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.

RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT



2301 548 4





AAN MIJN OUDERS





*Dankbaarheid in woorden uitdrukken is wellicht een van de moeilijkste vraagstukken, die een mensch zich stellen kan. Zij is een gevoelsuiting, welke alleen de dichter of de musicus in al haar nuances kan weergeven.*

*Ware ik daartoe in staat, ik zou mijn erkentelijkheid jegens U, Hoogleraren en Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde aan de Rijks Universiteit te Utrecht in schoone reien en harmonische klanken vertolken.*

*Het eerste vers zou ik U wijden, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor.*

*In statig rythme zou ik dan willen doelen op Uw medeleven in mijn werk, dat een voortzetting van het Uwe mocht zijn, Uwe belangstelling in persoonlijke omstandigheden, welke zich dikwijls in daden omzette, Uw enthousiasme en doorzettingsvermogen, Uw aanmoedigend woord, op het juiste oogenblik gesproken, zoomede op de tijd, welke Gij altijd voor mij over had en de gastrijheid, mij door Mevrouw COHEN en U herhaaldelijk bewezen. Ook zou ik gewag maken van het voorrecht, mij ten deel gevallen, Uw assistent te hebben mogen zijn.*

*In het tweede vers, opgedragen aan U, Hooggeleerde KRUYT, zou ik zinspelen op Uw bezielend woord, in de colleges over Kolloïdchemie en Phasenleer gesproken, op de „ladende” werking op Uw omgeving, Uw vruchtbare kritiek en vooral ook op Uw opbouwend vermogen.*

*In uitgezochte regelen zou ik trachten weer te geven, hetgeen ik te danken heb aan U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH en aan U, Hooggeleerde RUZICKA, die mij de affiniteten van de koolstof, zoo theoretisch als practisch „in geuren en kleuren” op voortreffelijke wijze hebt doen kennen en bewonderen.*



## VIII

*Hooggeleerde RUTTEN en Hooggeleerde SCHMUTZER, ook U zou ik dan strofen willen wijden, teneinde U te danken voor hetgeen ik omtrent Mineralogie en Kristallografie in colleges en practica van U mocht leeren.*

*Zeergeleerde MOESVELD, Uw niets ontziende kritiek zou mij bijkans doen aarzelen met dit poëtisch experiment voort te gaan! Toch zou ik het wagen, daar ik weet, dat de welwillendheid, waarmee Gij immer Uw kritiek uitoefent, U zou doen begrijpen, dat, ondanks de „bedenkelijke” vorm der zinnen, deze niets anders zouden willen vertolken dan mijn erkentelijkheid voor Uw zoo voortreffelijke raad bij het uitvoeren van mijn werk.*

*Het vers, Zeergeleerde KOLKMEYER, dat ik U zou willen opdragen, wilde het passen tusschen de vele kristallen, welke Gij met „Röntgen-oogen” doorschouwt, zoude uit gekristalliseerde gedachten moeten zijn opgebouwd. Deze zouden dan weerkaatsen mijn groote dankbaarheid voor Uw zoo vriendelijk verstrekte raad en steun, welke mij door zeer moeilijke oogenblikken hebben heen geholpen.*

*Zeergeleerde STRENGERS, het zij mij vergund U te danken voor de groote medewerking en hartelijkheid, die ik van U mocht ondervinden gedurende de jaren, dat ik Uw assistent mocht zijn. Gij geeft mij menig nuttige wenk en leerdet mij zelfstandig optreden.*

*De Commissie van Beheer van het HOOGWERFF-Fonds betuig ik mijn groote erkentelijkheid voor de genoten steun, welke het mij mogelijk maakte dit proefschrift te bewerken.*

*Ook het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium dank ik voor de wijze, waarop het mij bij de experimenteele uitvoering van mijn werk terzijde heeft gestaan.*

## INHOUD.

INLEIDING .....	Blz. 1
-----------------	--------

### HOOFDSTUK I.

#### OMZETTINGSSNELHEID EN VERTRAGINGSVERSCHILJENSE- LEN BIJ DE ENANTIOTROPE OVERGANG VAN TIN.

A. Vroegere onderzoekingen .....	4
B. Eigen onderzoekingen.	
a. Gebruikte Stoffen.....	9
b. Methode ter meting van de omzettingssnelheid grauw tin $\rightleftharpoons$ wit tin .....	10
c. De omzettingssnelheid.....	13

### HOOFDSTUK II.

#### DE OMZETTINGSSNELHEID GRAUW TIN $\longrightarrow$ WIT TIN, GEMETEN ONDER VERSCHILLENDE OMSTANDIGHEDEN BIJ 25.6° C.

a. Invloed van herhaald omzetten op de omzettingssnelheid .....	16
b. Invloed van glaspoeder op de omzettingssnelheid.....	34
c. Invloed van herhaald omzetten op de omzettingssnelheid (de overgang naar wit tin geschiedde steeds volledig).....	42
d. Het verschil in omzettingssnelheid bij 25.6° C. tusschen een tinpreparaat, dat herhaaldelijk	

## X

	aan de lucht en een, dat onder dezelfde omstandigheden, herhaaldelijk onder xylol was omgezet . . . . .	Blz. 44
e.	Het activeeren van tin, dat 26 maal aan de lucht was omgezet . . . . .	50
f.	Het activeeren van tin 26 maal in dilatometers met Jena-glaswand . . . . .	55
g.	De invloed van schudden tijdens de overgang op de omzettingssnelheid. . . . .	59

### HOOFDSTUK III.

DE OMZETTINGSSNELHEID GRAUW TIN  $\rightleftharpoons$  WIT TIN  
BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

A.	Doel van dit onderzoek en vroegere metingen	66
B.	Eigen metingen . . . . .	68

### HOOFDSTUK IV.

SAMENVATTING EN DISCUSSIE DER RESULTATEN.

A.	Samenvatting van de verkregen resultaten . .	81
B.	Discussie van de verkregen resultaten . . . . .	84

### HOOFDSTUK V.

EXPERIMENTEELE TOETSING VAN DE JUISTHEID DER  
BESCHOUWINGEN IN HOOFDSTUK IV . . . . . 105

### HOOFDSTUK VI.

DE SNELHEID VAN DE ENANTIOTROPE OMZETTING VAN  
ANDERE STOFFEN (S, HgJ<sub>2</sub> EN TIJ) . . . . . 110



# XI

## HOOFDSTUK VII.

Blz.

VERKLARING VAN DE VERTRAGINGSVERSCHILJNSELEN BIJ DE OMZETTING GRAUW TIN $\rightleftharpoons$ WIT TIN IN DE OUDERE ONDERZOEKINGEN GECONSTATEERD . . . . .	116
--	-----

## HOOFDSTUK VIII.

DE ONDERZOEKINGEN VAN BRIDGMAN . . . . .	120
--	-----

## HOOFDSTUK IX.

BEPALING VAN DE OVERGANGSTEMPERATUUR VAN TIN BIJ DE DRUK VAN ÉÉN ATMOSFEER.	
--	--

A. Vroegere bepalingen . . . . .	127
B. Eigen bepalingen . . . . .	128

## HOOFDSTUK X.

DE INVLOED VAN DRUK OP DE OMZETTING GRAUW TIN $\rightleftharpoons$ WIT TIN.	
--	--

A. Inleiding . . . . .	136
B. Oudere onderzoekingen . . . . .	138
C. Eigen onderzoekingen omtrent de omzetting grauw tin $\longrightarrow$ wit tin onder druk.	
a. Inleiding . . . . .	142
b. De drukdilatometer en de compressiebom	142
c. De toestellen ter bepaling van de weerstand	148
d. Resultaten der Metingen . . . . .	152

SAMENVATTING. . . . .	158
-----------------------	-----



## INLEIDING.

---

Bij een onderzoek van ERNST COHEN en K. DOUWES DEKKER <sup>1)</sup> over de invloed van druk op de overgangstemperatuur der omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin, was het hun niet gelukt die temperatuur bij 1 Atmosfeer druk binnen een kleiner interval dan 12—14.3° C. vast te leggen, terwijl bij hooger drukken het onderzochte materiaal eenige omzetting in het geheel niet bleek te vertoonen, m. a. w. ten gevolge der enorme vertragingverschijnsels, welke die omzetting, in het bijzonder in de nabijheid van het overgangspunt vertoonde, was het niet mogelijk gebleken de bedoelde studie ten einde te voeren.

Een eerste eisch om dit overgangspunt met groote nauwkeurigheid te kunnen vastleggen, was dus de bereiding van een actief tinpreparaat.

Indien het ons mocht gelukken een dergelijk materiaal in handen te krijgen, zou het mede mogelijk zijn een ander vraagstuk tot oplossing te brengen. Wij doelen hierbij op een verschijnsel, dat P. W. BRIDGMAN <sup>2)</sup> in een verhandeling "The Velocity of Polymorphic Changes between Solids" uitvoerig beschreven heeft.

Bij zijn onderzoekingen omtrent de invloed van de druk op de overgangstemperatuur van enantiotrope stoffen volgens de methode van constante temperatuur en veranderlijke druk kon hij steeds een „lag" in de omzetting waarnemen, een druk-traject, waarin de stof zich niet omzette.

---

<sup>1)</sup> Dissertatie Utrecht (1927).

<sup>2)</sup> Proc. Am. Acad. Art. Sci. **52**, 57 (1916).



BRIDGMAN betoogt, dat een dergelijke „lag” zich ook moet voordoen bij de enantiotrope omzetting van een stof bij de druk van 1 Atmosfeer, hetgeen zou beteekenen, dat binnen een bepaald temperatuurtraject, aan weerskanten van de overgangstemperatuur gelegen, omzetting van de eene modificatie in de andere niet zou kunnen plaats vinden.

Past men zulks toe op het tin, dan zou dit willen zeggen, dat een omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin tusschen 12 en 14.3° C. niet kan optreden.

Het kwam ons evenwel voor, dat de „lag” van BRIDGMAN niets anders kon zijn dan een zeer groote vertraging van de enantiotrope omzetting, welke zich, door een actief tinpreparaat te gebruiken, in het geheel niet zou voordoen. De pogingen om een dergelijk actief materiaal te bereiden, hebben ons onderzoek in geheel andere banen geleid. Het bleek ons namelijk, dat omtrent de factoren, welke polymorfe omzettingen beheerschen, tot dusverre zeer weinig bekend was, hetgeen b.v. tot uiting komt in de woorden van W. FRAENKEL en W. GOEZ<sup>1)</sup>: „Es drängte sich uns bei der kritischen Durchsicht der Literatur die Ueberzeugung auf, dass eine eigentliche Umwandlungskurve, d.h. die Zeitabhängigkeit der im festen Zustand umgewandelten Stoffmenge, überhaupt noch nicht bekannt zu sein scheint”.

Wij stelden ons daarom ten doel de omzettingssnelheid van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin bij verschillende temperaturen, en onder verschillende voorwaarden te bestudeeren, ten einde ten eerste een methode te vinden, volgens welke men een actief tin zou kunnen bereiden, ten tweede de oorzaken van de vertragingverschijnselen, welke bij de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin kunnen optreden, op te sporen, ten derde vast te stellen of bovengenoemde „lag” inderdaad bestaat.

<sup>1)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 45 (1926).

Ten slotte stelden wij ons voor, met behulp van het aldus verkregen tinpreparaat de overgangstemperatuur van tin nauwkeurig te bepalen, alsmede, zoo mogelijk, vast te stellen, of een dergelijk tin ook onder *betrekkelijk lage drukkingen* enantiotrope omzetting vertoont.

## HOOFDSTUK I.

---

### OMZETTINGSSNELHEID EN VERTRAGINGSVERSCHIJNSELEN BIJ DE ENANTIOTROPE OVERGANG VAN TIN.

#### A. *Vroegere onderzoekingen.*

Het is bekend, dat de geschiedenis van de studie van de allotropie van het tin een aanvang heeft genomen in 1899, toen ERNST COHEN in samenwerking met VAN EIJK <sup>1)</sup> in een verhandeling „Physikalisch-chemische Studien am Zinn” aan het licht bracht, dat dit metaal enantiotroop is en in een witte en een grauwe modificatie kan optreden.

De naam „tinpest” werd toen gegeven aan de overgang van wit tin in grauw, omdat het metaal daarbij op verschillende plaatsen opzwelt, openbarst en in een fijn grauw poeder uiteenvalt, dat nog-niet-aangetaste gedeelten infecteert.

Hoewel COHEN en zijn medewerkers door een reeks van onderzoekingen het tin gemaakt hebben tot een kenmerkend voorbeeld van enantiotropie, bleven toch de zoo hinderlijke, dikwijls onverwacht optredende vertragsverschijnselen een oplossing vragen, hetgeen tot uitdrukking komt in het laatste onderzoek over tin <sup>2)</sup> van ERNST COHEN en K. DOUWES DEKKER, waarin zij zich als volgt uiteten:

„Man ersieht aus diesem Beispiel wiederum wie ungenügend unsere Kenntnisse über die derartige Umwandlungen beherrschenden Faktoren sind und wie sehr neue Studien nach dieser Richtung not thun.”

---

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).



De juistheid van deze opmerking treedt aan den dag bij een nadere beschouwing van de snelheden, waarmee de eene tinmodificatie in de andere overgaat, zooals zij in vroegere onderzoekingen bij verschillende temperaturen werden gevonden.

Wij hebben de resultaten dezer metingen vereenigd in Tabel 1, bladz. 6.

De omzettingssnelheid werd steeds gemeten als verplaatsing van een meniscus in de capillair van de gebruikte dilatometer.

Volgens een persoonlijke mededeeling van Prof. COHEN bedroeg de diameter van de capillair ten hoogste 0.5 mm.

Het doel van deze metingen was het bepalen van de overgangstemperatuur van tin, waarop we in een later hoofdstuk zullen terugkomen; voor ons zijn op deze plaats van meer belang de in Tabel 1 opgegeven omzettingssnelheden en dan is het opmerkelijk, dat deze, over een traject van 0 tot 20° C. in alle bepalingen een zeer kleine waarde hebben, ondanks de zeer verschillende hoeveelheden tin (8 gr. — 39 gr. — 100 gr. en 270 gr.), de uiteenloopende aard der gekozen vulvloeistoffen en het naast elkaar aanwezig zijn van de twee modificaties.

Er moeten dus nog andere factoren een rol spelen!

Teneinde de hier optredende vertragingverschijnselen straks beter te kunnen verklaren, is het noodig de voor-geschiedenis van het tin, waarmede bovenstaande metingen verricht werden, aan een korte beschouwing te onderwerpen.

In het eerste onderzoek (No. 1, Tabel 1) werd een dilatometer van twee cc. inhoud gevuld met een mengsel van de grauwe en de witte modificatie, afkomstig van een blok Banka-tin, dat door tinpest was aangetast.

In No. 2 bereidde men grauw tin door gevijld Banka-tin gedurende drie maanden bij —6° C. in aanraking te laten met een 10 % alcoholische pinkzoutoplossing en 39 gram

Tabel 1.  
Omzettingssnelheden bij de dilatometrische bepalingen van de overgangstemperatuur van tin.

1		2		3		4	
COHEN en VAN EIJK <sup>1)</sup> (1899)		COHEN <sup>2)</sup> (1900)		COHEN <sup>3)</sup> (1908)		COHEN en DOUWES DEKKER <sup>4)</sup> (1927)	
Vulvloeistof: 10 % alcoholische pinkzoutopl.		Vulvloeistof: alcohol		Vulvloeistof: 10 % alcoholische pinkzoutopl.		Vulvloeistof: decaline	
8 gr. (grauw en wit) tin		20 gr. wit en 19 gr. grauwtin		50 gr. wit en 50 gr. grauwtin		230 gr. grauwtin en 40 gr. wit tin	
Tempe- ratuur in graden Celsius	Tijd van waar- neming in uren	Tempe- ratuur in graden Celsius	Verplaat- sing van de menis- cus in mm. per uur	Tijd van waar- neming in uren	Tempe- ratuur in graden Celsius	Verplaat- sing van de menis- cus in mm. per uur	Tijd van waar- neming in uren
-5		-85	3.3	niet vermeld	0	23	4
0	23	-45	4.0		11.7-12.5	0.05	480
5	20	-16	3.0		14.3	-0.01	700
10	17	0	1.06		15.3	-0.03	68
15	13	20	0.09		16.8	-0.46	46
17	11	25	3.0		18.05	-1.69	143
20	23	30	20.0				
	24.5	35	-132.0				
		40	-275.0				

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **35**, 588 (1900).

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. **63**, 625 (1908).

<sup>4)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).



van dit aldus verkregen grauwe materiaal voor de helft door verwarming in wit tin om te zetten, waardoor een veel inniger contact tusschen beide modificaties bereikt werd, dan in het eerstgenoemde onderzoek.

Terwijl in dit tweede onderzoek alleen het meten van de omzettingssnelheid bij verschillende temperaturen werd beoogd, publiceerde COHEN in zijn derde verhandeling een nauwkeuriger bepaling van de overgangstemperatuur met een dilatometer, welke een mengsel van 50 gram grauw en 50 gram wit tin bevatte, dat afkomstig was van een door tinpest aangetast schuitje Banka-tin.

Alleen, na langdurige waarneming, bij  $19.9^{\circ}$  C. gedurende 120 uur, bij  $18^{\circ}$  C. eveneens gedurende 120 uur en 600 uur kon een voldoende volume-vermindering worden vastgesteld.

Bij een onderzoek omtrent de ware specifieke warmten van de twee tin-modificaties, waartoe de overgangstemperatuur nauwkeurig bekend moet zijn, namen ERNST COHEN en K. DOUWES DEKKER <sup>1)</sup> een nieuwe bepaling van die temperatuur ter hand; daartoe gingen zij als volgt te werk:

Een dilatometer werd gevuld met 230 gram grauw tin, bereid door tinvijsel, in een glazen buis ingesmolten, geruime tijd aan de temperatuur van vloeibare ammoniak ( $-50^{\circ}$  C.) bloot te stellen. Bij deze temperatuur vertoont namelijk de omzettingssnelheid naar de grauwe modificatie een maximum. Dit tin mengde men daarna met 40 gram wit tinvijsel. Als verrassend resultaat werd nu gevonden, dat de overgangstemperatuur, tot dusver altijd in de nabijheid van  $18^{\circ}$  C. gewaand, veel lager ligt en wel tusschen  $12$  en  $14.3^{\circ}$  C.!

Weliswaar was een maand noodig om bij  $14.3^{\circ}$  C. een voldoende volume-vermindering te kunnen vaststellen ( $5.9$  mm.), doch bij  $16.8^{\circ}$  C. is de omzettingssnelheid

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).



reeds veel grooter. De overgang in tegengestelde richting, van wit tin in grauw, kon nog geconstateerd worden bij een temperatuur tusschen 11.7 en 12.5° C.; in 480 uur was de vulvloeistof 24 mm. gestegen. Ten einde de overgangstemperatuur nauwkeuriger te leeren kennen, hebben COHEN en DOUWES DEKKER een tweede onderzoek ondernomen, hetwelk zij als volgt beschrijven <sup>1)</sup>:

„Om de grenzen nog nauwkeuriger vast te stellen, zijn pogingen aangewend om een zeer reactief tinpreparaat te verkrijgen, door eenige malen ons materiaal de omzetting grauw  $\rightleftharpoons$  wit te doen doorloopen. Daarbij werd het in een agaten 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 ( $\pm$  300 gr. 50 % grauw). Noch bij 13.7°, 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.

De snelle omzetting in de eerste dilatometer is blijkbaar „geheel toevallig geweest.”

Ook hier treedt weer te voorschijn het onzekere element, dat deze omzettingen in de vaste phase beheerscht. Weliswaar heeft COHEN <sup>2)</sup> enkele factoren kunnen ontdekken, welke de omzetting versnellen, zooals het toevoegen van een bepaalde electrolyt-oplossing en fijne

<sup>1)</sup> Dissertatie, Utrecht, blz. 27.

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **94**, 450 (1920).

verdeeling van de stof, maar vaste voorspellingen voor elk speciaal geval zijn niet mogelijk.

Voor tin is meermalen gebruikt als „versnellende electrolyt” een 10 % pinkzoutoplossing (in alcohol), welke echter het tin aantast; een fijne verdeeling kan verkregen worden door eenige malen de stof de omzetting grauw  $\rightleftharpoons$  wit te doen ondergaan, daar bij de overgang in grauw het metaal uiteenvalt ten gevolge van de groote volume-vermeerdering, welke dit proces begeleidt.

Tenslotte kan de aanwezigheid van de andere modificatie door enting de omzettingssnelheid vergrooten.

Een onderzoek van G. TAMMANN en K. L. DREYER <sup>1)</sup> over de lineaire omzettingssnelheid van wit in grauw tin zal in Hoofdstuk IV besproken worden.

## B. Eigen onderzoekingen.

### a. Gebruikte stoffen.

Het voor ons onderzoek gebruikte tin was afkomstig van het schuitje Banka-tin, reeds door COHEN en DOUWES DEKKER <sup>2)</sup> genoemd. De groote zuiverheid blijkt uit de door hen uitgevoerde analyse:

onoplosbaar gedeelte .....	0.004 %
(kiesel, koolstof)	
lood .....	0.028 %
koper . . . . .	0.005 %
ijzer .....	0.011 %

antimoon kon niet worden aangetoond.

Totale verontreiniging: 0.048 %.

Het oppervlakkig oxyde-laagje werd zorgvuldig verwijderd en het glanzende metaal met een vijl bewerkt.

<sup>1)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **199**, 97 (1931).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).



Daar er mogelijk ijzerdeeltjes van de vijl tusschen het tinvijsel konden zijn geraakt, ontijzerden wij dit met een magneet, een behandeling, welke vrijwel overbodig bleek te zijn. Het aldus verkregen tinvijsel smolten wij daarna onmiddellijk in een glazen buis in, teneinde het zoo goed mogelijk tegen oxydatie te beveiligen.

Als vulvloeistof van de dilatometers viel onze keuze op xylol, waarvan COHEN en BREDÉE<sup>1)</sup> in een fraai onderzoek met de differentiaal-gasdilatometer hebben aangetoond, dat het de snelheid van de tin-omzetting niet beïnvloedt. Bovendien is xylol een zeer beweeglijke vloeistof, hetgeen het vullen van de dilatometers en in het bijzonder van de later te beschrijven druk-dilatometer (zie blz. 144) zeer vergemakkelijkt.

Xylol puriss. van de handel brachten wij met  $P_2O_5$  in aanraking en vernieuwden van tijd tot tijd het droogmiddel.

Na elke behandeling destilleerden wij de vloeistof. Ten slotte werd de fractie van 139 tot 141° C. opgevangen en voor ons doel gebruikt. Wij bewaarden de vloeistof in het donker. Aan een hoeveelheid wit tin, onder deze xylol gedurende een jaar bewaard, kon op het oog een verandering niet worden waargenomen.

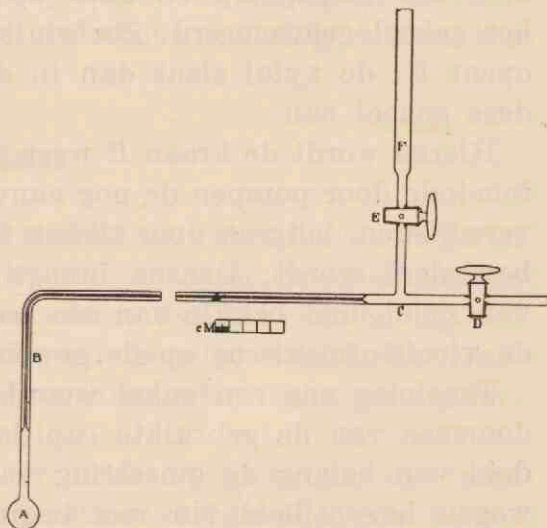
*b. Methode voor het meten van de omzettingssnelheid  
grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin.*

Volgens een onderzoek van COHEN en DOUWES DEKKER<sup>2)</sup> is bij 13.0° C. de dichtheid van wit tin 7.285 en die van grauw tin 5.765; de omzetting gaat dus met een groote volume-verandering gepaard, welke voortreffelijk kan worden gemeten langs dilatometrische weg, dus als verplaatsing van een meniscus in een capillair. Daar wij

<sup>1)</sup> Dissertatie Utrecht, blz. 145 (1928).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).

onze metingen steeds verricht hebben met even groote hoeveelheden tin, om nader te noemen reden steeds 5 gram, bleek het gewenscht, teneinde zooveel mogelijk vergelijkbare resultaten te verkrijgen, bij het werken met verschillende reeksen dilatometers voor deze een standaard-type te gebruiken. Een afbeelding geeft Figuur 1. De bolvorm is gekozen, daar wij niet wisten, of ook de vorm van de gebruikte dilatometers een rol speelt bij de omzetting. Daar ook met een mogelijke invloed van de glaswand op de omzettingssnelheid grauw tin  $\rightarrow$  wit tin rekening moest worden gehouden, werd steeds dezelfde glas-soort gebruikt.



Figuur 1.

Nadat het tin in het bolletje A van de dilatometer is gebracht, wordt een tevoren ontvette en zorgvuldig gedroogde capillair B aangesmolten. Teneinde vochtig worden van de inhoud te voorkomen, geschiedde het blazen door een buisje gevuld met  $P_2O_5$ . Aan het andere einde van de capillair is aangebracht een verlengstuk C, dat door de kraan D kan worden afgesloten, terwijl het verticaal geplaatste reservoir F, al of niet in verbinding met C, door middel van de kraan E, in C uitmondt. Rubberverbindingen, welke door xylol zoo gemakkelijk worden aangetast, zijn bij deze constructie vermeden.

Aan de capillair is een palmhouten meetlat bevestigd, welke in millimeters verdeeld is, hetgeen, met behulp



van een loupe, een aflezing van de stand van de vloeistofmeniscus in tienden millimeters mogelijk maakt.

Bij het vullen van de dilatometers met xylol gaat men als volgt te werk:

Men giet in het reservoir F de vloeistof, terwijl kraan E gesloten is; daarna wordt de dilatometer verbonden met een luchtpomp en door openen van de kraan D het geheel geëvacueerd. Nu sluit men de kraan D en opent E; de xylol slaat dan in de dilatometer en vult deze geheel aan.

Hierna wordt de kraan E weer gesloten en D geopend, teneinde door pompen de nog aanwezige lucht te kunnen verwijderen, hetgeen door tikken tegen het bolletje sterk bevorderd wordt. Daarna brengt men, door wegzuigen van xylol, met behulp van een zeer nauwe glascapillair, de vloeistofmeniscus op de gewenschte stand.

Tenslotte nog een enkel woord over de lengte en de doorsnee van de gebruikte capillair. Het was voor ons doel van belang de omzetting van een nauwkeurig gewogen hoeveelheid tin van begin tot eind te kunnen volgen. De capillair moet dus de hoeveelheid xylol, welke bij de volumeverandering van het tin wordt verplaatst, kunnen bevatten.

Anderszijds mag die capillair (welke zich gedeeltelijk buiten de thermostaat bevindt, waarin het bolletje tijdens de metingen gedompeld is), niet te wijd of te lang zijn. Is de capillair te wijd, dan wordt de afleesfout groot, is hij te lang, dan werkt het buiten de thermostaat stekende deel, welks temperatuur met de kamertemperatuur schommelt, als thermometer en veroorzaakt dientengevolge een onnauwkeurige aflezing. Bij keuze van een kleine hoeveelheid tin (5 gram) en een doorsnee van de capillair van  $\pm 1$  mm, mocht de geringe schommeling van de kamertemperatuur tijdens de metingen verwaarloosd worden.

Wij zullen voortaan de volumeverandering steeds aangeven als een verplaatsing van de xylol-meniscus in millimeters.

De volumeverandering, welke een bepaalde hoeveelheid tin bij de overgang ondergaat, laat zich berekenen uit de dichtheden van de beide tinmodificaties. Indien tevoren het volume van 1 mm capillair door uitweging is vastgesteld kan men deze volumeverandering uitdrukken in mm.

### *c. De Omzettingssnelheid.*

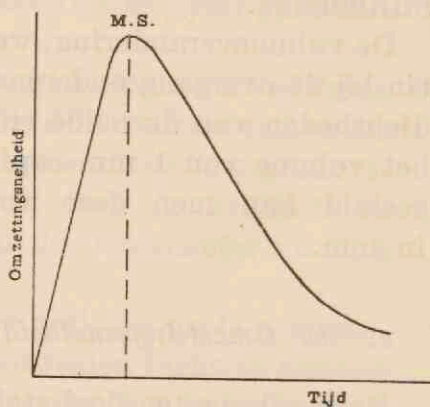
Daar wij ons ten doel stelden de verschillende factoren op te sporen, welke de snelheid van de enantiotrope omzetting van tin beheerschen, was het van belang een methode te vinden, welke het mogelijk maakte de resultaten, met verschillende preparaten tin verkregen, onderling te vergelijken.

ERNST COHEN heeft er reeds op gewezen, dat men alleen preparaten met dezelfde voorgeschiedenis vergelijken mag, hetgeen toe te schrijven is aan het eigenaardige karakter van omzettingen in de vaste phase. Terwijl in een vloeibaar systeem de actieve massa regelmatig verdeeld is of door mengen verdeeld kan worden, gaat bij een enantiotrope verandering de omzetting uit van kernen, welke zeer onregelmatig door de massa verspreid zijn, terwijl van intensief roeren geen sprake is.

Bij deze omzettingen kan men dan ook niet spreken van een reactieconstante bij een bepaalde temperatuur en er moet een andere maatstaf gezocht worden voor de omzettingssnelheid. Deze kan worden gevonden uit het verloop van de reactie-kromme, welke het verband tusschen de omzettingssnelheid en de tijd bij een bepaalde temperatuur voor de overgang van de eene modificatie in de andere aangeeft.



Ongeacht de voorgeschiedenis van het tin, bleek deze reactie-kromme steeds het bekende verloop te hebben, zooals Figuur 2 weergeeft, waarin de verplaatsing van de meniscus in millimeters per minuut tegen de tijd (abcis) is uitgezet.



Figuur 2.

Nu bleek in de meeste gevallen de maximale snelheid (in de kromme door M.S. aangegeven) voor even groote hoeveelheden tin met eenzelfde voorgeschiedenis van dezelfde grootte te zijn, zoodat wij deze maximale snelheid als maatstaf voor de snelheid van de enantiotrope overgang gekozen hebben.

Een volgend punt van overweging is de keuze van de vulvloeistof van de dilatometers.

In vrijwel alle onderzoeken op dit gebied heeft men steeds gebruik gemaakt van vloeistoffen, welke zich niet indifferent t.o.v. de onderzochte enantiotrope stof gedragen. Zoo koos REICHER<sup>1)</sup> in zijn onderzoek over de allotropie van zwavel als vulvloeistof zwavelkoolstof, waarbij ongetwijfeld de omzetting via het oplosmiddel verloopt.

Een even groot bezwaar heeft de toepassing van een 10 % alcoholische pinkzoutoplossing bij de overgang van wit in grauw tin, daar die vloeistof het tin aantast.

Om deze reden hebben wij elke complicatie willen uitsluiten en xylol als vulvloeistof gekozen. Wij hebben er reeds op blz. 10 op gewezen, dat volgens een onderzoek van COHEN en BREDÉE<sup>2)</sup> xylol zich volkomen indifferent tegenover de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin gedraagt.

<sup>1)</sup> L. TH. REICHER, Rec. trav. chim. **97**, 102 (1883).

<sup>2)</sup> Dissertatie Utrecht, blz. 145 (1928).

Tenslotte de vraag, bij welke temperatuur de omzetting-krommen bepaald behoorden te worden. Wij kozen daartoe  $25.6^{\circ}$  C. bij welke temperatuur het grauwe tin zich in het witte met een behoorlijke snelheid omzet, terwijl toch voldoende tijd blijft voor een rustige waarneming van de stand van de menisci van meerdere dilatometers op hetzelfde oogenblik.



## HOOFDSTUK II.

---

DE OMZETTINGSSNELHEID GRAUW TIN  $\longrightarrow$  WIT TIN  
GEMETEN ONDER VERSCHILLENDE OMSTANDIGHEDEN  
BIJ 25.6° C.

*a. De invloed van herhaald omzetten op de omzettingssnelheid.*

Hoewel het een reeds lang bekend feit is, dat de snelheid, waarmee de tinmodificaties in elkaar overgaan, toeneemt, naarmate die omzettingen veelvuldiger hebben plaats gehad, leerde een onderzoek van de literatuur, dat het verband tusschen de omzettingssnelheid en het aantal omzettingen tot nu toe nimmer kwantitatief bepaald was. Dit geldt ook, behoudens een onderzoek over  $\text{HgJ}_2$  en  $\text{TiJ}$  <sup>1)</sup>, voor alle andere enantiotrope omzettingen. Het bleek noodig, dat verband uitvoerig vast te stellen, teneinde een zoo actief mogelijk tin te kunnen bereiden (zie Inleiding, blz. 1).

Wij zijn daartoe op de volgende wijze te werk gegaan: Zes dilatometers (genummerd 1a tot en met 6a) werden elk met ongeveer 5 gram (wit) tinvijsel gevuld, waarna wij onmiddellijk xylol volgens de beschreven methode (blz. 12) toevoegden, zoodat het metaal tijdens de verdere bewerkingen niet door lucht kon worden geoxydeerd.

Teneinde een mogelijke invloed op de omzettingssnelheid vast te stellen van het  $\text{CO}_2$ , dat bij het blazen van de capillair aan het bolletje in aanraking met het tinvijsel was gekomen, vulden wij twee der dilatometers

<sup>1)</sup> A. F. BENTON en R. D. COOL, J. Phys. Chem. **35**, 1762 (1931).

bij met xylol, waarin gedurende 10 minuten droog koolzuurgas was geleid.

Een tweede hoeveelheid xylol werd, na toevoeging van een weinig ammonia (2 druppels 4 N.  $\text{NH}_4\text{OH}$  opl. op 10 cc. xylol) gebruikt als vulvloeistof van twee andere dilatometers. De mogelijkheid was namelijk niet uitgesloten, dat ammoniakgas, in de dilatometers via de capillair binnengedrongen, gedurende de tijd, dat deze zich in een Dewar-vat met vloeibare ammoniak bevonden, teneinde het witte tin in grauw om te zetten, de overgangssnelheid op de een of de andere wijze beïnvloedt. Vanzelfsprekend werden ook twee dilatometers gevuld met xylol, welke niet verontreinigd was.

In Tabel 2 vindt men een overzicht van de inhoud der dilatometers.

Tabel 2.

Dilatometer	Hoeveelheid tinvijlsel	Vulvloeistof
1a	5.0681 gram	xylol
2a	5.0639 „	xylol
3a	5.1249 „	xylol + $\text{CO}_2$
4a	5.0165 „	xylol + $\text{CO}_2$
5a	5.1295 „	xylol + $\text{NH}_4\text{OH}$
6a	5.1174 „	xylol + $\text{NH}_4\text{OH}$

De dilatometers werden gedurende de nacht in een Dewar-vat met vloeibare ammoniak (temperatuur  $-50^\circ \text{C}$ . gelaten, waarbij de overgang in grauw tin zich snel voltrekt <sup>1)</sup>). De volgende morgen brachten wij ze in een thermostaat, welke zich op de overgangstemperatuur ( $13.2^\circ \text{C}$ ., zie blz. 135) bevond en regelden, na bereiken

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).



van het temperatuur-evenwicht, de menisci op een geschikt punt van de capillairen. Wij kozen  $13.2^{\circ}\text{C.}$ , omdat alleen bij deze temperatuur stilstand van de meniscus mag worden verwacht, daar dan de beide tinmodificaties in evenwicht zijn. Daarna bracht men achtereenvolgens in twee groepen van drie met een tusschenpoos van enkele minuten, de dilatometers in een thermostaat van  $25.6^{\circ}\text{C.}$  en volgde het verloop van de snelheid van omzetting van grauw tin in wit nauwkeurig.

Aanvankelijk stijgt de meniscus, totdat na ongeveer 5 minuten een stilstand intreedt. Van dit punt af zullen wij voorloopig het begin van de omzetting rekenen. Daarna volgt een verplaatsing in tegengestelde richting, doordien de overgang grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin onder volume-vermindering verloopt. Van dit oogenblik af werd steeds na een bepaalde tijd, meestal na 5 minuten, de stand genoteerd en de gemiddelde snelheid per minuut over deze perioden berekend.

De metingen in de eerste 10 à 15 minuten waren onnauwkeurig, daar de dilatometers dan nog niet geheel op temperatuur waren gekomen.

Het bleek mogelijk drie dilatometers vrijwel gelijktijdig af te lezen (met een loupe), terwijl de standen in de drie andere de volgende minuut werden waargenomen. De tijd werd afgelezen op een gecontroleerd uurwerk.

Ongetwijfeld maakte men bij de beschreven metingen afleesfouten, welke echter, in vergelijking met de verplaatsingen, welke het gevolg zijn van de omzetting, niet van belang zijn. De omzettingssnelheid nam voortdurend toe en doorliep een maximum; nadat de snelheid tenslotte een kleine waarde bereikt had, lazen wij de stand van de menisci af en staakten de verdere meting bij  $25.6^{\circ}\text{C.}$

Uit deze (laatste) aflezing en die van het beginpunt van de omzetting konden wij afleiden hoeveel wit tin zich tijdens de omzetting bij  $25.6^{\circ}\text{C.}$  gevormd had, daar



de volumeverandering, waarmee de volledige omzetting in de witte modificatie gepaard gaat, door berekening bekend was (zie blz. 13).

Na de meting bracht men alle dilatometers onmiddellijk op  $-50^{\circ}$  C., ten einde het tin weer volledig in de grauwe vorm te doen overgaan, òf men verwarmde ze eerst gedurende een korte tijd (meestal 10 minuten) op een temperatuur van 45 tot  $50^{\circ}$  C., plaatste ze daarna weer in de thermostaat van  $25.6^{\circ}$  C., las na eenige tijd de stand van de menisci af en bracht ze vervolgens op  $-50^{\circ}$  C.

Het verwarmen op 45 tot  $50^{\circ}$  C. geschiedde, ten einde het tin in korte tijd geheel in de witte modificatie te doen overgaan; uit de afgelezen totale volumeverandering konden wij dan afleiden, of de omzetting in grauw tin, welke aan onze meting bij  $25.6^{\circ}$  C. voorafging, al of niet volledig was geweest.

Nadat gedurende de nacht de overgang in grauw tin had plaats gehad, herhaalden wij de volgende dag de boven beschreven meting.

Op deze wijze zetten wij het tin 84 malen om van de eene modificatie in de andere.

Alvorens in bijzonderheden te treden, is het gewenscht de verkregen resultaten van de metingen in een overzicht, weergegeven door Tabel 3, te bespreken.

Hierin zijn vermeld:

In kolom 1: voor de hoeveelste maal het tin werd omgezet. De oneven getallen, die in deze kolom *niet* voorkomen, hebben steeds betrekking op de omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C. In de tweede kolom de thermische behandeling van het tin bij de twee omzettingen, voorafgaande aan die, in kolom 1 genoemd. In de derde kolom de maximale snelheden (voortaan aangeduid door M.S.) van de gemeten omzettingen bij  $25.6^{\circ}$  C. en in de vierde het percentage gevormd wit tin

Tabel 3. Omzetting grauw tin → wit tin.

Kol. 1	Kolom 2		Kolom 3						Kolom 4					
	Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voorsafgaande aan de omzetting, in Kolom 1 genoemd		Maximale snelheid in mm per minuut <sup>1)</sup> bij 25.6° C.						Gevormd wit tin in %					
Volgnummer van de omzetting	Tijden in uren op: +25.6° C.   +45 tot   -50° C.		1a	2a	3a	4a	5a	6a	1a	2a	3a	4a	5a	6a
2	—	—	0.4	0.9	1.2	0.5	0.9	1.1	95.6	96	95.4	95	95.4	97.2
4	96	—	1.0	1.4	1.5	1.2	1.4	1.4	99.4	98.6	98.3	98.7	92.2	95.5
6	24	1/12	2.1	1.8	2.2	1.7	2.2	1.9	98.6	98.1	97.5	98.2	98.3	99.8
8	4 1/2	1/6	1.9	2.6	2.8	2.1	2.6	2.3	98.1	97.6	97.1	97.8	98.1	99.4
10	5	1/12	2.0	3.0	3.0	2.0	2.6	2.5	98.9	98.0	98.0	98.0	98.1	99.3
12	5	1/6	1.9	2.8	2.3	2.1	2.6	2.7	89.0	92.3	90.4	94.3	96.3	97.4
14	5	—	2.4	3.5	2.6	2.5	2.8	2.8	73.3	93.6	86.7	80.0	87.4	90.2
16	24	—	2.0	3.1	2.4	2.4	2.3	2.5	96.9	97.0	95.4	97.3	97.4	99.4
18	2 1/2	1/12	3.3	4.1	3.7	3.6	3.5 <sup>5</sup>	3.7	97.9	97.2	96.8	97.4	98.0	99.4
20	3 1/2	1/12	3.6	4.5	4.2	3.5	2.9	3.3	97.0	97.2	96.4	97.2	98.0	99.0
24	4	1/2	2.8	2.7	2.7	2.8	1.9	1.9	88.4	86.5	86.0	82.1	74.9	80.0
26	4	—	<b>6.8</b>	<b>6.8</b>	<b>6.4</b>	<b>6.7</b>	4.0	4.8	86.7	87.8	83.9	82.7	79.2	86.0
28	4	—	<b>6.5</b>	6.5	<b>7.4</b>	6.7	4.0	<b>7.7</b>	78.3	82.0	71.6	77.6	77.1	83.5
30	4	—	6.0	6.2	5.8	<b>8.1</b>	6.3	6.2	95	94.8	94.3	95.2	94.5	98.2
32	4	1/12	3.5	3.3	3.2	3.4	2.7	2.8	87	88	87.9	86.2	85.5	88.7
34	4	—	4.0	4.1	4.0	4.5	2.6	2.7	73.7	76.3	73.6	72.3	62.7	66.7
36	216	—	4.8	4.4	4.8	5.2	3.4	3.5	62.4	70.0	70.0	68.4	61.8	64.8
38	2	—	3.4	3.4	3.1	4.0	2.7 <sup>5</sup>	3.0	57.5	67.0	65.4	64.8	60.3	64.4
40	5	—	3.8	4.1	4.0	5.2	3.6	4.0	50.5	61.7	57	58	55.5	58.3
42	6 1/2	—	2.4	2.9	3.0	3.6	2.3	2.6	95.5	95.8	95.2	94.9	94.2	96.6
44	1	1/3	1.7	1.9	1.9	2.3	1.6	1.6	78.6	82.2	82.8	76.6	70.0	74
46	24	—	1.4	2.1	2.1	2.6	1.5	1.7	97.6	98	97	97.6	98	100
58	—	—	0.9	0.9	0.7	1.4	0.5	0.5	73.4	77	70	72	57	66.5
74	—	—	0.6	0.6	0.5	1.3	0.3	0.5	60	60	60	63.8	45	55.7
76	24	—	1.8	1.6	1.6	2.1	0.8	1.1	44.8	41.1	41.1	46.2	23.4	31.3
78	2	—	2.7	3.3	3.3	3.7	1.6	2.1	45.1	43.5	43.5	47.5	30.0	38.6
80	2	—	3.0	2.9	2.9	3.5	1.7	2.9	45.5	43.9	43.9	48.1	32.2	44
82	2 1/2	—	3.0	3.0	3.0	4.9	1.7	2.4	83.3	82.3	82.3	85	83.4	90.6
84	1 1/2	1/5	1.2	1.8	1.8	1.6	0.7	1.1	90.8	94.9	94.9	95.2	94.9	98.4

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee.



in elk der dilatometers, berekend uit de waargenomen volumeverandering.

Ter verduidelijking bij het lezen van de tabel, diene het volgende voorbeeld:

de 1e overgang — wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin — geschiedde gedurende 24 uur bij  $-50^{\circ}$  C. (van de thermische voor-geschiedenis van het tinvijsel valt heel weinig met zekerheid te zeggen). Daarna werd gemeten de 2e om-zetting (grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin) bij  $25.6^{\circ}$  C.; de daarbij optredende M.S. bedroegen voor de verschillende dilato-meters: 0.4, 0.9, 1.2, 0.5, 0.9 en 1.1 mm per minuut, terwijl de gevonden hoeveelheden wit tin waren 95.6 %, 96 %, 95.4 %, 95 %, 95.4 % en 97.2 %. De duur van de omzetting bij  $25.6^{\circ}$  C. was 96 uur. Het tin werd niet op een hoogere temperatuur verwarmd, maar op  $-50^{\circ}$  C. gebracht gedurende 24 uur (3e omzetting: wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin). Hierna volgde de 4e omzetting: de overgang grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin. De thermische behandeling van het tin bij de twee omzettingen voorafgaande aan deze omzetting was dus: 96 uur op  $25.6^{\circ}$  C. en 24 uur op  $-50^{\circ}$  C. De duur van de 4e overgang bedroeg 24 uur bij  $25.6^{\circ}$  C., terwijl de gemeten M.S. waren 1.0 mm in dilato-meter 1a, 1.4 mm voor 2a etc.; daarna hielden wij het tin  $\frac{1}{12}$  uur op 45 tot  $50^{\circ}$  C. De hoeveelheid gevormd wit tin bepaalden wij daarna voor dilatometer 1a op 99.4 %, voor 2a op 98.6 % etc.

Vervolgens hielden wij de dilatometers weer gedurende 23 uur in de vloeibare ammoniak (5e omzetting: wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin).

De thermische behandeling van het tin bij de twee omzettingen voorafgaande aan de 6e omzetting wordt dus uitgedrukt in de volgende gegevens: 24 uur op  $25.6^{\circ}$  C. —  $\frac{1}{12}$  uur op 45 tot  $50^{\circ}$  C. — 23 uur op  $-50^{\circ}$  C.

Bij een nadere beschouwing van Tabel 3 treden eenige zeer merkwaardige feiten voor den dag, welke nog duide-



lijker te voorschijn komen in de Figuren 3 en 4, waarin voor elke dilatometer het verband tusschen de M.S. en het aantal omzettingen wordt voorgesteld (de 22e omzetting werd niet gemeten, hetgeen in de Figuur door stippellijnen wordt aangegeven).

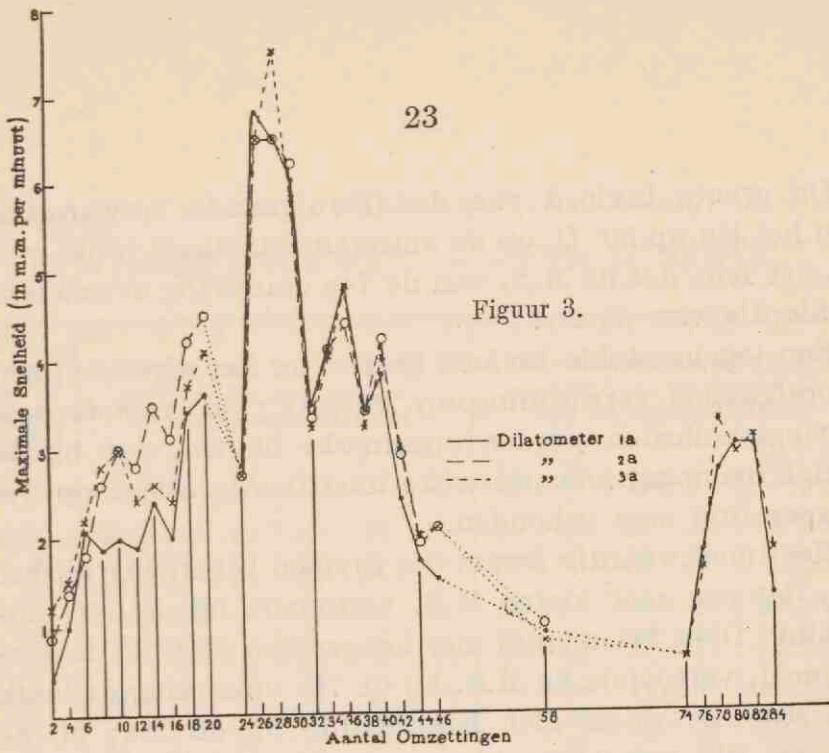
*Allereerst* het feit, dat de M.S., van de eerste omzetting af een stijging vertoonend (zie Kolom 3, Tabel 3 in verticale richting), welke weliswaar nu en dan in een daling overgaat, een maximum bereiken, waarna ze, eveneens op onregelmatige wijze, tot hun beginwaarden dalen.

Het tin in de 6 dilatometers gedroeg zich bij de verschillende thermische bewerkingen in de meeste gevallen analoog; de maxima liggen alle in de buurt van de 28e omzetting, terwijl de waarden der maxima tusschen 6 à 8 mm per minuut liggen.

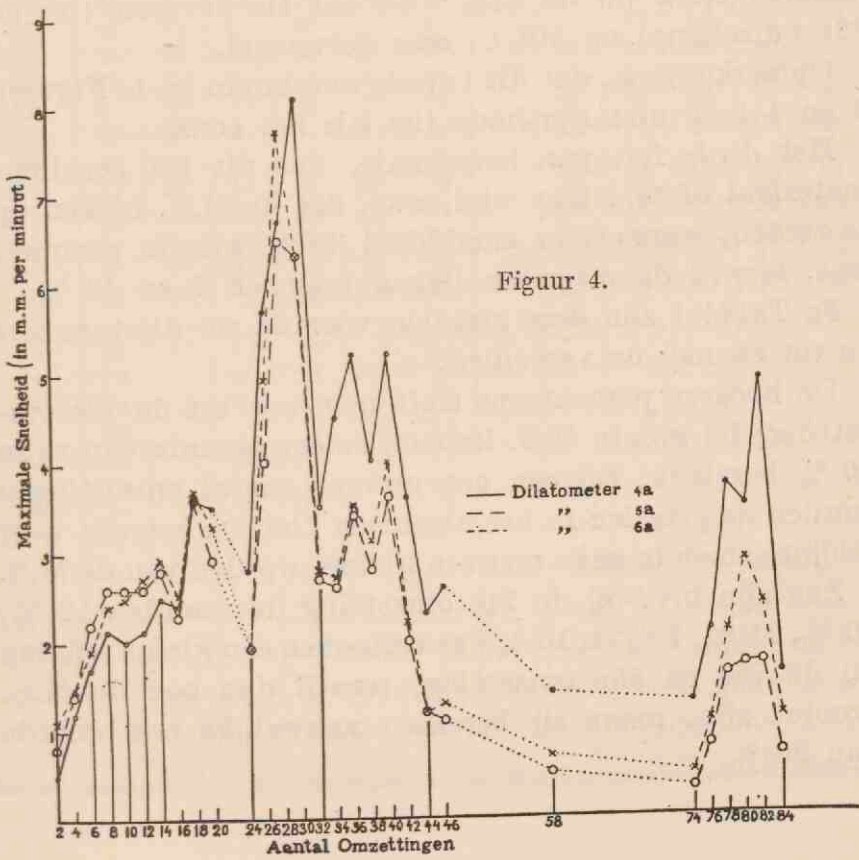
Een *tweede* opvallend feit is de invloed van de voorafgaande verwarming van het tin op de M.S. Met deze voorafgaande verwarming bedoelen wij voortaan de thermische behandeling van het tin bij de voorafgaande omzetting in wit tin. Tusschen de meting en deze voorafgaande omzetting ligt dus nog de overgang in grauw tin.

Indien het tin bij de voorafgaande omzetting in wit tin behalve op 25.6° C. ook op 45 tot 50° C. was gehouden (in de Figuur aangegeven door verticale lijnen), vertoonden de M.S. steeds een daling; alleen vóór het maximum schijnt zich die invloed niet zoozeer te doen gelden, echter des te sterker, naarmate het tin meer keeren was omgezet.

Tusschen de 46e en de 58e en tusschen de 58e en de 74e omzetting heeft de overgang naar wit tin steeds geheel bij 50° C. plaats gehad en werd de snelheid van omzetting niet gemeten (dit is in de Figuren aangegeven door een stippellijn). De 58e omzetting geschiedde bij 25.6° C.



Figuur 3.



Figuur 4.

De groote invloed van de voorafgaande verwarming van het tin op  $50^{\circ}$  C. op de omzettingssnelheid blijkt wel uit het feit, dat de M.S. van de 74e omzetting even klein is als die van de 2e!

Een tegengestelde invloed heeft over het algemeen een voorafgaande verwarming op  $25.6^{\circ}$  C.; de grootste omzettingssnelheden werden opgemerkt bij tin, dat bij de vorige overgang naar de witte modificatie alleen op die temperatuur was gehouden.

Heel merkwaardig kwam die invloed tot uiting bij het tin, dat een zeer kleine M.S. vertoonde bij de 74e omzetting. Door het metaal niet hooger dan  $25.6^{\circ}$  C. te verwarmen, vertoonde de M.S. bij de 76e omzetting dadelijk een stijging, welke zich handhaafde bij de 78e; bij de 80e en 82e omzetting bleven de M.S. constant, maar daalden sterk bij de 84e, toen het tin tevoren (bij de 82e omzetting) op  $50^{\circ}$  C. was verwarmd.

Opmerkelijk is, dat dit tweede maximum in de Figuren 3 en 4 lang niet zoo hoog ligt als het eerste.

Het *derde* feit van beteekenis, dat uit het getallenmateriaal af te leiden viel, was, dat de M.S. bleken op te treden, wanneer er gemiddeld 30 % wit tin gevormd was, terwijl de uitersten liggen tusschen 7 en 43 %.

In Tabel 4 zijn deze getallen voor de zes dilatometers 1a tot en met 6a vereenigd.

De hoogere percentages treft men aan tot de 40e omzetting; bij groote M.S. kunnen ze een waarde van ruim 40 % bereiken. Bij een nog grooter aantal omzettingen worden de getallen in het algemeen kleiner, hetgeen weer schijnt samen te gaan met een kleiner worden van de M.S.

Zoo zijn b.v. bij de 74e omzetting de waarden 12 %, 10 %, 21 %, 7 % en 10 %; ze vertoonen een kleine stijging bij de 78e en 80e omzetting, terwijl dan ook de M.S. grooter zijn, maar zij bereiken nauwelijks een waarde van 20 %.



Tabel 4.

Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

Nummer van de omzetting	Hoeveelheid wit tin in %, gevormd op het oogenblik van maximale snelheid						Hoeveelheid wit tin in %, gevormd op het oogenblik van maximale snelheid					
	1a	2a	3a	4a	5a	6a	1b	2b	3b	4b	5b	6b
4	20	28	32	30	33	33	23	22	24	34	25	29
6	23	26	25	20	30	25	10	10	35	30	16	34
8	19	25	28	19	27	23						
10	24	28	30	22	33	31	28	35	35	29	20	40
12	26	29	25	26	26	31	30	30	29	34	23	42
14	29	33	32	30	23	37	27	29	35	31	27	29
16	22	36	34	23	27	30		26	41	30	30	32
18	30	37	30	25	26	27		23	31	31	25	35
20	26	31	27	30	30	35		25	32	26	28	32
22								27	24	32	28	36
24	43	35	34	29	24	24		25	27	25	24	28
26	42	41	37	38	38	41		27	28	36	25	30
28	38	37	27	33	35	39		27	19	23	15	44
30	38	38	36	35	36	34		25	25	30	21	29
32	26	30	22	25	27	27		23	28	35	26	40
34	31	30	30	34	24	26		22	26	31	22	42
36	29	24	28	27	25	38						
38	21	27	30	24	25	32		27	27	33	20	31
40	22	22	21	30	23	31		22	19	21	20	27
42	20	24	26	23	19	22		20	22	30	28	30
44	20	20	21	19	19	12		22	22	22	17	34
46	12	20	20	16	17	21		22	21	30	17	30
48								12	11	25	17	20
58	12	16	11	15	7	11						
74	12		10	21	7	10						
76	18		21	21	11	15						
78	23		17	17	12	15						
80	20		20	20	11	14						
82	13		19	17	10	14						
84	10		13	13	7	9						

Dat de waarden in Kolom 4 van Tabel 3 voor die omzettingen, welke bij 25.6° C. en bij 45 tot 50° C. hebben plaats gehad, niet 100 % bereiken, vindt zijn verklaring in het feit, dat als beginstand werd aangenomen het punt, vanwaar de meniscus zich in tegengestelde richting ging bewegen, terwijl op dat oogenblik ongetwijfeld reeds tin in de andere modificatie was overgegaan. De mogelijkheid blijft niet uitgesloten, dat de omzetting in wit tin niet volledig was, hoewel een langer verwarmen, na enkele omzettingen, bij wijze van steekproef uitgevoerd, geen verschil in de uitkomsten bracht. Een andere mogelijkheid blijft nog over, n.l. dat niet al het tin in de grauwe modificatie overging. Zooals wij later (blz. 65) zullen zien, kan dit het geval zijn met tin, dat bij de vorige omzetting op 50° C. was gehouden.

Wij gaan thans over tot een nadere beschouwing van de bijzonderheden, welke zich bij de metingen der boven besproken snelheden voordeden. Het is, gezien het groote aantal waarnemingen, niet mogelijk dit materiaal in zijn geheel weer te geven. Daar bleek, dat bij alle omzettingen eenzelfde verloop aan den dag trad, mogen wij ons tot het weergeven van de resultaten, verkregen bij vier groepen, gekozen op de meest markante punten, bepalen.

Deze vier groepen omvatten elk drie opeenvolgende omzettingen, van welke de uitkomsten vereenigd zijn in de Tabellen 5 tot en met 8. In de kolommen van elke tabel zijn vermeld de opeenvolgende perioden van waarneming in minuten en de verschuiving in mm per minuut van de menisci in een dergelijke periode, welke wij voortaan resp. met de letters A en B zullen aanduiden.

Behalve in de 2e omzetting, welke zeer langzaam verliep, hebben de perioden meestal een duur van 5 minuten; de vetgedrukte cijfers beteekenen de M.S., welke alleen bij de 2e omzetting moeilijk konden worden aangegeven, ten gevolge van de zeer kleine omzettingssnelheid.

Tabel 5. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

2e Omzetting						4e Omzetting						6e Omzetting								
A	B <sup>1)</sup>			A	B <sup>1)</sup>			A	B <sup>1)</sup>			A	B <sup>1)</sup>			A	B <sup>1)</sup>			
	1a	2a	3a		4a	5a	6a		1a	2a	3a		4a	5a	6a		1a	2a	3a	4a
9	—	0.01	0.04	5	—	0.01	0.04	23	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
8	0.01	0.01	0.01	6	0.03	0.05	—	5	0.3	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
11	0.04	0.1	0.05	4	0.05	0.05	—	5	0.3	0.6	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
11	0.08	0.1	0.1	11	0.1	0.1	—	5	0.5	0.7	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
18	0.1	0.2	0.2	14	0.1	0.2	—	5	0.5	0.7	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
24	0.2	0.3	0.3	27	0.1	0.3	—	5	0.6	0.8	0.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
24	0.3	0.8	0.6	24	0.2	0.7	—	5	0.7	0.9	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.4	0.9	1.2	3	0.4	0.8	—	5	0.8	1.0	1.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.3	0.8	0.7	3	0.4	0.7	—	5	0.8	1.0	1.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.3	0.9	0.7	3	0.4	0.8	—	10	0.9	1.2	1.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.4	0.8	0.7	3	0.4	0.7	—	10	1.0	1.4	1.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.4	0.8	0.7	3	0.4	0.8	—	10	1.0	1.4	1.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.4	0.8	0.7	3	0.4	0.8	—	10	1.0	1.4	1.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
9	0.3	0.8	0.7	7	0.4	0.7	—	10	1.0	1.3	1.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
13	0.4	0.6	0.6	11	0.5	0.9	—	10	0.9	1.2	1.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
10	0.4	0.8	0.7	14	0.4	0.7	—	8	0.6	0.8	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
13	0.4	0.6	0.6	11	0.4	0.7	—	10	0.5	0.7	0.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
3	0.3	0.8	0.7	4	0.5	0.7	—	10	0.4	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
16	0.4	0.5	0.6	17	0.4	0.6	—	10	0.4	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
17	0.4	0.5	0.6	17	0.4	0.6	—	10	0.4	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
27	0.4	0.5	0.5	29	0.5	0.5	—	10	0.4	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
42	0.3	0.5	0.4	40	0.4	0.3	—	10	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
44	0.3	0.3	0.2	46	0.4	0.3	—	10	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee.





Uit Tabel 5, welke de resultaten, verkregen bij de 2e, 4e en 6e omzetting vereenigt, blijkt, dat de snelheid van omzetting bij de tweede zeer gering is, om bij de vierde te verdubbelen en nog grooter te worden bij de 6e overgang. De zes dilatometers vertoonen gedurende de geheele omzetting een analoog verloop van de snelheid, hetgeen trouwens bij alle andere metingen eveneens het geval was. De M.S. zijn bij de 2e omzetting gemiddeld 0.7 mm, bij de 4e 1.4 mm en bij de 6e 2.0 mm per minuut. De grootste waarden van de M.S., welke gemeten werden, kwamen voor bij de 28e en 30e omzetting, van welke de resultaten samengevat zijn met die van de 32e in Tabel 6.

In 4 uur heeft zich bij de twee eerstgenoemde 70 à 80 % van het tin omgezet en de M.S. hadden een waarde van 6 à 8 mm per minuut. Het tin werd bij de 30e overgang ook nog 5 minuten op 50° C. gehouden; de 32e omzetting verliep veel langzamer en de M.S. daalden dientengevolge op  $\pm 3.2$  mm per minuut, dus op ongeveer de helft van de M.S. van de voorgaande omzetting in wit tin.

Uit Tabel 7, waarin de 46e, 58e en de 74e omzetting vervat zijn, blijkt duidelijk, dat het verloop van de omzetting veel langzamer is geworden, in het bijzonder bij de twee laatstgenoemde, bepaald met tin, dat ten eerste zeer fijn verdeeld was geworden door het herhaaldelijk omzetten en ten tweede vele keeren achtereen bij 50° C. in de witte modificatie was omgezet; de M.S. van de 74e overgang zijn even klein als die van de 2e!

In Tabel 8, omvattend de 80e, 82e en 84e omzetting, wordt in de eerste twee weergegeven het verloop van een omzetting van tin, dat bij de voorafgaande omzetting in wit tin alleen op 25.6° C. verwarmd was; de M.S. zijn weliswaar grooter dan die in de voorgaande omzettingen, maar het is alsof veel minder tin spontaan in de andere vorm kon overgaan, hoewel 80 à 90 % van het tin grauw

Tabel 7. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

46e Omzetting			58e Omzetting						74e Omzetting													
A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>						
	1a	2a		3a	4a		5a	6a		1a	2a		3a	4a		5a	6a	1a	2a <sup>2)</sup>	3a	4a	5a
8	0.05	0.1	0.1	0.2	0.05	0.02	0.02	0.02	11	0.02	0.02	0.01	0.04	—	7	—	0.04	—	8	0.1	—	0.02
5	0.2	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	5	0.1	0.1	0.1	0.2	—	5	0.04	0.04	—	10	0.3	0.05	0.04
5	0.3	0.7	0.7	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.02	10	0.3	0.02	0.1	10	0.5	0.06	0.1
5	0.5	1.0	1.1	1.5	0.4	0.5	0.2	0.5	5	0.2	0.3	0.2	0.5	0.1	10	0.2	0.1	0.1	10	1.0	0.1	0.2
5	0.7	1.5	1.5	2.2	0.7	0.9	0.3	0.6	5	0.3	0.2	0.2	0.6	0.1	10	0.3	0.1	0.2	5	1.3	0.2	0.2
5	0.9	1.7	1.7	2.5	1.0	1.2	0.4	0.8	5	0.4	0.3	0.4	0.8	0.2	5	0.4	0.2	0.4	5	1.0	0.2	0.4
5	1.0	2.0	2.1	2.4	1.1	1.4	0.7	1.0	5	0.4	0.4	0.4	1.0	0.2	5	0.5	0.3	0.4	5	1.1	0.2	0.5
5	1.3	2.1	2.1	2.3	1.3	1.7	0.6	1.4	5	0.8	0.5	0.5	1.4	0.2	5	1.4	0.2	0.4	5	1.1	0.2	0.5
5	1.3	2.0	2.0	2.1	1.4	1.7	0.7	1.0	5	0.7	0.5	0.6	1.0	0.2	5	1.0	0.2	0.3	5	1.1	0.3	0.1
5	1.4	1.9	2.0	1.8	1.5	1.7	0.8	1.4	5	0.7	0.6	0.6	1.4	0.4	5	1.4	0.4	0.4	5	1.3	0.2 <sup>5)</sup>	0.4
5	1.4	1.8	1.8	1.4	1.3	1.6	0.8	1.6	5	0.8	0.7	0.7	1.2	0.3	10	1.2	0.3	0.5	5	0.8	0.3	0.6
5	1.2	1.5	1.5	1.1	1.2	1.4	0.9	1.4	5	0.8	0.7	0.7	1.2	0.3	5	1.2	0.3	0.5	5	0.6	0.3	0.4
5	1.3	1.5	1.5	1.1	1.2	1.4	0.9	1.4	5	0.9	0.7	0.7	1.1	0.4	5	1.1	0.4	0.6	10	0.6	0.3	0.4
10	1.1	1.2	1.2	0.8	1.0	1.1	1.0	1.1	5	0.8	0.8	0.7	1.0	0.4	10	1.0	0.4	0.6	10	0.5	0.3	0.4
10	1.0	1.0	1.0	0.6	0.8	0.9	0.8	0.9	5	0.8	0.9	0.7	0.8	0.4	10	0.8	0.4	0.5	10	0.5	0.3	0.4
10	0.8	0.7	0.8	0.5	0.8	0.7	0.7	0.7	5	0.8	0.7	0.6	0.7	0.4	10	0.4	0.4	0.4	10	0.4	0.3	—
									5	0.7	0.7	0.6	0.7	0.4	10	0.4	0.6	0.6	10	0.3	0.3	0.3
									5	0.6	0.8	0.6	0.6	0.4	5	0.6	0.4	0.5	5	0.3	0.3	0.3
									5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4	5	0.6	0.4	0.5	5	0.4	0.4	0.4
									5	0.7	0.6	0.5	0.5	0.3	5	0.5	0.3	0.5	5	0.4	0.4	0.4
									5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	5	0.5	0.3	0.5	5	0.4	0.4	0.4
									5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	5	0.4	0.4	0.6	5	0.4	0.4	0.4
									5	0.6	0.6	0.4	0.4	0.3	5	0.4	0.3	0.4	5	0.4	0.3	0.3
									5	0.5	0.6	0.4	0.6	0.3	5	0.6	0.3	0.4	5	0.3	0.4	0.3
									5	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4	5	0.3	0.4	0.3	5	0.3	0.4	0.3
									5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	5	0.4	0.3	0.3	5	0.3	0.3	0.3
									5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	5	0.4	0.3	0.3	5	0.3	0.3	0.3

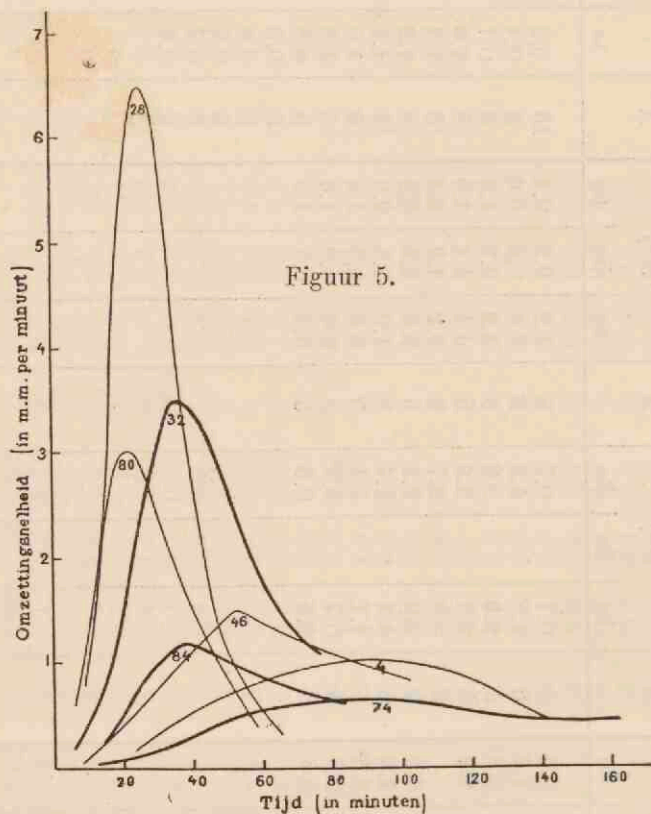
<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede. <sup>2)</sup> 2a. gebroken.





was (zie Tabel 3); een klein gedeelte zette zich vrij snel om en de rest volgde veel en veel langzamer.

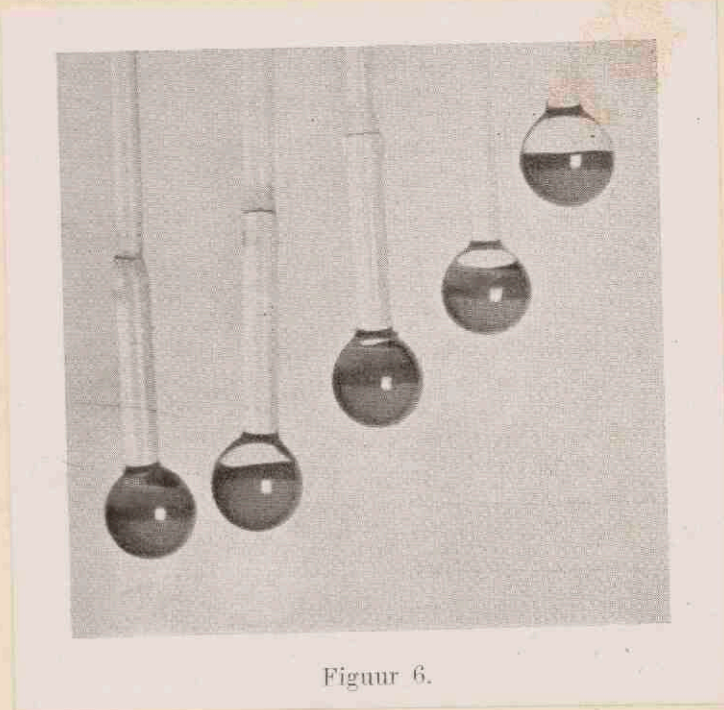
In Figuur 5 hebben wij voor dilatometer 1a de gang van eenige der besproken omzettingen grafisch voorgesteld. De dik getrokken curven hebben betrekking op tin, dat bij de voorafgaande overgang in wit tin op  $50^{\circ}$  C.



was verwarmd, die, welke dun getrokken zijn, stellen de gang van zaken voor bij tin, dat tevoren op een temperatuur van  $25.6^{\circ}$  C. gehouden was.

Tenslotte moeten wij nog vermelden het optreden van een eigenaardig verschijnsel, dat zich van de 4e omzetting af steeds voordeed tijdens de omzettingen bij  $25.6^{\circ}$  C. en, naarmate het tin meer van de eene in de andere modifi-

catie was overgegaan, zich duidelijker afteekende. Schijnbaar begon de omzetting in het onderste gedeelte van het bolletje en verplaatste zich dan volgens een ongeveer horizontale scheidingslijn opwaarts. Men zag in de dilatometer onderaan een laag wit tin, die scherp kon worden onderscheiden van de bovenste grauwe laag. Dit verschijnsel (zie Fig. 6) werd steeds weer geconstateerd,



Figuur 6.

ook bij de volgende metingen. Wij zullen er nog nader op terugkomen (zie blz. 100).

Wij kunnen tenslotte opmerken, dat hier een invloed op de omzettingssnelheid door  $\text{CO}_2$  en  $\text{NH}_4\text{OH}$  niet te bemerken was (zie blz. 16).

De resultaten van het onderzoek, betreffende de omzettingssnelheid grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij  $25.6^\circ \text{C}$ . met de dilatometers 1a tot en met 6a kunnen als volgt samengevat worden:



1°. Tin, dat volgens de beschreven methode herhaaldelijk werd omgezet, vertoonde in de nabijheid van de 28e omzetting de grootste omzettingssnelheid, welke voor 5 gram tin een waarde heeft van gemiddeld 6 à 8 mm per minuut (gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee).

2°. De thermische behandeling van het tin bij de voorafgaande omzetting in wit tin heeft een zeer groote invloed op de omzettingssnelheid. Een voorafgaande omzetting bij 50° C. werkt vertragend, vooral bij tin, dat vele keeren is omgezet; daarentegen bevordert een voorafgaande omzetting van grauw in wit tin bij een temperatuur niet hooger dan 25.6° C. de snelheid van omzetting in wit tin.

3°. De omzettingssnelheid is maximaal, als ongeveer 30 % wit tin gevormd is.

4°. De omzetting schijnt onder in de dilatometer te beginnen, om volgens een vlak, evenwijdig aan het raakvlak aan de onderkant van het bolletje voort te schrijden.

5°. Invloed van CO<sub>2</sub> of NH<sub>4</sub>OH in de xylol op de omzettingssnelheid bij 25.6° C. kon niet worden waargenomen.

*b. Invloed van glaspoeder op de omzettingssnelheid.*

Ten einde vast te stellen in hoeverre de glaswand invloed heeft op de overgangssnelheid, vulden wij drie dilatometers elk met 5 gram tinvijsel en mengden dit vervolgens met een kleine hoeveelheid glaspoeder, afkomstig van het zelfde glas, waarvan de dilatometers vervaardigd waren. Drie andere dilatometers werden alleen met tinvijsel gevuld en dienden ter vergelijking. De vulvloeistof, xylol, werd onmiddellijk toegevoegd. De inhoud van de zes dilatometers, genummerd 1b tot en met 6b, was de volgende:

Tabel 9. Omzetting grauw tin → wit tin bij 25.6° C.

Kol. 1	Kolom 2		Kolom 3						Kolom 4					
	Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voorsafgaande aan de omzetting, in Kolom 1 genoemd		Maximale snelheid in mm per minuut <sup>1)</sup> bij 25.6° C.						Gevormd wit tin in %					
Nummer van de omzetting	Tijden in uren op +25.6° C. + 45 tot - 50° C.		1b	2b	3b	4b	5b	6b	1b	2b	3b	4b	5b	6b
	2	—	70	0.3	0.5	0.7	0.5	0.4	0.3	90.6	93	93	94	93
4	21	26	1.1	0.9	1.4	1.4	0.9	1.6	61	61	88	86	72	90.5
6	22	26	0.5	0.4	1.8	1.5	0.8	1.7	42	48	95	80	66	90
8	20	—	—	—	—	—	—	—	99	98	98	98.5	99	99
10	190	—	1.8	2.3	3.3	3.1	1.8	3.9	98	97	96	97	97	98
12	2	21 $\frac{1}{2}$	2.7	2.7	3.4	3.3	2.4	3.9	98	97	96	97.5	97	98
14	2	21 $\frac{1}{2}$	3.3	3.2	3.2	3.4	2.3	4.2	97.5	97	96	97.5	97.5	98
16	2	21 $\frac{1}{2}$	—	3.2	3.7	3.7	2.7	4.4	—	96.1	95.5	97	95.3	98
18	1 $\frac{1}{2}$	46	—	3.1	3.8	3.3	2.4	4.0	—	97.2	96.8	97.6	97	98.2
20	2	70	—	2.7	3.2	3.2	2.5	3.8	—	90	93.4	93.1	93	94.5
22	552	21	—	4.0	3.6	4.3	3.3	5.3	—	95.4	94.9	97.1	96	97.3
24	2	46	—	3.2	3.0	3.3	2.7	4.2	—	72	77.2	83.1	70.6	84.6
26	4	19	—	3.6	3.8	4.2	3.1	4.6	—	82.7	84.1	83.1	81.3	82.4
28	1 $\frac{1}{2}$	21	—	5.3	2.6	3.9	2.5	5.0	—	63.6	69.5	76	61	80
30	5	18	—	4.6	3.7	5.1	3.3	6.4	—	54.4	64.1	71.5	53.1	76.5
32	2 $\frac{1}{2}$	21	—	4.2	4.1	5.8	3.7	6.5	—	43	52.9	64	43	74.6
34	1 $\frac{1}{2}$	21 $\frac{1}{2}$	—	4.0	4.1	5.9	3.2	6.9	—	91	90	95	85.6	96.4
36	2	46	—	2.6	2.6	3.2	3.2	3.7	—	62.5	70.5	76	61	80
38	5	18	—	2.8	3.9	4.4	3.7	4.6	—	94	92.4	96	91	97
40	1 $\frac{1}{2}$	20	—	2.2	2.1	2.6	2.2	3.1	—	63	61.8	72.6	60.6	76.3
42	3	20	—	3.3	3.5	4.4	3.7	4.5	—	54	57.3	69	54.3	71.5
44	2 $\frac{1}{2}$	22	—	4.4	2.9	5.0	2.8	5.6	—	50	54.1	68.3	49	71.4
46	2 $\frac{1}{2}$	21	—	3.5	3.0	4.9	2.4	4.9	—	93	91.3	95.4	90	96.3
48	2	46	—	1.8	1.4	2.1	1.5	2.4	—	95.4	94.3	96.7	96	97.3

1) Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee.

Dilatometer	Hoeveelheid tin	Hoeveelheid glaspoeder
1 <i>b</i>	5.0808 gram	—
2 <i>b</i>	5.1556 „	—
3 <i>b</i>	5.0845 „	—
4 <i>b</i>	4.9910 „	0.85 gram
5 <i>b</i>	4.9961 „	0.87 „
6 <i>b</i>	4.9502 „	0.92 „

Wij deden het tin, evenals bij de vorige dilatometers, herhaaldelijk overgaan van de eene modificatie in de andere, in totaal 48 keer, en bepaalden telkens de snelheid van omzetting bij 25.6° C.

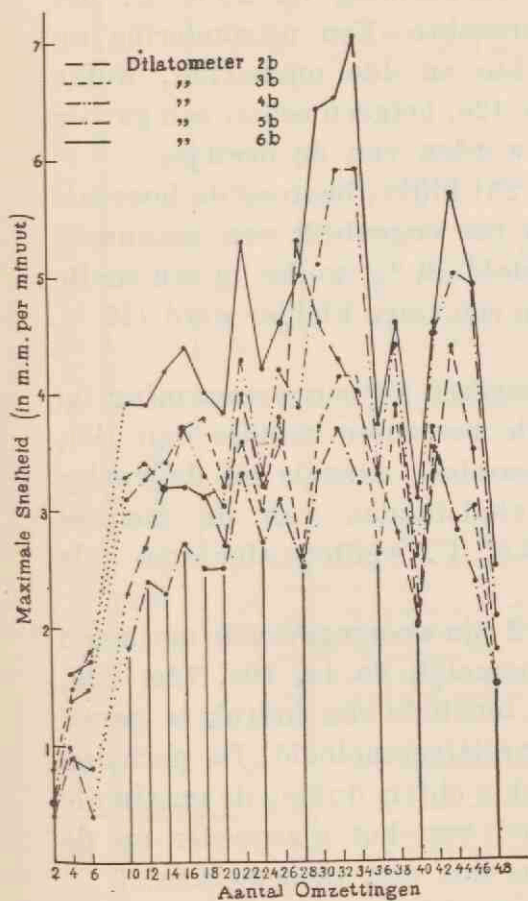
In Tabel 9 zijn in Kolom 3 vereenigd de gemeten M.S., terwijl in Kolom 2 vermeld wordt de thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voorafgaande aan de omzetting, in Kolom 1 genoemd en tevens in Kolom 4 de hoeveelheden wit tin, gevormd na elke omzetting. Ter verduidelijking hebben wij in Figuur 7 het verband tusschen de M.S. en het aantal omzettingen voor de dilatometers 2*b* tot en met 6*b* afgebeeld (1*b* is bij de 16e omzetting gebroken).

Het blijkt, dat ook hier weer een maximum van de omzettingssnelheid optreedt, en wel in de nabijheid van de 32e omzetting, terwijl dit bij de vorige metingen bij de 28e gelegen was.

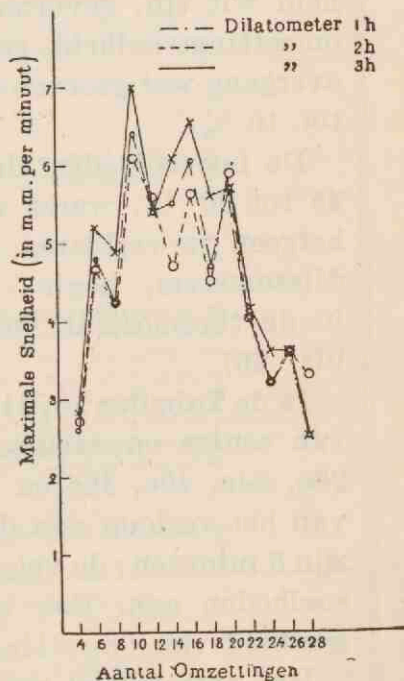
Bij de dilatometers 1*a* tot en met 6*a* had het tin vóór het maximum drie omzettingen ondergaan, gedurende welke het niet hooger dan 25.6° C. verwarmd werd en niet volledig was omgezet; dit aantal bedroeg voor de dilatometers 1*b* tot en met 6*b* zes, waaronder de eerste 4 omzettingen (2—4—6—8). Juist bij deze was de omzet-



tingssnelheid zeer gering, zóó zelfs, dat de snelheid van de 8e omzetting niet kon worden gemeten (in Figuur 7 aangegeven met een stippellijn). De hoeveelheid omgezet tin bleef dan ook beneden die, welke na 28 omzettingen



Figuur 7.



Figuur 8.

bij de dilatometers 1a tot en met 6a was omgezet.

Bij de 32e omzetting (gemiddeld) was dit verschil ingehaald en traden de maxima op, welke een gemiddelde waarde hadden van 5.2 mm per minuut. De invloed van de thermische behandeling van het tin op de omzettingssnelheid werd geconstateerd en het bleek ook nu weer,

dat tin, hetwelk tijdens de voorgaande omzetting in wit op  $50^{\circ}$  C. was verwarmd (in Figuur 7 met verticale lijnen aangegeven), een daling van de omzettingssnelheid vertoonde, nadat het tin de 20e overgang ondergaan had, terwijl een voorafgaande verwarming op  $25.6^{\circ}$  C. het tegengestelde effect veroorzaakte. Een uitzondering op dit laatste maakten de 44e en 46e omzetting, welke langzamer verliepen dan de 42e, hetgeen echter een gevolg kan zijn van het kleiner worden van de deeltjes.

Zooals uit Tabel 4 (blz. 25) blijkt, bedroeg de hoeveelheid wit tin, gevormd op het oogenblik van maximale omzettingssnelheid, gemiddeld 30 %, welke bij een snelle overgang wat grooter en bij een trage kleiner werd (42 % tot 10 %).

De hoeveelheden tin, omgezet na een verwarming op 45 tot  $50^{\circ}$  C., waren enkele percenten minder dan 100, hetgeen te verklaren is doordat, evenals bij de vorige dilatometers, begin- en eindstanden van de menisci in de thermostaat van  $25.6^{\circ}$  C. werden afgelezen (zie blz. 26).

In de Tabellen 10, 11 en 12 zijn weergegeven de metingen van eenige omzettingen, namelijk de 4e, 10e, 16e, 22e, 28e, 34e, 40e, 46e en 48e, teneinde een indruk te geven van het verloop van de omzettingssnelheid. De perioden zijn 5 minuten; de vetgedrukte cijfers duiden de maximale snelheden aan. Een invloed van het glaspoeder op de snelheid van omzetting was dus niet te bemerken.

Het verschijnsel van de twee lagen wit en grauw tin (zie blz. 33) kon reeds tijdens de 4e overgang worden geconstateerd en kwam bij alle volgende metingen voor.

Ten einde na te gaan of die scheidingslijn steeds horizontaal verliep, werden tijdens de 34e omzetting de dilatometers 3*b* en 6*b* scheef gehouden. Ook in dit geval stond het scheidingsvlak grauw tin  $\rightarrow$  wit tin loodrecht op de as van de capillair.

Tabel 10. Omzetting grauw tin → wit tin bij 25.6° C.

4e Omzetting			10e Omzetting						16e Omzetting					
A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>	
	1b	2b   3b		1b	2b   3b		1b	2b   3b		1b	2b   3b		4b	5b   6b
11	0.2	0.1	5	0.1	0.1	8	0.1	0.2	3	0.1	0.2	8	0.2	0.2
5	0.3	0.2	5	0.2	0.05	5	0.3	0.3	5	0.3	0.4	5	0.5	0.4
5	0.4	0.2	5	0.2	0.1	5	0.4	0.3	5	0.6	0.7	5	1.1	0.3
5	0.5	0.3	5	0.3	0.2	5	0.5	0.4	5	0.8	0.8	5	1.7	0.6
10	0.7	0.5	10	0.5	0.2	5	0.6	0.6	5	1.3	0.7	5	2.4	1.7
10	0.9	0.6	10	0.7	0.3	5	0.8	0.9	5	1.9	0.7	5	3.0	2.9
10	1.0	0.8	10	0.9	0.4	5	1.1	1.2	5	2.3	1.1	5	<b>3.3</b>	3.3
10	1.0	0.8	10	1.1	0.5	5	1.3	1.4	5	2.8	1.4	5	3.0	3.3
10	1.1	<b>1.0</b>	10	1.4	0.7	5	1.6	1.5	5	3.1	<b>3.9</b>	5	3.6	<b>2.7</b>
10	0.9	0.8	10	1.4	0.8	5	1.6	1.9	5	2.6	3.2	5	3.4	3.0
10	0.7	0.7	10	1.4	0.9	5	1.7	2.1	5	2.6	<b>1.8</b>	5	2.8	2.4
10	0.5	0.6	10	1.3	0.9	5	1.7	2.3	5	2.1	1.5	5	2.4	2.0
10	0.4	0.5	10	1.2	<b>0.9</b>	5	1.8	2.0	5	2.0	1.5	5	2.0	1.8
10	0.3	0.4	10	0.9	0.8	5	1.6	1.9	5	1.5	1.3	5	1.6	1.5
10			10	0.8	0.8	10	1.4	1.6	5	1.2	1.1	5	1.3	1.2
				1.0	1.1	10	1.0	1.1	10	0.8	0.7	5	0.8	1.0

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.



Tabel II. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

22e Omzetting.						28e Omzetting						34e Omzetting					
A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>	
	2b	3b		4b	5b		6b	2b		3b	4b		5b	6b		2b	3b
14	0.5	0.4	6	0.4	0.1	9	0.2	0.1	5	0.1	0.1	7	0.6	0.4	3	0.4	0.1
5	1.8	1.3	5	0.9	0.3	5	0.6	0.3	5	0.4	0.1	5	2.0	1.2	5	1.0	0.4
5	2.4	2.1	5	1.8	1.7	5	1.1	0.7	5	0.8	0.3	5	3.7	2.5	5	2.2	1.0
5	3.5	3.0	5	3.1	1.1	5	1.9	1.1	5	1.4	0.7	5	<b>4.0</b>	3.7	5	4.7	2.1
5	<b>4.0</b>	<b>3.6</b>	5	4.1	1.7	5	2.9	1.8	5	2.5	1.3	5	2.9	<b>4.1</b>	5	<b>5.9</b>	<b>6.8</b>
5	3.6	3.5	5	<b>4.3</b>	2.5	5	3.0	2.1	5	3.2	1.7	5	1.7	3.3	5	5.1	5.1
5	3.3	3.2	5	3.7	3.0	5	5.2	<b>2.6</b>	5	<b>3.9</b>	<b>2.5</b>	5	0.9	2.5	5	3.6	2.7
5	2.7	2.8	5	3.0	4.9	5	2.6	2.6	5	3.5	2.4	5	0.5	1.7	5	2.3	1.9
5	2.0	2.2	5	2.3	3.1	5	2.1	2.5	5	3.1	2.4	5	0.3	1.2	5	1.4	1.0
5	1.7	1.9	5	1.7	2.4	5	1.7	2.3	5	2.7	2.2	5	0.3	0.8	5	0.9	0.6
5	1.3	1.5	5	1.3	1.8	5	1.4	2.1	5	2.1	2.0	5	0.3	0.8	5	0.9	0.9
5	1.0 <sup>s</sup>	1.3	5	1.0	1.3	5	1.0	1.7	5	1.7	1.6	5	0.3	0.8	5	0.9	0.6
5	0.8	1.0	5	0.9	1.1	5	0.9	1.5	5	1.3	1.2	5	0.7	0.6	5	0.9	0.6
5	0.8	0.9	5	0.7	1.2	5	0.7	1.3	5	1.1	1.2	5	0.6	0.6	5	0.9	0.6
5	0.8	0.9	5	0.6	1.0	5	0.6	1.0	5	0.9	0.9	5	0.6	0.4	5	0.9	0.6

1) Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

Tabel 12. Omzetting grauw tin → wit tin bij 25.6° C.

40e Omzetting						46e Omzetting						48e Omzetting					
A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>		A	B <sup>1)</sup>	
	2b	3b		4b	5b		6b	2b		3b	4b		5b	6b		2b	3b
8	0.1	0.1	4	0.1	0.1	10	0.6	0.4	5	0.6	0.3	0.5	0.2	0.1	7	0.1	0.04
5	0.3	0.2	5	0.2	0.1	5	2.1	1.2	5	1.2	0.4	1.1	0.5	0.3	5	0.3	0.2
5	0.7	0.5	5	0.4	0.2	5	3.4	2.2	5	2.8	0.9	2.5	0.8	0.5	5	0.6	0.4
5	1.1	0.9	5	0.8	0.8	5	<b>3.5</b>	2.7	5	4.3	1.6	4.2	1.3	0.8	5	0.9	0.7
5	1.7	1.4	5	1.3	1.8	5	3.0	<b>3.0</b>	5	<b>4.9</b>	2.2	<b>4.9</b>	1.5	1.0	5	1.4	1.7
5	2.0	1.6	5	2.0	1.9	5	2.1	2.7	5	4.3	<b>2.4</b>	4.5	1.1	1.2	5	1.8	2.1
5	2.1	1.8	5	2.3	2.0	5	1.5	2.3	5	3.2	2.3	3.4	<b>1.8</b>	<b>1.4</b>	5	2.1	<b>2.4</b>
5	<b>2.2</b>	<b>2.1</b>	5	<b>2.6</b>	<b>2.2</b>	5	1.0	1.7	5	2.3	1.9	2.6	1.6	1.4	5	2.0	1.4
5	1.9	1.8	5	2.4	2.0	5	0.8	1.5	5	1.7	1.6	1.8	1.6	1.4	5	<b>2.1</b>	<b>1.5</b>
5	1.8	1.8	5	2.4	1.9	5	0.5	1.0	5	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	5	1.9	1.3
5	1.3	1.6	5	2.2	1.7	5	0.4	0.9	5	0.9	1.0	1.0	1.3	1.4	5	1.8	1.3
5	1.6	1.4	5	2.0	1.4	5	2.2	1.7	5	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1	5	1.7	1.2
5	1.3	1.4	5	1.6	1.2	5	1.6	1.2	5	1.5	1.2	1.6	1.0	1.1	5	1.3	1.0
5	1.1	1.2	5	1.5	1.2	5	1.3	0.9	5	1.3	0.9	1.4	0.8	0.9	5	1.3	1.0
5	1.2	1.2	5	1.3	0.9	5	1.1	0.8	5	1.1	0.8	1.0	0.8	0.9	5	1.3	1.0
5	0.8	0.9	5	1.1	0.8	5	1.1	0.8	5	1.1	0.8	1.0	0.8	0.9	5	1.2	0.6

1) Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

De resultaten van de metingen, uitgevoerd met de dilatometers 1a tot en met 6a en genoemd op blz. 33 onder de punten 1°, 2°, 3° en 4°, worden door boven beschreven onderzoek bevestigd; alleen werd het maximum bij de 32e omzetting gevonden, terwijl de M.S. van deze overgang een weinig kleiner waren (5.2 mm per minuut).

*c. Invloed van herhaald omzetten op de omzettingssnelheid (de overgang naar wit tin geschiedde steeds volledig).*

Nadat wij bij de vorige metingen, onder *a* en *b* beschreven, de overgang naar wit tin bij de vele omzettingen zeer gevarieerd hadden zoowel wat tijd van omzetting als temperatuur, waarbij zij plaats vond, betreft, ten einde verschillende invloeden op de omzettingssnelheid te kunnen ontdekken, voerden wij nu een onderzoek uit met tin, dat een herhaaldelijke omzetting onderging, waarbij de overgang in de witte modificatie steeds op dezelfde wijze geschiedde en bovendien altijd volledig was. Wij hielden het tin eerst 2 uur op 25.6° C., volgden op de gewone wijze het verloop van de omzetting en verwarmden het daarna gedurende 10 minuten op 40° C. Deze laatste bewerking was voldoende om het tin geheel in de witte modificatie te doen overgaan.

De hoeveelheden tin, in de drie dilatometers, genummerd 1*h* tot en met 3*h*, aanwezig, waren de volgende:

dilatometer 1 <i>h</i> :	5.0050	gram	tin
„ 2 <i>h</i> :	4.9981	„	„
„ 3 <i>h</i> :	4.9997	„	„

De xylol werd onmiddellijk toegevoegd en het tin na de eerste drie omzettingen goed omgeschud, waardoor de massa zoo homogeen mogelijk werd gemaakt. Teneinde de volume-verandering nauwkeurig te bepalen, lazen wij de begin- en eindstand van de menisci af, terwijl de



dilatometers zich voor en na de omzetting in een thermostaat van  $13.2^{\circ}\text{C}$ ., de overgangstemperatuur (zie blz. 135), bevonden.

Dit geschiedde naar aanleiding van het feit, dat bij de vorige bepalingen (onder *a* en *b* vermeld) de gevonden volume-verandering nimmer geheel overeenstemde met de berekende, daar toen de begin- en eindstand van de menisci bij  $25.6^{\circ}\text{C}$ . werden afgelezen (zie blz. 26). Een overzicht van de resultaten van de metingen geven Tabel 13 en Figuur 8. Het (witte) tinvijsel werd gedurende 17 uur op  $-50^{\circ}\text{C}$ . gehouden (1e omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin), waarna de 2e omzetting plaats had, namelijk grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin; deze geschiedde geheel bij  $40^{\circ}\text{C}$ . (in 5 minuten zette zich 50 % van het tin om),

Tabel 13. Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^{\circ}\text{C}$ .

Kol. 1 Nummer van de omzetting	Kolom 2 Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voorafgaande aan de omzetting, in Kolom 1 genoemd			Kolom 3 Maximale snelheid in mm per minuut <sup>1)</sup> bij $25.6^{\circ}\text{C}$ .			Kolom 4 Gevormd wit tin in %		
	Tijden in uren op			1h	2h	3h	1h	2h	3h
	+ $25.6^{\circ}\text{C}$ .	+ $40^{\circ}\text{C}$ .	- $50^{\circ}\text{C}$ .						
2	—	—	17	—	—	—	80	77	64
4	—	$\frac{1}{2}$	17	2.6	2.7	2.8	100	98	97.4
6	2	$\frac{1}{3}$	20	4.8	4.7	5.2	100	98.9	100
8	2	$\frac{1}{6}$	19	4.2	4.2	4.9	100	99	99.3
10	2	$\frac{1}{6}$	$45\frac{1}{2}$	<b>6.4</b>	<b>6.1</b>	<b>7.0</b>	100	98.9	99.2
12	2	$\frac{1}{6}$	$21\frac{1}{2}$	5.4	5.6	5.4	100	99.3	99.3
14	2	$\frac{1}{6}$	18	5.5	4.7	6.1	100	98.9	99.4
16	2	$\frac{1}{6}$	19	6.1	5.6	6.6	100	99.9	99.9
18	2	$\frac{1}{2}$	19	4.7	4.5	5.1	100	100	99.5
20	2	$\frac{1}{6}$	$19\frac{1}{2}$	5.8	5.9	5.7	100	99.8	99.6
22	2	$\frac{1}{6}$	44	4.0	4.0	4.1	100	99.8	100
24	$2\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6}$	23	3.2	3.2	3.6	100	99.6	99
26	$1\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	19	3.6	3.6	3.6	100	99.8	100
28	2	$\frac{1}{6}$	17	2.5	3.3	2.5	100	100	99.9

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

zoodat wij een waarde van de M.S. in deze Tabel, die voor 25.6° C. geldt, niet kunnen opgeven. Een maximum van de omzettingssnelheid is in Tabel 13 (en in Fig. 8) weer duidelijk te herkennen en komt overeen in waarde met de vroeger gevondene, namelijk 6 à 7 mm per minuut, maar het ligt nu bij de 10e omzetting (bij de vorige onderzoeken: bij de 28e en 32e omzetting). Er treedt dus blijkbaar een verschuiving op van het maximum naar aan geringer aantal omzettingen!

Een ander opmerkelijk feit was, dat gedurende de omzetting bij 25.6° C. een scheidingslijn grauw tin — wit tin niet een enkele keer kon worden geconstateerd.

Tenslotte toonen de cijfers in de vierde kolom van Tabel 13 aan, dat de hoeveelheden gevormd wit tin, bij dit onderzoek nauwkeurig bepaald, zeer weinig van 100 % verschillen.

*d. Het verschil in omzettingssnelheid bij 25.6° C. tusschen een tinpreparaat, dat herhaaldelijk aan de lucht en een, dat onder dezelfde omstandigheden herhaaldelijk onder xylol was omgezet.*

De aanleiding tot dit onderzoek was het volgende feit: grauw tin, ingesmolten in een glazen buis, 26 keer omgezet, zette zich, gebracht in een dilatometer met xylol als vulvloeistof, met een zeer kleine snelheid om bij 25.6° C., terwijl zelfs in enkele gevallen een overgang geheel niet intrad. Dit gedrag vertoonde een treffende overeenkomst met dat van een tinpreparaat, bereid door COHEN en DOUWES DEKKER <sup>1)</sup>, hetwelk eveneens herhaaldelijk aan de lucht de overgang grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit tin had doorloopen en ook buitengewoon traag bij 25.° C. in de andere modificatie overging. Ten einde hieromtrent eenig inzicht te verkrijgen, voerden wij het volgende

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).



onderzoek uit: Wij vulden vier dilatometers elk met 5 gram tinvijsel en voegden bij twee onmiddellijk xylol toe.

De inhoud van elk der dilatometers, genummerd 1c tot en met 4c, was de volgende:

Dilatometer 1c:	5.0000	gram tin	+	lucht
„ 2c:	4.9988	„ „	+	„
„ 3c:	5.0246	„ „	+	xylol
„ 4c:	4.9943	„ „	+	„

Het tin deden wij 13 keer overgaan van de eene in de andere modificatie, gedurende welke bewerking het steeds fijner verdeeld gerakende metaal in de dilatometers 1c en 2c voortdurend met lucht in aanraking was. De overgang wit tin  $\rightarrow$  grauw tin had steeds plaats bij  $-50^{\circ}$  C. (vloeibare ammoniak); de omzetting in de witte vorm geschiedde bij  $+50^{\circ}$  C.

Na de 13e omzetting — het tin bestond dan uit fijne grauwe deeltjes — voegden wij aan 1c en 2c xylol toe en bepaalden volgens de beschreven methode (blz. 18) de omzettingssnelheid van het tin in de vier dilatometers bij  $25.6^{\circ}$  C. Als belangwekkend resultaat kwam nu te voorschijn, dat het tin in de dilatometers 1c en 2c zoo goed als geen omzetting vertoonde (0.04 mm per minuut), (zie Tabel 14, 1e kolom), terwijl het tin in de overige dilatometers met een behoorlijke snelheid in de andere modificatie overging (1.8 en 3.3 mm per minuut). In 21 uur waren in 1c en 2c resp. 13 % en 7 % en in 3c en 4c resp. 90.4 % en 96.4 % tin omgezet!

Wij verwarmden de dilatometers niet op een hogere temperatuur, maar brachten ze wederom op  $-50^{\circ}$  C., ten einde het tin de 15e overgang te doen ondergaan.

Tijdens de 16e omzetting bij  $25.6^{\circ}$  C. (Tabel 14, kolom 2) vertoonde het tin in de dilatometers 1c en 2c een ietwat grootere omzettingssnelheid (M.S. zijn nu 0.3 en 0.07 mm



Tabel 14. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

Kolom 1			Kolom 2			Kolom 3			Kolom 4		
14e Omzetting			16e Omzetting			18e Omzetting			20e Omzetting		
A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>
	1c   2c		3e   4e		1c   2c		3e   4e		1c   2c		3e   4e
6	—	2	—	7	—	4	0.1	5	0.2	5	0.5
10	—	10	0.3	5	—	5	0.3	5	0.4	5	0.7
10	—	10	0.2	5	—	5	0.5	5	0.6	5	1.2
10	—	10	0.4	5	—	5	0.7	5	0.9	5	1.9
5	—	5	0.6	5	—	5	0.9	5	1.2	5	3.1
5	—	5	0.7	5	—	5	1.3	5	1.7	5	3.8
5	—	5	0.9	5	—	5	1.6	5	2.0	5	4.4
5	0.04	5	1.1	5	—	5	1.9	5	2.3	5	3.8
5	—	5	1.3	5	0.02	5	2.2	5	2.7	5	4.9
5	0.02	5	1.5	5	0.02	5	2.5	5	3.1	5	5.1
5	—	5	1.7	5	0.02	5	3.0	5	3.4	5	6.0
5	0.02	5	1.8	5	—	5	3.3	5	3.7	5	6.7
5	0.04	5	1.8	5	0.04	5	3.7	5	4.1	5	6.5
5	—	5	1.7	5	—	5	4.0	5	4.5	5	6.0
5	0.04	5	1.6	5	0.1	5	4.4	5	4.9	5	5.9
5	—	5	1.7	5	0.1	5	4.8	5	5.3	5	5.5
5	0.02	5	1.6	5	0.2	5	5.1	5	5.7	5	5.5
5	0.04	5	1.6	5	0.2	5	5.5	5	6.1	5	5.5
5	—	5	1.5	5	—	5	6.0	5	6.5	5	5.5
5	0.02	5	1.4	5	—	5	6.5	5	7.0	5	5.5
5	0.04	5	1.3	5	—	5	7.0	5	7.5	5	5.5
5	—	5	1.2	5	—	5	7.5	5	8.0	5	5.5
5	0.02	5	1.1	5	—	5	8.0	5	8.5	5	5.5
5	0.04	5	1.0	5	—	5	8.5	5	9.0	5	5.5
5	—	5	0.9	5	—	5	9.0	5	9.5	5	5.5
5	0.02	5	0.8	5	—	5	9.5	5	10.0	5	5.5
5	0.04	5	0.7	5	—	5	10.0	5	10.5	5	5.5
5	—	5	0.6	5	—	5	10.5	5	11.0	5	5.5
5	0.02	5	0.5	5	—	5	11.0	5	11.5	5	5.5
5	0.04	5	0.4	5	—	5	11.5	5	12.0	5	5.5
5	—	5	0.3	5	—	5	12.0	5	12.5	5	5.5
5	0.02	5	0.2	5	—	5	12.5	5	13.0	5	5.5
5	0.04	5	0.1	5	—	5	13.0	5	13.5	5	5.5
5	—	5	0.0	5	—	5	13.5	5	14.0	5	5.5

1) Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

per minuut). In tegenstelling met de 14e overgang deden wij het tin nu geheel overgaan door het gedurende 10 minuten op 45 tot 50° C. te verwarmen. Het was ook opvallend, dat de hoeveelheden gevormd wit tin bij de 16e omzetting gemeten in 1c en 2c, eenige procenten minder bedroegen dan die in 3c en 4c, hetgeen alleen te verklaren is doordat òf nog niet al het tin in de eerstgenoemden was omgezet òf niet al het tin zich in de grauwe modificatie bevond bij de aanvang van de metingen.

Na de overgang in grauw tin (17e omzetting), bepaalden wij de gang van de 18e omzetting (Tabel 14, kolom 3) met het verrassende resultaat, dat de omzettingssnelheid van het tin in 1c en 2c belangrijk steeg; 3c en 4c vertoonden een naar verhouding veel geringere stijging. De M.S. van 1c en 2c namen toe resp. van 0.3 tot 2.5 en van 0.1 tot 2.4 mm per minuut! De dilatometers werden niet hooger verwarmd dan 25.6° C.; wij mochten verwachten, dat nu de omzettingssnelheid nog grooter zou worden dan bij de 20e omzetting (blz. 34). Inderdaad vertoonden bij de 20e overgang de M.S. nog grootere waarden.

Het is opmerkelijk, dat de M.S. van 1c en 2c toch beneden die van 3c en 4c bleven, hoewel de hoeveelheden gevormd wit tin, in tegenstelling met die, bij de 16e omzetting gevormd, bij de 20e ongeveer even groot waren.

Een overzicht van alle metingen en bewerkingen met deze vier dilatometers verricht, geven Tabel 15 en Figuur 9 (de verticale lijn in de figuur beteekent, dat het tin bij de voorafgaande overgang in wit tin op 50° C. verwarmd was).

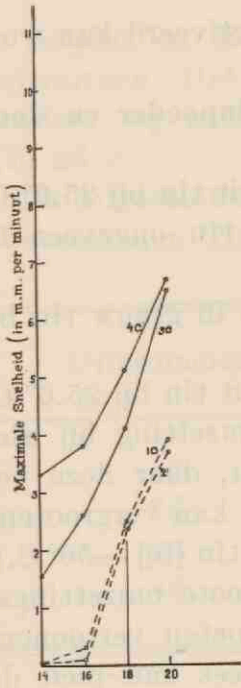
Het belangwekkende resultaat van de bepalingen met de dilatometers 1c tot en met 4c is *ten eerste*, dat tin, aan de lucht herhaaldelijk omgezet, bij 25.6° C. zeer groote vertragingen van de snelheid van omzetting in wit tin vertoont en *ten tweede*, dat een dergelijk tin door

Tabel 15. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

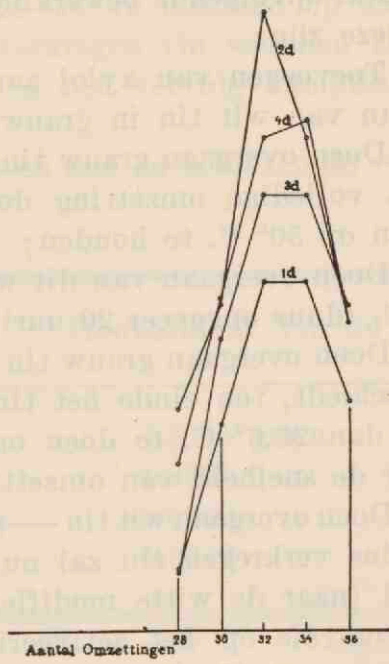
Kolom 1	Kolom 2			Kolom 3				Kolom 4			
	Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voorsafgaande aan de omzetting, genoemd in Kolom 1			Maximale snelheid in mm per minuut <sup>1)</sup> bij 25.6° C.				Gevormd wit tin in %			
	Tijden in uren op + 25.6° C.	+ 44 tot + 50° C.	- 50° C.	1c	2c	3c	4c	1c	2c	3c	4c
2	—	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	1/12	120	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	1/6	22	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	1/4	23	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	1/6	22	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	1/6	48	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	1/6	24	0.04	0.04	1.8	3.3	13	7	90.4	96.4
16	21	—	23 1/2	0.3	0.1	2.6	3.8	92.8	90	96.3	97
18	4	1/6	19	2.5	2.4	4.1	5.1	70	65	92.4	90
20	6	—	17	3.9	3.7	6.5	6.7	96.1	94.6	97.6	97

1) Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

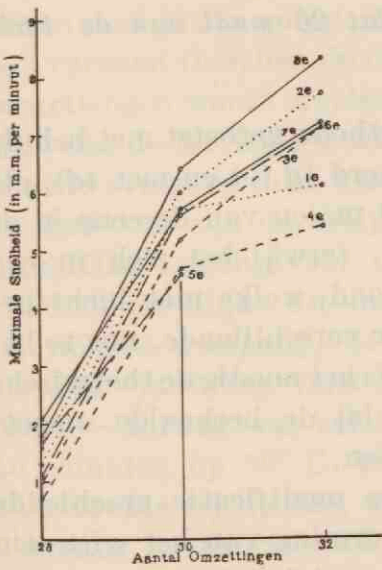




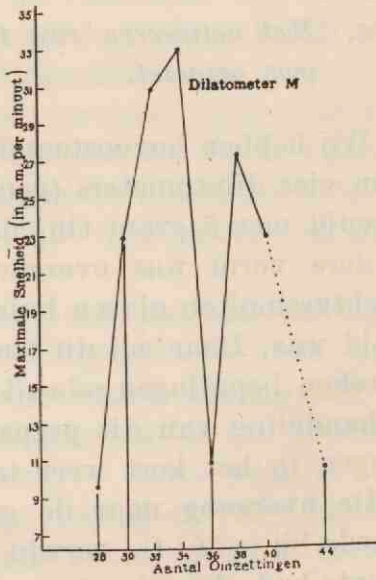
Figuur 9.



Figuur 10.



Figuur 11.



Figuur 12.

een aantal opvolgende bewerkingen geactiveerd kan worden. Deze zijn:

1°. Toevoegen van xylol aan het tinpoeder en doen overgaan van wit tin in grauw tin;

2°. Doen overgaan grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^{\circ}$  C. Daarna volledige omzetting door het tin ongeveer 10 minuten op  $50^{\circ}$  C. te houden;

3°. Doen overgaan van dit witte tin in grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C. (duur ongeveer 20 uur);

4°. Doen overgaan grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^{\circ}$  C. Dit geschiedt, ten einde het tin een omzetting bij niet hooger dan  $25.6^{\circ}$  C. te doen ondergaan, daar deze bewerking de snelheid van omzetting nog kan vergrooten;

5°. Doen overgaan wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin (bij  $-50^{\circ}$  C.). Het aldus verkregen tin zal nu een groote omzettingssnelheid (naar de witte modificatie) moeten vertoonen.

Als contrôle op het activeerings-proces kan men de omzettingssnelheid tijdens de overgang bij  $25.6^{\circ}$  C. bepalen.

*e. Het activeeren van tin, dat 26 maal aan de lucht was omgezet.*

Wij hebben bovenstaande methode getoetst met behulp van vier dilatometers (genummerd 1d tot en met 4d), elk gevuld met 5 gram tin, dat 26 malen van de eene in de andere vorm was overgevoerd, terwijl het zich in een dichtgesmolten glazen buis bevond, welke met lucht gevuld was. Daar wij dit tin voor verschillende, nog te bespreken, bepalingen gebruikten, is het noodig de thermische behandeling van dit preparaat bij de herhaalde omzettingen in het kort weer te geven.

De overgang naar de grauwe modificatie geschiedde steeds bij  $-50^{\circ}$  C., terwijl de vorming van het witte tin plaats had, door de glazen buis eerst 1 à 2 uren op  $32^{\circ}$  C.

te houden en dan nog 15 tot 40 minuten op  $45^{\circ}$  C. te verwarmen. Het aldus verkregen tin was een heel fijn poeder; wij zullen het in het vervolg aanduiden met Tin  $26 \times$ .

De dilatometers  $1d$  tot en met  $4d$  bevatten de volgende hoeveelheden Tin  $26 \times$ :

Dilatometer	Hoeveelheid Tin $26 \times$
$1d$	4.8005 gram
$2d$	4.9801 „
$3d$	5.0940 „
$4d$	4.9642 „

Xylol werd toegevoegd volgens de beschreven methode (blz. 12).

In Tabel 16 zijn vereenigd de resultaten van de 28e tot en met de 36e omzetting, terwijl in Figuur 10 (blz. 49) het verband tusschen de omzettingssnelheid en het aantal omzettingen wordt afgebeeld (de verticale lijnen beteekenen, dat de meting geschiedde aan tin, dat bij de voorafgaande overgang in de witte vorm op  $50^{\circ}$  C. was verwarmd). In Tabel 17 zijn de oorspronkelijke uitkomsten van elke omzetting samengevat.

Duidelijk blijkt uit deze gegevens, dat aanvankelijk, bij de 28e overgang, de omzettingssnelheid klein was. De 30e omzetting vertoonde een sterke stijging van de M.S. — het tin was volledig omgezet bij de 28e door het 10 minuten op  $50^{\circ}$  C. te houden — welke stijging zich handhaafde bij de 32e, toen het tin bij de voorafgaande overgang in de witte modificatie alleen op  $25.6^{\circ}$  C. was gehouden.



Tabel 16. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

Kolom 1	Kolom 2		Kolom 3				Kolom 4			
	Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voortgaande aan de omzetting, genoemd in Kolom 1		Maximale snelheid in mm per minuut <sup>1)</sup> bij 25.6° C.				Gevormd wit tin in %			
	Tijden in uren op + 25.6° C.	+ 45 tot + 50° C.	1d	2d	3d	4d	1d	2d	3d	4d
28	—	—	1.1	3.9	1.0	2.9	94.2	92	97.6	96.6
30	3½	1/6	3.6	5.7	5.1	5.8	87	88.3	95.7	94.4
32	23	—	6.1	10.8	7.6	8.6	70	84.8	91	87.5
34	2	—	6.1	8.6	7.6	8.9	95.2	94	97.2	96.2
36	1½	5/6	4.0	5.4	5.7	5.4	92.7	92.6	96.5	95.4
	1½	1/6								

1) Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

Tabel 17. Omzetting grauw tin → wit tin bij 25.6° C.

28e Omzetting				30e Omzetting				32e Omzetting				34e Omzetting				36e Omzetting			
A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>	A	B <sup>1)</sup>
	1d   2d		3d   4d		1d   2d		3d   4d		1d   2d		3d   4d		1d   2d		3d   4d		1d   2d		3d   4d
6	—	3	0.1	8	0.2	4	0.3	6	0.6	3	0.6	8	0.9	5	0.6	7	0.1	4	0.1
5	0.1	5	0.3	5	0.5	5	0.6	5	1.7	5	1.0	5	2.9	5	1.2	5	0.7	5	0.6
5	0.2	5	0.6	5	1.0	5	1.1	5	3.9	5	2.2	5	5.7	5	2.8	5	1.3	5	1.2
5	0.4	5	1.1	5	1.9	5	2.0	5	5.9	5	4.4	5	6.1	5	5.3	5	2.5	5	2.3
10	0.5	10	0.7	5	2.9	5	3.1	5	6.1	5	6.8	5	4.8	5	7.3	5	3.8	5	3.9
10	0.5	10	1.0	5	3.6	5	4.6	5	7.2	5	7.6	5	2.3	5	7.6	5	4.0	5	5.0
15	0.7	15	1.8	5	3.6	5	5.1	5	4.3	5	7.6	5	1.3	5	6.2	8	3.6	5	5.8
5	0.9	5	1.2	5	3.4	5	5.1	5	2.9	5	6.4	5	0.6	5	4.1	2	3.3	5	4.8
5	0.9	5	0.8	5	2.9	5	4.9	5	1.8	5	4.7	5	0.4	5	2.6	5	2.4	5	4.3
5	0.9	5	0.9	5	2.1	5	3.5	5	1.1	5	3.2	5	0.3	5	1.7	5	1.9	5	3.3
5	—	5	0.5 <sup>5)</sup>	5	1.6	5	2.8	5	0.7	5	2.2	5	0.2	5	1.0	5	1.5	5	2.5
		5		5	1.2	5	2.1	5	0.5	5	1.3	5	0.2	5	1.0	5	1.1	5	2.0
		5		5	0.9	5	1.5	5	0.5	5	1.3	5	0.2	5	1.0	5	1.0	5	1.4
		5		5	0.8	5	1.2	5	0.5	5	1.3	5	0.2	5	1.0	5	0.8	5	1.1
		5		5	0.8	5	0.6	5	0.5	5	1.3	5	0.2	5	1.0	5	0.7	5	0.8

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

De M.S. zijn toegenomen van de 28e overgang af voor de dilatometer  $1d$ : van 1.1 tot 6.1, voor  $2d$ : van 3.9 tot 10.8, voor  $3d$ : van 1.0 tot 7.6 en voor  $4d$  van 2.9 tot 8.6 mm per minuut.

Ten einde vast te stellen, of nog grootere waarden van de M.S. konden worden verkregen, deden wij het tin nogmaals alleen bij  $25.6^{\circ}$  C. overgaan (34e omzetting), welke behandeling, volgens het vroeger gevondene, de omzettingssnelheid gunstig kan beïnvloeden.

De 34e omzetting vertoonde echter een vermeerdering van de M.S. niet; het tin had blijkbaar de grootste activiteit bereikt.

Na deze meting werd het metaal gedurende 50 minuten op  $50^{\circ}$  C. gehouden; door deze behandeling moest het bij de volgende (36e) omzetting een kleinere M.S. vertoonen, zooals wij bij de vorige metingen steeds konden vaststellen. Inderdaad was dat ook hier het geval: dilatometer  $1d$  vertoonde een daling van de M.S. van 6.1 op 4.0, dilatometer  $2d$  van 8.6 op 5.7, dilatometer  $3d$  van 7.6 op 5.7 en dilatometer  $4d$  van 8.9 op 5.4 mm per minuut.

De hoeveelheden gevormd tin werden bepaald bij  $25.6^{\circ}$  C. en de cijfers in kolom 4 van Tabel 16 (zie blz. 52) blijven daardoor beneden de 100 % (zie blz. 26) in de gevallen, dat het tin volledig werd omgezet bij 45 tot  $50^{\circ}$  C.; toch diene te worden opgemerkt, dat die getallen meer van 100 verschillen, dan men verklaren kan uit het feit, dat men een fout in het bepalen van de volumeverandering maakt door deze bij  $25.6^{\circ}$  C. te meten. Blijkbaar heeft niet al het tin aan de overgang, hetzij naar wit, hetzij naar grauw, deelgenomen.



f. *Het activeeren van Tin 26 ×, in dilatometers met Jena-glaswand.*

Ten einde een nog grootere zekerheid te verkrijgen omtrent de gevonden activeeringsmethode, herhaalden wij de proeven met 8 dilatometers, genummerd 1e tot en met 8e; tegelijkertijd hebben wij getracht vast te stellen een invloed van een Jena-glaswand van de dilatometer en van aan het tin toegevoegd Jena-glaspoeder op de omzettingssnelheid. Dit naar aanleiding van het feit, dat wij voor de metingen onder hooge druk gebruik maakten van een instrument, dat van Jena-glas vervaardigd was (zie blz. 144).

De dilatometers bevatten de volgende vulling, in Tabel 18 weergegeven.

Tabel 18.

Dilatometer	Hoeveelheid Tin 26 ×	Aard van den glaswand	Toegevoegd
1e	5.0600 gram	gewoon glas	—
2e	5.0105 „	„ „	—
3e	5.0903 „	Jena „	—
4e	5.0311 „	„ „	—
5e	4.9385 „	„ „	+ gew. glaspoeder
6e	5.0712 „	„ „	+ gew. glaspoeder
7e	5.0792 „	„ „	+ Jena glaspoeder
8e	5.0011 „	„ „	+ Jena glaspoeder

Nadat wij aan alle dilatometers xylol hadden toegevoegd, deden wij het tin in de grauwe modificatie overgaan (27e overgang: wit tin → grauw tin). De M.S., gemeten tijdens de 28e omzetting bij 25.6° C., vertoonden lage waarden (van dezelfde grootte als bij de dilatometers 1d tot en met 4d), weergegeven in Tabel 19.

Tabel 19. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

Kol. 1	Kolom 2		Kolom 3								Kolom 4							
	Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voortgaande aan de omzetting, in Kolom 1 genoemd		Maximale snelheid in mm per minuut <sup>1)</sup> bij 25.6° C.								Gevormd wit tin in %							
	Tijden in uren op +25.6° C	+47 tot -50° C.	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
28	—	46	1.3	1.6	1.0	0.7	1.7	1.1	2.1	1.8	95	95	94	95	97	97	95	96
30	3	1 <sup>1</sup> / <sub>6</sub>	5.7	6.0	5.2	4.7	4.6	6.1	5.7	6.4	74.8	84	81.5	75.4	80.9	80.2	79	85.7
32	3 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	—	6.1	7.7	7.1	5.4	7.1	7.1	7.1	8.3	58.1	74	74	57	65.2	67.6	78	78
	5 <sup>1</sup> / <sub>6</sub>	—																

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee.

De dilatometers verwarmden wij nog 10 minuten op 45 tot 50° C.; de hoeveelheden gevormd wit tin (de omzettingssnelheid werd gemeten bij 25.6° C.) blijven, evenals bij de vorige dilatometers, meerdere percenten beneden de 100. Ook hier blijkbaar tin, dat aan de omzetting niet had deelgenomen. De 30e omzetting vertoonde een sterke stijging van de M.S.; deze was nog grooter tijdens de 32e overgang, hetgeen, in verband met het feit, dat het tin bij de 30e omzetting niet hooger dan 25.6° C. was verwarmd, onze vroegere ervaringen bevestigt.

De M.S. van de 32e overgang vertoonen waarden, gelegen tusschen 6 en 8 mm per minuut, dus overeenkomend met die, bepaald met de vorige dilatometers, hetgeen nog beter tot uiting komt in Tabel 20.

Tabel 20.

Grootste M.S. bij 25.6° C. (uitgedrukt in mm per minuut, gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee).

Dilatometers 1e tot en met 8e:		6.1	—	7.7	—	7.1	—	5.4	—
				7.1	—	7.1	—	8.3	
„	1d „ „ „	4d:	6.1	—	10.8	—	7.6	—	8.6
„	1c „ „ „	4c:	3.9	—	3.7	—	6.5	—	6.7
„	2b „ „ „	6b:	5.3	—	4.1	—	5.9	—	3.7
						6.9			
„	1a „ „ „	6a:	6.8	—	6.8	—	7.4	—	8.1
						6.5	—	7.7	

Wij konden dus noch van het Jenaglas (dilatometers 3e tot en met 8e), noch van het toegevoegde glaspoeder (dilatometers 5e tot en met 8e) een invloed op de snelheid vaststellen.

Wel trad weer, evenals het geval was bij de dilatometers 1d tot en met 4d, de scherpe scheiding tusschen



Tabel 21. Omzetting grauw tin → wit tin bij 25.6° C.

Kolom 1										Kolom 2										Kolom 3									
28e Omzetting										30e Omzetting										32e Omzetting									
A			B <sup>1)</sup>			A				B <sup>1)</sup>			A				B <sup>1)</sup>			A				B <sup>1)</sup>					
1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	1e	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e						
7	0.03	0.01	—	—	0.05	0.02	0.03	5	0.3	0.3	0.1	0.1	0.05	0.4	0.3	0.6	0.8	0.7	6	0.6	0.8	0.7	0.7						
5	0.2	0.3	—	5	0.1	0.02	0.1	5	1.0	1.0	0.6	0.3	0.3	0.7	0.6	0.6	0.7	0.3	5	2.7	3.1	1.3	1.6						
5	0.4	0.6	0.1	5	0.1	0.2	0.5	5	2.2	2.1	1.5	1.0	0.6	0.7	2.1	2.4	4.7	2.3	5	4.0	5.2	4.7	4.1						
5	0.7	1.0	0.4	5	0.3	0.4	1.2	5	5.5	5.6	4.1	2.5	1.2	5.1	5.1	5.1	7.1	4.2	5	6.1	7.7	7.0	7.5						
5	1.0	1.5	0.7	5	0.6	0.8	1.8	5	5.7	6.0	5.1	3.6	2.0	6.0	6.0	6.2	7.0	5.4	5	5.5	6.8	7.0	8.3						
5	1.3	1.6	0.9	5	0.7	0.9	2.0	5	5.2	5.8	5.2	4.5	3.1	6.1	6.2	6.2	5.4	5.1	5	3.9	4.7	5.4	6.4						
5	1.2	1.4	0.8	5	1.2	1.1	1.8	5	4.0	4.6	4.7	4.7	4.1	5.0	4.6	4.8	4.7	3.8	5	2.2	2.7	3.5	4.0						
5	1.1	1.2	0.7	5	1.7	1.0	1.6	5	3.0	3.7	3.8	4.3	4.6	3.8	3.5	3.8	3.5	3.8	5	1.3	1.5	2.2	2.2						
5	1.1	1.0	0.5	5	1.6	0.9	1.2	5	1.9	1.9	2.5	3.1	4.0	2.5	2.4	2.2	2.7	2.2	5	0.8	0.9	1.3	1.5						
5	1.0	0.9	0.5	5	1.5	0.8	1.1	5	1.5	1.8	2.1	2.6	3.5	1.7	1.6	1.6	1.5	1.3	5	1.3	1.5	2.2	2.2						
5	1.0	0.8	0.3	5	1.3	0.7	1.0	5	0.6	0.4	1.0	1.3	2.2	0.8	0.8	0.8	0.9	1.3	5	0.8	0.9	1.3	1.3						
5	0.8	0.7	0.3	5	1.2	0.7	0.7	5	0.6	0.4	1.0	1.3	2.2	0.8	0.8	0.8	0.9	1.3	5	0.8	0.9	1.3	1.3						
5	0.9	0.6	0.3	5	1.1	0.6	0.8	5	0.6	0.4	1.0	1.3	2.2	0.8	0.8	0.8	0.9	1.3	5	0.8	0.9	1.3	1.3						
5	0.8	0.6	0.3	5	0.9	0.5	0.65	5	0.6	0.4	1.0	1.3	2.2	0.8	0.8	0.8	0.9	1.3	5	0.8	0.9	1.3	1.3						

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

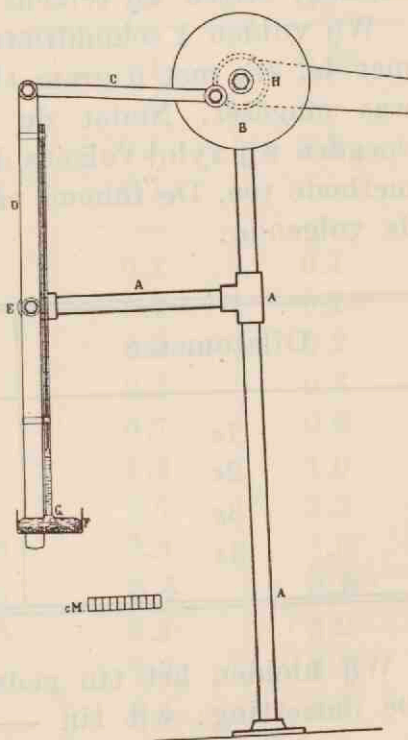
het gevormde witte tin en het nog niet omgezette grauwe tin, tijdens de overgang bij  $25.6^{\circ} \text{C.}$ , te voorschijn (blz. 33).

In Figuur 11 is voor elk van de 8 dilatometers het verloop van de M.S., gemeten bij de 28e, 30e en 32e omzetting, geteekend; in Tabel 21 zijn de gegevens van de bepalingen van de omzettingssnelheid bij  $25.6^{\circ} \text{C.}$  vermeld.

*g. De invloed van schudden tijdens de overgang op de omzettingssnelheid.*

Tot nu toe bestudeerden wij steeds de enantiotrope overgang aan tin, dat één starre massa was, waarin de actieve deeltjes aan hun plaats gebonden waren en alleen hun onmiddellijke omgeving konden infecteeren. Is het aantal kernen klein en daarmee ook het aantal actieve deeltjes, die deze kernen dragen, dan zullen deze slechts weinig andere doen omzetten en de overgang verloopt langzaam. Door het tin intensief te schudden (tijdens de omzetting), mengt men het zich vormende witte tin met de grauwe massa. Men mag dus verwachten, dat onder deze omstandigheden de overgang sneller zal plaats hebben, dan wanneer er niet wordt geschud.

Teneinde de juistheid van



Figuur 13.

deze onderstelling te toetsen hebben wij eenige proeven met schuddende dilatometers uitgevoerd.

Het apparaat (G), waarin het tin werd geschud, is in Figuur 13 weergegeven. De afmetingen van de horizontale glazen cylinder zijn zoo gekozen, dat het tin ongeveer een derde van het geheel vulde. In het midden van het reservoir is een capillair aangesmolten, welke we door inwegen met kwik ijkten en waaraan wij een meetlat bevestigden. De schuddilatometer werd geplaatst in het koperen bakje F, bevestigd aan de arm D van de schudinrichting. Het tin werd met kracht heen en weer geslingerd, zoodat het opwervelt in de xylol, welke wij wederom als vulvloeistof gebruikten.

Het verloop van de omzettingssnelheid bij  $25.6^{\circ}$  C. bepaalden wij op de gewone wijze; ten einde te kunnen aflezen, zetten wij telkens de schudinrichting even stil.

Wij vulden 4 schuddilatometers, genummerd 1s tot en met 4s, elk met 5 gram tin, dat 8 malen aan de lucht was omgezet. Nadat de capillair aangesmolten was, voegden wij xylol volgens de vroeger (blz. 12) beschreven methode toe. De inhoud van elk der 4 dilatometers was de volgende:

Dilatometer	Hoeveelheid Tin
1s	4.9914 gram
2s	4.9992 „
3s	4.9997 „
4s	4.9975 „

Wij hielden het tin gedurende 114 uur op  $-50^{\circ}$  C. (9e omzetting: wit tin  $\rightarrow$  grauw tin) en bepaalden daarna de snelheid van omzetting bij  $25.6^{\circ}$  C. De dilato-



meters 1s en 2s bleven in rust, terwijl 3s en 4s flink geschud werden. Het schudden nam een aanvang, toen de menisci in 3s en 4s zich in de richting van volumevermindering, tengevolge van omzetting van grauw in wit tin, gingen bewegen.

In Tabel 22 zijn de resultaten van deze meting samengevat. Het is opvallend, dat het tin in alle dilatometers

Tabel 22. Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij 25.6° C.

10e Omzetting				
Perioden van waarneming in minuten	Verschuiving van de meniscus per minuut <sup>1)</sup>			
	1s	2s	schuddend	
			3s	4s
5	0.03	0.03	0.1	0.06
5	0.06	0.5	—	—
5	0.2	0.1	0.1	0.2
5	—	0.06	0.1	—
10	—	—	—	—
10	—	—	0.1	0.1
10	—	—	0.1	0.1
10	0.03	0.2	0.2	0.2
10	0.1	0.1	0.4	0.3
10	0.1	0.2	0.7	0.6
10	—	—	1.3	1.0
10	0.1	0.1	2.7	2.2
10	0.03	0.03	3.3	3.0
10	0.1	0.05	<b>3.4</b>	<b>3.5</b>
10	0.05	0.03	2.7	3.2
10	0.1	—	2.2	2.6
10	—	—	1.4	1.7

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnede.

zich aanvankelijk heel traag omzet, maar na ongeveer 40 minuten treedt bij 3s en 4s een ommekeer in dit gedrag in. De omzettingssnelheid begint sterk te stijgen en bereikt een maximale waarde van 3.4 en 3.5 mm per minuut, terwijl deze waarden voor 1s en 2s ten hoogste 0.25 en 0.2 mm zijn. Dus een enorm verschil in snelheid!

De omgezette hoeveelheden wit tin (gemeten in de thermostaat van 13.20° C.), blijven eenige percenten beneden de 100. Blijkbaar heeft een gedeelte van het tin niet aan de overgang deelgenomen. Het feit, dat het tin aanvankelijk zeer langzaam omzette, kan worden verklaard uit het feit, dat de herhaalde overgang (in totaal 8 keer) plaats had aan de lucht, welke bewerking, zooals we reeds opmerkten bij de dilatometers 1c en 2c (zie blz. 47), een zeer ongunstige invloed had op de omzettingssnelheid.

Soortgelijke metingen voerden wij ook met een grootere schuddilatometer uit, lang 78.8 en breed 30 mm, welke wij vulden met 29.7878 gram van het Tin 26 ×. (Deze dilatometer zullen wij voortaan aanduiden met Dm M). Na aansmelten van de capillair (wijd 1.8 mm) en toevoegen van xylol, werd het tin 17 uur op -50° C. gehouden, waardoor het in de grauwe modificatie overging (27e omzetting). Nadat dit had plaats gehad, bepaalden wij de snelheid van omzetting bij 25.6° C. op de gewone wijze, terwijl Dm M niet geschud werd; de M.S. had een waarde van 9.6 mm per minuut. Het tin deden wij geheel omzetten door het gedurende 15 minuten op 45 tot 50° C. te verwarmen (28e omzetting). Het materiaal werd weer in de grauwe vorm overgevoerd (29e omzetting) en vervolgens had de meting van de 30e omzetting bij 25.6° C. plaats. Naar verwachting was nu de M.S. sterk gestegen (tot 22.9 mm); toen ongeveer 50% tin was omgezet en de snelheid een waarde had van 0.04 mm per minuut, deden wij de overgang verder schuddend verlopen, teneinde te kunnen vaststellen, of door deze bewerking



het reeds gevormde witte tin het nog niet omgezette grauwe tin beter kon infecteeren, dan toen de massa in rust was.

Inderdaad nam de snelheid steeds toe tot een waarde van 2.6 mm; dus wederom een sterke verhooging van de omzettingssnelheid door schudden! De 30e omzetting geschiedde alleen bij 25.6° C. Wij mochten verwachten, dat dit van gunstige invloed zou zijn op de 32e overgang. Deze verliep zonder schudden, terwijl de M.S. nu een waarde had van 31.0 mm per minuut!

De volgende overgang naar wit tin (de 34e), geschiedde schuddend en vertoonde een kleine stijging van de M.S. tot 33.2 mm per minuut. Dat inderdaad de temperatuur, waarop het tin bij de voorafgaande overgang naar wit tin geweest is, een zeer groote invloed heeft op de omzettingssnelheid bij 25.6° C., bleek wel uit de 36e en 38e omzetting, welke beide schuddend verliepen. Terwijl de eerstgenoemde een M.S. van 10.8 vertoont — het tin was tevoren op 50° C. verwarmd — bezit de tweede een M.S. van 27.4 mm per minuut. Het tin was toen tevoren alleen op 25.6° C. gehouden.

Inderdaad schijnt bij de 34e omzetting het materiaal de grootste activiteit bereikt te hebben, want de 40e vertoont een daling van de M.S. ondanks het feit, dat het tin weer tevoren op 25.6° C. was gehouden.

In tegenstelling met de andere omzettingen in wit tin geschiedde de 42e overgang geheel bij 50° C. (gedurende 4 uur op 50° C.), ten einde de invloed van deze thermische bewerking op de 43e omzetting (wit tin → grauw tin) en op de 44e (grauw tin → wit tin) nog beter te kunnen vaststellen. Het bleek, dat het tin in Dm M, na 48 uur op —50° C. gehouden te zijn, onder in de schud-dilatometer een witte laag vertoonde.

Mede als gevolg van deze verwarming op 50° C. vertoonde ook de 44e omzetting een kleine M.S., namelijk



Tabel 23. Dilatometer M. Omzetting grauw tin → wit tin bij 25.6° C.

28e Omzetting		30e Omzetting		32e Omzetting		34e Omzetting		36e Omzetting		38e Omzetting		40e Omzetting		44e Omzetting	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
5	1.2	5	2.0	2	0.5	3	1.6	5	1.3	4	2.6	3	0.8	5	0.06
5	1.5	6	7.1	2	3.9	5	3.9	5	3.7	5	6.4	5	4.2	5	1.4
5	7.9	4	15.5	5	8.2	5	10.3	5	7.7	5	13.3	10	15.4	10	3.6
5	9.6	5	22.9	5	20.5	5	20.5	5	10.2	5	22.2	5	23.1	5	7.7
5	9.4	5	22.6	10	30.1	5	33.2	5	10.9	5	27.4	5	22.0	5	7.8
5	10.8	5	15.8	5	31.0	5	30.1	5	9.9	5	20.5	5	16.4	5	10.4
5	7.2	5	11.0	5	26.0	5	25.4	5	8.9	5	15.6	5	11.8	5	10.6
5	6.2	5	7.3	5	20.3	5	17.2	5	6.5	6	11.8	5	7.3	5	10.1
10	4.7	5	4.2	5	12.7	5	12.8	5	6.1	4	9.2	10	7.3	5	7.4
16	2.5	100	1.2	10	8.0	5	8.5	5	4.5	5	9.2	5	7.3	5	6.8
14	1.6	65	0.1	10	5.0	5	6.8	5	4.2	5	9.2	5	7.3	5	6.8
			0.2	10	3.9	5	5.4	10	3.8	5	9.2	5	7.3	5	6.8
			0.4	10	4.1	5	3.4	31	3.7						
			0.9	10	3.8	5	4.2	41	3.6						
			3.3	10	4.0	5	3.1								
			6.1	10	4.0	5	2.5								
			7.8	20	3.0	35									
			8.0	30	1.5										

A beteekent: perioden van waarneming in minuten.

B " : verschuiving van de meniscus per minuut in een capillair van 1 mm doorsnee.

10.5 mm per minuut. In Figuur 12 (blz. 49) is weer-gegeven het verband tusschen de M.S. en het aantal omzettingen.

Het verhitten van het fijn verdeelde tin op 50° C. vertraagt dus de omzetting in beide richtingen!

De gegevens van de metingen zijn in Tabel 23 samen-gevat.

### HOOFDSTUK III.

---

DE OMZETTINGSSNELHEID GRAUW TIN  $\rightleftharpoons$  WIT TIN BIJ  
VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

#### A. Doel van dit onderzoek en vroegere metingen.

Terwijl wij ons in het vorig hoofdstuk alleen bezig hebben gehouden met de snelheid, waarmee grauw tin zich in wit tin bij 25.6° C. omzet, zullen wij in de volgende bladzijden omzettingen beschrijven, welke bij temperaturen, gelegen aan weerskanten van de overgangstemperatuur (13.2° C., zie blz. 135) plaats hadden. Het was onze bedoeling vast te stellen, of een tinpreparaat, geactiveerd volgens gegevens, bij 25.6° C. gevonden (blz. 50), eveneens bij andere temperaturen, in het bijzonder in de nabijheid van het overgangspunt, zonder vertragingverschijnselen, een niet te geringe omzettingssnelheid zou vertoonen. Met andere woorden: of de voorwaarden, waaraan een tinpreparaat moet voldoen, ten einde zich bij 25.6° C. zeer snel om te zetten, ook gelden voor andere temperaturen, onder inachtneming van de directe invloed, welke de temperatuur zelf op de omzettingssnelheid heeft. Deze heeft eenige graden beneden 25.6° C. een geringe waarde, zoodat het te tijdroovend was, bij temperaturen beneden 25.6° C. de gang van de volledige omzetting te volgen.

Wij bepaalden ons er dus toe bij verschillende temperaturen gedurende een korte tijd de omzettingssnelheid te meten van een tinpreparaat, waarvan wij wisten, dat het bij 25.6° C. zeer actief was. Deze waarnemingen geschied-



den weer volgens de beschreven dilatometrische methode.

Ten einde de waarden der omzettingssnelheid bij verschillende temperaturen onderling te mogen vergelijken, hadden wij rekening te houden met een opmerking, welke ERNST COHEN en VAN EIJK <sup>1)</sup> in hun onderzoek maakten: „Vollkommen vergleichbare Resultate sind indes nur dann zu erzielen, wenn man dafür Sorge trägt, dass die Menge, welche sich bei einer jeden Temperatur umwandelt, im Vergleich zur Gesamtmenge eine sehr geringe ist, mit anderen Worten, dass man die sich umwandelnde Masse als konstant betrachten darf”.

Volgens deze methode bepaalden zij dilatometrisch de omzettingssnelheid van wit tin, dat eenige malen „heen en weer” was geweest, in grauw tin bij  $-83^{\circ}$ ,  $-48^{\circ}$ ,  $-13^{\circ}$ ,  $-5^{\circ}$  en  $0^{\circ}$  C., uit welke metingen bleek, dat de overgang in grauw tin een maximale snelheid vertoont bij  $-48^{\circ}$  C. (verplaatsing van de meniscus van 4.5 mm per minuut, in een capillair van 0.2 mm doorsnee; de hoeveelheid tin bedroeg 8 gram, een 10 % alcoholische pinkzoutoplossing diende als vulvloeistof). In een tweede onderzoek <sup>2)</sup> bestudeerde COHEN op soortgelijke wijze de omzettingssnelheid in tegenovergestelde richting, namelijk van grauw in wit tin bij  $30^{\circ}$ ,  $31^{\circ}$ ,  $32^{\circ}$ ,  $33^{\circ}$ ,  $34^{\circ}$  en  $35^{\circ}$  C. De hoeveelheid grauw tin bedroeg 30 gram, terwijl water als vulvloeistof dienst deed. Bij  $30^{\circ}$  C. werd een volumevermindering van 7.2 mm en bij  $35^{\circ}$  C. een van 300 mm per uur geconstateerd.

Het verloop van de kromme deed een overgangstemperatuur van ongeveer  $20^{\circ}$  C. veronderstellen. COHEN bepaalde in zijn derde onderzoek <sup>3)</sup> met een ander tinpreparaat (20 gram grauw tin en 19 gram wit tin) de omzettingssnelheid in beide richtingen. De resultaten van deze

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **33**, 57 (1900).

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. **35**, 588 (1900).

metingen vindt men vereenigd in kolom 2 van Tabel 1 (blz. 6). In deze Tabel treft men (Kolom 1, 3 en 4) nog meerdere omzettingssnelheden bij verschillende temperaturen aan, maar deze dienden alleen ter bepaling van het overgangspunt van tin.

### B. Eigen metingen.

Wij vulden een dilatometer (Dm H) met 28.5509 gram Tin  $26 \times$  (zie blz. 51), voegden xylol volgens de beschreven methode toe en smolten daarna een capillair van 1 M lengte en ongeveer 1 mm doorsnee (geijkt door inweging van kwik) aan. Een lange capillair werd gekozen, opdat men de volume-verandering bij overgang van de eene modificatie in de andere (ter waarde van 860 mm) zou kunnen meten.

De invloed van schommelingen van de kamertemperatuur en van die van de thermostaat, waarin de dilatometer zich bevond, op de stand van de meniscus, zullen wij bij de metingen bespreken.

Allereerst werd het tin geactiveerd volgens de methode op blz. 50 aangegeven. Tabel 24 geeft een overzicht van het verloop van dit proces.

Tabel 24.

Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^\circ \text{C}$ .

Nummer van de omzetting	Thermische behandeling van het tin bij de 2 omzettingen, voorafgaande aan de omzetting, genoemd in kolom 1.			Maximale snelheid in mm. per minuut <sup>1)</sup>
	Tijden in uren op:			
	+25.6° C.	+50° C.	-50° C.	
28	—	—	17	12.4
30	1½	1/6	47	33.0
32	4	—	19	33.2
34	4	—	19	31.6

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee.



Ter toelichting van deze Tabel diene nog het volgende: Het Tin  $26 \times$  hielden wij 17 uur op  $-50^\circ \text{C.}$ , teneinde het in de grauwe modificatie te doen overgaan (27e omzetting). Daarna bepaalden wij gedurende  $1\frac{1}{2}$  uur op de gewone wijze (zie blz. 18) de gang van de 28e omzetting bij  $25.6^\circ \text{C.}$  (omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin); de M.S. bedroeg 12.4 mm per minuut. Vervolgens verwarmden wij het tin  $\frac{1}{6}$  uur op  $50^\circ \text{C.}$  De dilatometer werd daarna 47 uur in de vloeibare ammoniak gehouden (29e omzetting). Het aldus gevormde grauwe tin deden wij gedurende 4 uur bij  $25.6^\circ \text{C.}$  omzetten in wit tin; de M.S. had nu een waarde van 33.0 mm per minuut! (30e omzetting). Een scherpe scheiding tusschen de twee modificaties viel weer op te merken (blz. 33). Het tin werd niet op  $50^\circ \text{C.}$  verwarmd, maar weer in de grauwe modificatie overgevoerd. De 32e omzetting vertoonde nu een M.S. ter waarde van 33.2 mm per minuut, dus dezelfde als die bij de 30e overgang. Het preparaat had dus blijkbaar zijn grootste activiteit bereikt. Wel opmerkelijk is, dat deze M.S. 5 maal zoo groot was als die, gevonden met 5 gram tin (zie blz. 57), terwijl de hoeveelheden tin zich eveneens verhieldden als 5 : 1; dus een evenredigheid tusschen massa en omzettingssnelheid!

De 34e omzetting (de 33e overgang was wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin) diende ter bereiding van een mengsel van 25 % wit tin en 75 % grauw tin.

Daartoe deden wij het tin bij  $25.6^\circ \text{C.}$  omzetten, tegelijkertijd de omzettingssnelheid metend, tot zich een kwart van het grauwe tin in de witte modificatie had omgezet. Op dit oogenblik — de omzettingssnelheid bedroeg toen 31.6 mm per minuut —, plaatsten wij de dilatometer in een thermostaat van  $13.2^\circ \text{C.}$  en brachten zoo de omzetting tot stilstand. De stand van de meniscus, voor en na de omzetting, lazen wij af, toen de dilatometer zich op  $13.2^\circ \text{C.}$  bevond. Er bleek 25 % van het tin te zijn omgezet.



Met dit tinpreparaat voerden wij metingen uit omtrent de omzettingssnelheid bij  $18.05^\circ$ ,  $16.95^\circ$ ,  $15.97^\circ$  en  $14.98^\circ\text{C}$ . Wij gingen daartoe als volgt te werk: De stand van de meniscus werd ongeveer in het midden van de capillair geregeld en afgelezen, terwijl de dilatometer zich in de thermostaat van  $13.2^\circ\text{C}$ . bevond (welke op duizendsten graden constant kon worden gehouden). Daarna brachten wij Dm H op  $17.95^\circ\text{C}$ . en volgden de gang van de meniscus; nadat het temperatuur-evenwicht bereikt was en de omzetting daarna nog eenige minuten had plaats gevonden, lazen wij op een bepaald oogenblik de stand van de meniscus af, hetgeen wij telkens herhaalden na een zeker aantal minuten. (Deze perioden werden langer gekozen, naarmate de overgang langzamer verliep).

Na een korte tijd plaatsten wij Dm H weer in de thermostaat van  $13.2^\circ\text{C}$ . en lazen de stand van de meniscus af. Daarna hadden dezelfde bewerkingen en metingen plaats bij  $16.95^\circ$ ,  $15.97^\circ$  en  $14.98^\circ\text{C}$ ., welke elkander onmiddellijk opvolgden.

De aflezing van de verschillende temperaturen geschiedde op een thermometer volgens BECKMANN, in honderdsten graden verdeeld en geijkt met een normaal-thermometer van de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin.

Wij bepaalden de invloed van veranderingen van de kamertemperatuur en van die van de thermostaat op de stand van de meniscus. Voor de eerste invloed vonden wij, dat één graad temperatuursverandering overeen kwam met 0.5 mm verplaatsing van de meniscus, voor de tweede, dat  $0.01^\circ$  met 0.2 mm correspondeerde. Daar de kamertemperatuur 0.2 à 0.3 graad schommelde en de thermostaat binnen duizendsten graden constant kon worden gehouden, kon bij éézijdige cumulatie van de ongunstige invloeden de aflezing ten hoogste 0.5 mm foutief zijn.

Tabel 25. Dilatometer H.  
Omzettingssnelheid grauw tin → wit tin bij verschillende temperaturen.

		1e Reeks				2e Reeks											
18.05° C.		16.95° C.		15.97° C.		14.98° C.		18.0° C.		17.5° C.		17.0° C.		16.5° C.		16.0° C.	
A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C	A	C
5	1.4	10	0.9	20	0.7	20	0.5	5	1.2	5	0.7	10	0.7	10	0.2	20	0.3
5	1.6	10	1.2	20	0.7	20	0.4	5	1.1	5	0.6	10	0.7	10	0.6	22	0.6
5	1.3	10	1.0	20	0.8	30	0.5	5	1.1	5	0.5	10	0.9	10	0.4	20	0.6
5	1.5	10	1.0	20	0.6	20	0.4	5	1.4	5	0.8	10	0.7	15	0.6		
5	1.3	10	0.8	20	0.6	20	0.1	5	1.1	5	0.5	10	0.5	15	0.6		
5	1.3	10	0.8	20	0.5	20	0.2	5	1.2	5	0.6	10	0.8	10	0.4		
5	1.0	10	0.9	20	0.8	20	0.2	5	5	5	0.5	10	0.7				
5	1.3			20	0.3	20	0.3			5	0.6						
5	1.0			20	0.2	20	0.2										
5	1.2			20	0.1	20	0.1										
5	1.4			20	0.1	20	0.1										
4	1.0			20	0.4												

A = perioden van waarneming in minuten.

C = verplaatsing van de meniscus gedurende de periode in mm, gemeten in een capillair van 1.2 mm doorsnede.

De omzettingssnelheid, berekend per minuut over een periode van waarneming, vertoonde dan ook varieerende waarden. Echter was toch een duidelijk verschil op te merken tusschen metingen, verricht bij temperaturen, welke slechts een halve graad Celsius uiteen lagen.

In Tabel 25, 1e Reeks, vereenigden wij de resultaten van onze metingen.

A beteekent de periode van waarneming in minuten, terwijl C de verplaatsing in mm van de meniscus gedurende deze periode voorstelt. De waarden in Kolom C (gemeten bij één temperatuur) verschillen onderling vrij veel; men zou ze kunnen omrekenen op een zelfde temperatuur, daar men de temperatuurinvloed kent. Het is echter eenvoudiger het totaal der omzettingen, bij elk der 4 genoemde temperaturen waargenomen, te beschouwen; men heeft dan telkens met slechts twee aflezingen te maken en maakt aldus een fout, welke men op een veel grootere verplaatsing van de meniscus betreft, dan er gedurende een korte periode plaats heeft.

In Tabel 26, 1e Reeks, vindt men een overzicht van de omzettingssnelheden in mm per uur.

Tabel 26.

Dilatometer H. Omzetting grauw tin  $\rightarrow$  wit tin.

1e Reeks					2e Reeks				
Temperatuur in graden Celsius	Duur van de omzetting in minuten	Totale verplaatsing van de meniscus in mm	Omzettingssnelheid in mm per uur		Temperatuur in graden Celsius	Duur van de omzetting in minuten	Totale verplaatsing van de meniscus in mm	Omzettingssnelheid in mm per uur	
			gemeten	omgerekend <sup>1)</sup>				gemeten	omgerekend <sup>1)</sup>
18.05	59	15.3	15.6	22.5	18.0	30	7.1	14.2	20.4
					17.5	40	4.8	7.2	10.3
16.95	70	6.6	5.7	8.2	17.0	70	5.0	4.3	6.2
					16.5	70	2.8	2.4	3.4
15.97	140	4.7	2.0	3.0	16.0	62	1.5	1.5	2.2
14.98	250	3.4	0.7	1.0					

<sup>1)</sup> Op een capillair van 1 mm doorsnee.



De verandering van de hoeveelheid tin bedroeg ongeveer 0.03 %, zoodat slechts weinig tin werd omgezet.

De overgang in wit tin vertoonde bij niet één van de 4 temperaturen vertragingverschijnselen. De groote activiteit van dit tin, vergeleken met die van tin in onderzoekingen van anderen gebruikt, blijkt ten duidelijkste. Zoo vonden COHEN en DOUWES DEKKER <sup>1)</sup> met een mengsel van 230 gram grauw en 40 gram wit tin een omzettingssnelheid van 0.03 mm per uur bij 15.3° C., gemeten in een capillair van ten hoogste 0.5 mm doorsnee, terwijl wij bij 15° C. met 20 gram grauw en 5 gram wit tin een omzettingssnelheid van 12.0 mm per uur, in eenzelfde capillair, konden vaststellen. Neemt men aan, dat bij tin, volgens onze methode geactiveerd, massa en omzettingssnelheid evenredig zijn (zie blz. 69), dan verhouden zich de twee vergeleken overgangssnelheden als 1 : 4000. Het tin in Dm H zette zich dus (bij 15° C.) 4000 malen zoo snel om als het tin, gebruikt door COHEN en DOUWES DEKKER!

Na deze 1e Reeks metingen bewaarden wij Dm H gedurende de nacht bij een temperatuur, even onder de overgangstemperatuur gelegen; het bleek de volgende dag, dat er zich toen 0.01 % grauw tin had gevormd.

Daarna herhaalden wij onze metingen, maar nu bij temperaturen, welke onderling slechts een halve graad verschilden, n.l. bij 18°, 17.5°, 17°, 16.5° en 16° C. (2e Reeks).

De methode van werken was dezelfde als bij de 1e Reeks. Ook nu bedroeg de totale hoeveelheid tin, welke van de grauwe in de witte modificatie tijdens de vijf metingen werd omgezet, 0.03 %.

In Tabel 25 (2e Reeks) zijn de resultaten van deze metingen samengevat, terwijl in Tabel 26 (2e Reeks) de

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).

omzettingssnelheden per uur vermeld worden. De invloed van de temperatuur komt, ook bij deze reeks metingen, wederom tot uiting; de omzettingssnelheid daalt per graad temperatuursverlaging ongeveer 33 % (bij 18° is de omzettingssnelheid 20.4; bij 17°: 6.2 en bij 16° C.: 2.2 mm per uur). Ook het verschil in omzettingssnelheid tusschen temperaturen, welke slechts een halve graad verschillen, is dus zeer aanzienlijk.

Tenslotte is het opvallend, dat de omzettingssnelheden in de 2e Reeks kleiner zijn dan die in de 1e; hoewel de actieve massa bij de voorgaande omzetting met slechts 0.03 % verminderde, scheen deze afneming toch een nadeelige invloed te hebben op de omzettingssnelheden van de tweede reeks.

Ten einde te kunnen vaststellen, of deze omzettingssnelheden reproduceerbare waarden vertoonden, deden wij het tin in Dm H geheel in de grauwe vorm overgaan (35e omzetting). Daarna werd, volgens de methode op blz. 69 beschreven, wederom een mengsel gemaakt van 25 % wit en 75 % grauwe tin (de volume-verandering, welke met de overgang in wit tin gepaard ging, bedroeg 216 mm; in het vorige geval 221 mm). Op het oogenblik, dat zich 25 % wit tin had gevormd, bedroeg de omzettingssnelheid 29.7 mm per minuut, hetgeen iets minder was dan bij de 34e overgang (31.6 mm per minuut).

Ten einde het verloop van de omzetting nog beter te kunnen volgen, was tusschen de dilatometer en de capillair van  $\pm 1$  mm doorsnede een nauwere capillair, lang 50 cm en wijd 0.6 mm, aangebracht. De stand van de meniscus regelden wij, na de bereiding van het actieve mengsel, op een geschikt punt van de nauwe capillair (van 0.6 mm doorsnede), waarna wij volgens de beschreven methode de snelheid van omzetting volgden. De verandering van de stand van de meniscus door schommeling van de



temperatuur van kamer en thermostaat bleek een waarde te hebben van 0.2 mm voor  $0.1^\circ$  verandering van de kamertemperatuur en van 0.8 mm voor  $0.01^\circ$  variatie in de temperatuur van de thermostaat.

Uit deze gegevens konden wij afleiden, dat bij culminatie van fouten tijdens de metingen, de afgelezen stand van de meniscus een afwijking van 0.6 mm van het juiste bedrag kon vertoonen. Dit kan o.a. verklaren de schommelingen van de omzettingssnelheden, waargenomen bij  $18^\circ$ ,  $17.50^\circ$ ,  $17.0^\circ$ ,  $16.5^\circ$  en  $16.0^\circ$  C.

De resultaten van de metingen zijn weergegeven in Reeks 3 van Tabel 27.

De letters A en C hebben de beteekenis, welke op blz. 72 vermeld werden.

De variaties in de omzettingssnelheid bij de verschillende temperaturen treden nu, bij gebruik van een zeer nauwe capillair nog duidelijker aan de dag, dan in de vorige meting, toen de capillair een doorsnede van 1 mm had.

De hoeveelheid gevormd wit tin tijdens de 5 metingen bedroeg 0.03 % van de totale massa; dus wederom een zeer klein gedeelte.

Nadat de 3e reeks metingen was afgelopen, bewaarde men de dilatometer gedurende de nacht op  $13.2^\circ$  C., zoodat geen verdere omzetting kon plaats hebben.

De volgende morgen werd een 4e reeks op dezelfde wijze uitgevoerd; echter koos men nu als eerste temperatuur van omzetting  $16^\circ$  C. Daarna volgden  $16.5^\circ$ ,  $17.0^\circ$ ,  $17.5^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $18.5^\circ$  en  $19.0^\circ$  C. Heel eigenaardig zette zich nu het tin bij  $16.0^\circ$  C. sneller om, dan bij dezelfde temperatuur in de 3e reeks (11.5 mm en 7.4 mm per uur); evenzoo was dit het geval bij  $16.5^\circ$  en  $17.0^\circ$  C., maar bij  $17.5^\circ$  C. waren de snelheden even groot, terwijl bij  $18^\circ$  C. het tin zelfs langzamer overging in de witte modificatie



Tabel 27. Dilatometer H.

Omzettingssnelheid grauw tin → wit tin bij verschillende temperaturen.

3e Reeks		4e Reeks									
18.0° C.	17.50° C.	17.0° C.	16.50° C.	16.0° C.	16.5° C.	17.0° C.	17.5° C.	18.0° C.	18.5° C.	19.0° C.	
A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	A C <sup>1)</sup>	
5	5	5	10	10	1.2	10	10	2.0	10	2.3	
5	2.8	1.6	10	1.8	10	1.2	10	2.0	10	2.3	
5	2.1	1.6	10	2.3	10	1.2	10	2.2	10	2.4	
5	2.4	1.6	10	2.2	10	1.4	10	1.9	10	2.2	
5	2.4	1.6	10	2.1	10	1.1	10	1.6	10	2.2	
5	2.7	2.1	5	2.1	5	1.8	5	1.8	5	1.8	
5	2.4	1.6	5	2.4	5	1.6	5	2.4	5	1.8	
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
5	4.2	4.2	5	4.2	5	2.8	5	2.8	5	2.8	
5	3.1	3.1	5	3.1	5	2.7	5	2.7	5	2.7	
5	3.9	3.9	5	3.9	5	2.7	5	2.7	5	2.7	
5	3.8	3.8	5	3.8	5	2.4	5	2.4	5	2.4	
5	3.5	3.5	5	3.5	5	1.8	5	1.8	5	1.8	
5	6	6	5	6	5	1.8	5	1.8	5	1.8	
5	10	10	5	10	5	1.8	5	1.8	5	1.8	
5	17.5	17.5	5	17.5	5	1.8	5	1.8	5	1.8	
5	8.8	8.8	5	8.8	5	1.8	5	1.8	5	1.8	
5	5.7	5.7	5	5.7	5	1.8	5	1.8	5	1.8	

1) Gemeten in een capillair met een doorsnede van 0.6 mm.

dan het geval was in de 3e reeks bij dezelfde temperatuur. Een verklaring zou hier kunnen zijn, dat er zich gedurende de 3e reeks omzettingen meer witte kernen gevormd hebben, waardoor de eerste omzetting van de 4e reeks, in casu die bij 16° C., bevoorrecht werd t.o.v. die bij 16° C. van de 3e reeks. Deze invloed deed zich ook gelden bij de volgende omzettingen; echter verminderde onderwijl de actieve massa, waardoor bij 18° C. de omzettingssnelheid een geringere waarde verkreeg dan bij dezelfde temperatuur van de 3e serie.

Terloops worde hier de aandacht gevestigd op het feit, dat de omzettingssnelheid bij een bepaalde temperatuur voor een mengsel van 25 % wit en 75 % grauw tin binnen zekere grenzen reproduceerbare waarden vertoont, hetgeen uit Tabel 28 kan blijken. Een uitvoeriger onderzoek in deze richting ware niet zonder belang.

Tabel 28.

Overzicht van de omzettingssnelheden, gemeten met dilatometer H.

Temperatuur in graden Celsius	Reeks 1 Omzettingssnelheid in mm p. uur <sup>1)</sup>	Reeks 2 Omzettingssnelheid in mm p. uur <sup>1)</sup>	Reeks 3 Omzettingssnelheid in mm p. uur <sup>1)</sup>	Reeks 4 Omzettingssnelheid in mm p. uur <sup>1)</sup>
19.0				37.8
18.5				25.3
18.0	22.5	20.4	20.4	16.0
17.5		10.3	11.6	11.4
17.0	8.2	6.2	7.2	7.8
16.5		3.4	4.3	4.8
16.0	3.0	2.2	2.7	4.1

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 1 mm doorsnee.

Tenslotte hebben wij ook nog een enkele meting met dilatometer H verricht omtrent de omzettingssnelheid van wit tin  $\rightarrow$  grauw tin, ten einde te kunnen vaststellen, of ook deze overgang zonder vertragingverschijnselen verloopt.

Daartoe deden wij het tin wederom in de grauwe modificatie overgaan (20 uur op  $-50^{\circ}$  C.). Volgens de beschreven methode (blz. 69) bereidden wij opnieuw een mengsel van 25 % wit tin en 75 % grauw tin; de omzettingssnelheid bedroeg op het oogenblik, dat deze verhouding aanwezig was, 26.8 mm per minuut (vorige maal 29.7 mm per minuut). Daarna bepaalden wij gedurende korte tijd (1 à 2 uur) de omzettingssnelheid bij  $15^{\circ}$ ,  $11.4^{\circ}$ ,  $10.4^{\circ}$  en  $9.7^{\circ}$  C. De eerste temperatuur werd ook gekozen, ten einde de snelheid van omzetting bij 2 temperaturen, even ver van het overgangspunt verwijderd, n.l.  $15^{\circ}$  en  $11.4^{\circ}$  C. (de overgangstemperatuur is  $13.2^{\circ}$  C., zie blz. 135) te kunnen vergelijken.

Tabel 29 vereenigt de resultaten van deze metingen:

Tabel 29. Dilatometer H.

Temperatuur	Omzettingssnelheid in mm per uur <sup>1)</sup>
$15.0^{\circ}$ C.	-1.7
$11.4^{\circ}$ C.	+3.1
$10.4^{\circ}$ C.	+1.6
$9.4^{\circ}$ C.	+3.9

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 0.6 mm doorsnee.

Hoewel uit deze bepaling reeds bleek, dat ook de overgang naar grauw tin in korte tijd meetbaar was, herhaalden wij de metingen met een andere dilatometer (genummerd Dm K), daar het ons voorkwam, dat met



een pas geactiveerd tin wellicht nog beter waarden te verkrijgen waren.

Dm K werd gevuld met 26.50 gram Tin  $26 \times$  (met een zelfde hoeveelheid was Dm H gevuld). Wij activeerden dit preparaat op de volgende manier:

- 1°. Omzetting in grauw tin: 27e omzetting (bij  $-50^{\circ}$  C.);
- 2°. Omzetting in wit tin door het grauwe tin 30 minuten op  $50^{\circ}$  C. te verwarmen: 28e overgang;
- 3°. Omzetting in grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C.: 29e omzetting;
- 4°. Omzetting in wit tin; het grauwe tin werd gedurende eenige uren op  $25.6^{\circ}$  C. gelaten: 30e omzetting;
- 5°. Omzetting in grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C.: 31e omzetting;
- 6°. Bereiding van een mengsel van 25 % wit tin en 75 % grauw tin. De omzettingssnelheid op het oogenblik, dat deze verhouding aanwezig was, bedroeg 31.0 mm per minuut, hetgeen dezelfde waarde is, welke Dm H vertoonde (31.6 mm, blz. 69)!

Met dit tinpreparaat werd de omzettingssnelheid naar grauw tin gemeten bij  $11.40^{\circ}$ ,  $10.40^{\circ}$  en  $9.40^{\circ}$  C. (1e serie). Een overzicht van de resultaten van deze metingen geeft Tabel 30, 1e Reeks.

Tabel 30. Dilatometer K.

Omzetting wit tin  $\rightarrow$  grauw tin.

1e Reeks				2e Reeks			
Temperatuur in graden Celsius	Duur van de omzetting in minuten	Verplaatsing van de meniscus in mm <sup>1)</sup>	Omzettingssnelheid in mm per uur <sup>1)</sup>	Temperatuur in graden Celsius	Duur van de omzetting in minuten	Verplaatsing van de meniscus in mm <sup>1)</sup>	Omzettingssnelheid in mm per uur <sup>1)</sup>
11.40	40	4.0	6	11.40	40	2.6	3.9
10.40	30	6.0	12	10.40	30	3.4	6.8
9.40	25	7.3	17.5	9.40	30	4.6	9.2

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 0.6 mm doorsnee.

Vergeleken met de waarden der omzettingssnelheden, gevonden met Dm H, zijn deze voor Dm K, in bovenstaande tabel vermeld, inderdaad aanmerkelijk grooter.

Dat ook de omzetting in grauw tin veel en veel sneller verloopt dan in de oudere onderzoekingen het geval was, blijkt wel uit het feit, dat een tinpreparaat van COHEN en DOUWES DEKKER, een mengsel van 230 gram grauw en 40 gram wit tin, bij  $10.8^{\circ}$  C. een stijging van 4 mm in veertien dagen vertoonde, terwijl het door ons bereide actieve tin, bestaande uit 21 gram grauw en 5 gram wit tin, zich omzette met een snelheid van 6 mm per uur bij  $11.4^{\circ}$  C.

Betrokken op even groote hoeveelheden wit tin en vergeleken bij dezelfde temperatuur ( $10.8^{\circ}$  C.), terwijl de doorsnee van de capillairen dezelfde is, verhouden zich de omzettingssnelheden der twee tinpreparaten als 1 : 6700!

Vatten wij de resultaten samen van de metingen betreffende de omzettingssnelheid grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij temperaturen in de nabijheid van de overgangstemperatuur, dan komen wij tot de volgende conclusie: het actieve tin vertoont ook bij lagere temperaturen dan  $25.6^{\circ}$  C. een belangrijke omzettingssnelheid. Vertragingverschijnselen konden niet worden geconstateerd.

## HOOFDSTUK IV.

---

### SAMENVATTING EN DISCUSSIE DER RESULTATEN.

#### A. *Samenvatting van de verkregen resultaten.*

Alvorens te trachten een verklaring te geven van de verschillende feiten, in de twee voorgaande hoofdstukken beschreven, zullen wij in het kort de resultaten samenvatten, welke uit ons onderzoek, betreffende de omzettingssnelheid van grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit tin, bij verschillende temperaturen en onder varieerende omstandigheden uitgevoerd, te voorschijn zijn gekomen.

*Ten eerste* bleek uit deze metingen, dat herhaaldelijk omzetten van tin van de eene in de andere vorm, terwijl het door xylol van de lucht afgesloten is, de omzettingssnelheid bij 25.6° C. van grauw in wit tin doet toenemen, tot deze, na een aantal omzettingen, welk aantal afhankelijk is van de thermische behandeling van het tinpreparaat bij die omzettingen, een maximale waarde bereikt. Deze laatste is, voor gelijke hoeveelheden tin, op gelijke wijze behandeld, dezelfde. (Voor 5 gram tin bedroeg de grootste waarde van de omzettingssnelheid 6 à 8 mm per minuut, gemeten bij 25.6° C., in een capillair van 1 mm doorsnee; dit komt ongeveer overeen met de omzetting van 120 à 160 mgr tin).

Terwijl de omzetting in grauw tin steeds bij —50° C. plaats had, deden wij de overgang in de witte modificatie op één der drie volgende manieren verlopen: in het eerste geval geschiedde deze bij 25.6° C. en dan was de



overgang altijd onvolledig, daar wij de metingen afbraken eenige tijd, nadat de maximale snelheid van de omzetting was bereikt; in het tweede geval deden wij het grauwe tin eveneens gedurende eenige tijd (eenige uren) bij  $25.6^{\circ}$  C. overgaan, maar verhitten het daarna gemiddeld tien minuten op ongeveer  $50^{\circ}$  C. (de omzetting in wit tin was dan volledig), terwijl in het derde geval de geheele omzetting bij  $45^{\circ}$  C. verliep (ook dan had totale omzetting plaats).

Wij merkten nu op, dat het aantal omzettingen, waarna het maximum optrad, geringer bleek, naarmate het aantal keeren, dat de overgang in de witte modificatie voor 100 % geschiedde (eer het maximum bereikt was) grooter was.

Zoo lag in het geval, dat het tin iedere keer voor 100 % in de witte vorm was overgegaan, door verwarmen op  $45^{\circ}$  C. (zie blz. 44), het maximum bij de 10e overgang, terwijl dit eerst bij de 28e optrad, toen bedoelde omzetting eenige malen zeer onvolledig was geweest (zie blz. 22).

Eindelijk kon worden vastgesteld, dat na vele omzettingen de M.S. (zie voor het begrip M.S. blz. 14) tot zijn beginwaarde terugkeerde, na eerst een topwaarde (6 à 8 mm per minuut, zie boven) bereikt te hebben, welke die van de eerste omzetting vele malen (tot 10 malen) overtrof.

*Ten tweede* noemen wij de invloed van de *temperatuur*, bij welke de voorafgaande omzetting in wit tin plaats had, op de omzettingssnelheid van herhaaldelijk omgezet grauw tin in wit (gemeten bij  $25.6^{\circ}$  C.). Terwijl een voorafgaande verwarming op  $25.6^{\circ}$  C. (tusschen deze omzetting en de meting had dus de overgang in grauw tin plaats) de omzettingssnelheid bevordert of althans niet tegenwerkt, heeft een zelfs zeer korte verhitting op  $50^{\circ}$  C. (ongeveer tien minuten) een zeer ongunstige invloed op die grootheid en wel des te grooter, naarmate het tin meermalen omgezet en dus fijner verdeeld was. Hoewel

wij een uitvoerig onderzoek niet instelden, konden wij toch constateeren, dat ook de overgang naar grauw tin door de voorafgaande verwarming beïnvloed wordt; wit tin, bereid door fijn verdeeld grauw tin geheel bij  $+50^{\circ}$  C. om te zetten, was, nadat men het dagenlang op  $-50^{\circ}$  C. had gehouden, nog niet voor 100 % in de grauwe vorm overgegaan (zie blz. 63), terwijl een wit tinpreparaat, bereid door hetzelfde grauwe tin bij  $25.6^{\circ}$  C. te doen overgaan, zich in enkele uren bij  $-50^{\circ}$  C. geheel in de grauwe modificatie omzette.

*Ten derde* bleek uit het verloop van de omzetting van grauw in wit tin bij  $25.6^{\circ}$  C., dat de snelheid de grootste waarde bereikt, wanneer zich ongeveer 30 % wit tin heeft gevormd, een percentage, dat geringer is, naarmate de omzetting langzamer plaats vindt (de grenzen van de gevonden percentages zijn 10 en 40 %).

Bij een speciaal daartoe ingesteld onderzoek, dat hierboven niet werd vermeld, bleek, dat ook, wanneer de overgang grauw tin  $\rightarrow$  wit tin bij  $20^{\circ}$  of  $30^{\circ}$  C. plaats vindt, de snelheid een maximum bereikt, indien er 30 % wit tin is gevormd.

*Als vierde* zeer belangrijk feit, dat direct in verband staat met de vertragingverschijnselen bij de overgang grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin, stelden wij vast, dat een herhaaldelijk aan de lucht omgezet grauw tinpreparaat bij  $25.6^{\circ}$  C., dus 12 graden boven het overgangspunt, een zeer geringe omzettingssnelheid vertoont (zie blz. 45).

*Ten vijfde* gelukte het ons de omzettingssnelheid van grauw in wit tin aanzienlijk te vergrooten door het tin tijdens de overgang flink te schudden. De snelheid van omzetting kon door deze bewerking met honderden procenten worden opgevoerd (zie blz. 62).

*Ten zesde* mochten wij erin slagen een methode te vinden, welke in staat stelt, een inactief tinpreparaat zeer actief te maken. Deze methode, beschreven op blz. 50,



werd in vele gevallen toegepast en leverde steeds een zeer actief tin.

*Ten zevende* konden wij vaststellen, en hierop willen wij bijzonder de aandacht vestigen, dat een aldus geactiveerd tinpreparaat zich eveneens bij andere temperaturen, ook in de nabijheid van het overgangspunt, zonder eenige vertraging van de eene in de andere modificatie omzette.

(Deze temperaturen waren:  $9.40^{\circ}$  —  $10.40^{\circ}$  —  $11.40^{\circ}$  —  $15^{\circ}$  —  $16^{\circ}$  —  $16.50^{\circ}$  —  $17.0^{\circ}$  —  $17.50^{\circ}$  —  $18.0^{\circ}$  —  $18.50^{\circ}$  en  $19.0^{\circ}$  C.).

*Ten achtste* en ten laatste valt nog te vermelden het eigenaardig verschijnsel van het optreden van een scherpe scheiding tusschen grauw en wit tin, opgemerkt tijdens de omzetting van de grauwe in de witte modificatie bij  $25.6^{\circ}$  C. (blz. 33).

Volledigheidshalve zij nog medegedeeld, dat noch de aard van de glaswand, noch het toevoegen van  $\text{CO}_2$  of  $\text{NH}_4\text{OH}$  aan de vulvloeistof van de gebruikte dilatometers (xylol) eenige meetbare invloed hadden op de omzettingssnelheid (gemeten bij  $25.6^{\circ}$  C.).

#### *B. Discussie van de verkregen resultaten.*

Zooals bekend, neemt men aan, dat bij enantiotrope stoffen de omzetting van de eene in de andere modificatie uit bepaalde punten begint, welke men de naam kiemen of kernen heeft gegeven. Omtrent de aard van deze overgangskernen weet men evenwel zeer weinig. Wel heeft men kunnen vaststellen, dat deeltjes van de stabiele vorm de omzetting van de metastabiele kunnen versnellen. Zoo is het een bekend feit, dat, indien men een staaf wit tin met grauw tinpoeder in aanraking laat bij lage temperatuur (b.v. bij  $-50^{\circ}$  C.), na eenige tijd het oppervlak van de staaf op plaatsen, die met grauw tin in



aanraking zijn geweest door omzetting in grauw tin ruw wordt; de grauwe deeltjes fungeeren dus als kiem (of kern) voor de overgang van het witte naar het grauwe tin.

Hoe moet men zich echter de kernen voorstellen, welke in het door ons gebruikte (witte) tinvijsel voorkomen? Dit was afkomstig van een gegoten (dus te voren gesmolten) blok Banka-tin. De aanwezigheid van grauw tin in dit blok is wel uitgesloten, zooals COHEN en DOUWES DEKKER <sup>1)</sup> door een dichtheidsbepaling konden aantoonen en toch zette zich het van dit blok *gevijsde* tin in 24 uur bij  $-50^{\circ}$  C. grootendeels in de grauwe vorm om. Daarentegen diene opgemerkt te worden, dat men een *staaf* tin, van hetzelfde blok <sup>2)</sup>, wekenlang op  $-50^{\circ}$  C. kan laten, zonder dat men eenige verschijnselen van omzetting in grauw tin te zien krijgt. Groote vertraging bij de overgang in de grauwe modificatie vertoonen evenzoo *draden*, van tin of andere metalen getrokken, op welk feit ERNST COHEN en A. L. TH. MOESVELD <sup>3)</sup> reeds in 1920 hebben gewezen, terwijl zij bovendien de nadruk legden op de omstandigheid, dat diezelfde metalen zich in gekorrelde toestand veel sneller omzetten, een opmerking, waarmede meerdere onderzoekers, bij het bepalen van het enantiotrope karakter van metalen, tot op heden niet voldoende rekening hebben gehouden.

Uit het bovenstaande krijgt men de indruk, dat de vorm van het metaal en dus ook de bewerking daarvan in eenig verband moet staan met de snelheid van omzetting van de eene in de andere vorm.

Een (enantiotroop) metaal kan men in poedervorm brengen door het mechanisch te bewerken of door het herhaaldelijk de overgang van de eene in de andere modificatie te doen doorloopen; in het laatste geval is het

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 183 (1927).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. **94**, 450 (1920).

vanzelfsprekend noodig, dat de stof bij de eene of de andere omzetting door een optredende volumeverandering uiteenvalt (b.v. de overgang wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin).

In beide gevallen ondergaat het kristallijne uitgangsmateriaal vervormingen, terwijl de arbeid, noodig voor de bewerking, zich gedeeltelijk in warmte omzet, maar ook gedeeltelijk de energie-inhoud van de stof verhoogt <sup>1)</sup>. Deze overweging voert ons naar een ander gebied van omzettingen in de vaste phase, namelijk naar dat van de rekristallisatie, een terrein, dat in verband met belangrijke technische problemen zeer uitvoerig onderzocht wordt. Onder rekristallisatie verstaat TAMMANN het volgende: <sup>2)</sup>

„Durch Kaltbearbeitung eines Metallstückes bilden sich in ihm Lamellentrümmers, und bei hinreichender Temperaturerhöhung entstehen an ihren Grenzen sehr kleine neue Kristallite, die sich vergrößern, bis zum Schluss des Vorgangs das ganze Metallstück aus Körnern besteht. Dieser Vorgang wird in der Metallkunde als Rekristallisation bezeichnet“.

Ondanks het feit, dat wij enantiotrope omzettingen bestudeerden aan metaalpoeders, terwijl men het proces der rekristallisatie onderzoekt aan gedeformeerde metaalplaatjes en -draden, meenden wij deze beide veranderingen van een vaste phase toch met elkaar in verband te mogen brengen naar aanleiding van een verhandeling van A. E. VAN ARKEL en P. KOETS <sup>3)</sup>, getiteld: „Das Wesen der Rekristallisationskerne bei Metallen“. In dit onderzoek komen zij namelijk tot de zeer belangrijke conclusie, dat rekristallisatiekernen en overgangskernen „im Wesen gleich sind“. Dit beteekent dus, dat men door het bestudeeren van de rekristallisatieverschijnselen inzicht

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, *Aggregatzustände*, Leipzig 1923, blz. 202.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, *Aggregatzustände*, Leipzig 1923, blz. 201.

<sup>3)</sup> *Z. Physik.* **41**, 701 (1927).



kan verkrijgen in het enantiotroop gedrag van een metaal.

Wij doen, tot beter begrip, de uiteenzetting van A. E. VAN ARKEL en P. KOETS hier volledig volgen:

„Wenn man plastisch deformierte Metalle einer Wärmebehandlung unterwirft, so kann Rekristallisation eintreten. Die neugebildeten Kristalle gehen von bestimmten Punkten aus, die man im allgemeinen mit den Namen „Keime“ oder „Kerne“ bezeichnet. Ueber das Wesen dieser Kerne sind die Ansichten geteilt.

Erstens kann man sich denken, dass die Rekristallisation von einem Kristall oder Kristallsplitter ausgeht, der bei der Deformation unverletzt geblieben ist <sup>1)</sup>. Dieser Kristall kann dann weiter wachsen auf Kosten der zerstörten Nachbarkristalle, die einen grösseren Energieinhalt haben, es sei dann, dass diese Energie eine Oberflächenenergie ist, falls die Nachbarkristalle sehr klein sind, oder eine innere Energie, wenn man sich die Nachbarkristalle nicht klein, sondern verzerrt, also mechanisch gespannt denkt.

Eine andere Vorstellung ist die, dass man sich die Kerne nicht fertig im deformierten Material vorhanden denkt, sondern annimmt, dass an bestimmten Punkten die Energieanhäufung so weit gestiegen ist, dass sich spontan wieder spannungslose Kriställchen bilden können. Für beide Auffassungen können Argumente beigebracht werden. Wir wollen diese hier übergehen und nur einige Experimente beschreiben, welche eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen bringen können.

Die Ueberlegung ist folgende. Wir denken uns ein Metall, das bei einer bestimmten Temperatur von einer Modifikation  $\alpha$  in eine zweite Modifikation  $\beta$  übergehen kann. Dieser Uebergang wird dann in einem bestimmten

<sup>1)</sup> Oder minimal deformiert, wie G. MASING annimmt (Naturw. 11, 421 (1923)).



Volumen an mehreren Stellen anfangen. Nach Analogie mit den Rekristallisationserscheinungen können wir diese Punkte Kerne für die Umwandlung nennen.

Betrachten wir jetzt den Uebergang in die neue Modifikation bei einem Metall, das in der  $\alpha$ -Modifikation deformiert war.

Wenn wir das Metallstück auf eine Temperatur erhitzen, die nur sehr wenig niedriger ist als die Umwandlungstemperatur, so würden sich dabei eine Anzahl Kristalle  $n$  bilden. Diese Zahl  $n$  wird von der Deformation abhängen, im allgemeinen mit der Deformation steigen.

Nun erhitzen wir das Metall etwas höher, also sehr wenig über den Umwandlungspunkt.

Der Effekt der Deformation wird verschieden sein, je nachdem die erste oder die zweite Auffassung der Rekristallisationskerne die richtige ist. Sind nämlich die Kerne nichts anders als Kristallfragmente der  $\alpha$ -Modifikation, so kann man sich nicht vorstellen, dass diese Kristalle auch als Kerne für die  $\beta$ -Kristalle auftreten können. Sind aber die Kerne Metallteilchen, die eine so grosse Energie haben, dass sie spontan in neue spannungsfreie Kriställchen übergehen können, so muss man erwarten, dass von diesen Punkten aus auch ein spontaner Uebergang in die noch energieärmeren Kristalle der  $\beta$ -Modifikation möglich ist; das heisst also, dass in diesem Falle die Rekristallisationskerne auch als Umwandlungskerne auftreten können.

Wenn wir also die Umwandlungsstrukturen betrachten, so wie sie aus deformiertem und aus nicht deformiertem Material entstanden sind, so müssen wir erwarten, dass die Zahl der  $\beta$ -Kristalle in dem vorher deformierten Material um die Zahl der Rekristallisationskerne grösser ist als im nicht deformierten Material."

Deze redeneering werd getoetst aan de overgang van  $\alpha$ - in  $\beta$ -ijzer (het overgangspunt is  $910^{\circ}$  C.) door een

plaatje ijzer, dat zich in de  $\alpha$ -vorm bevond, te deformeeren (walsen) en daarna boven  $910^{\circ}$  C. te verhitten. Het bleek, dat dit ijzerplaatje, na overgang in de  $\beta$ -modificatie, veel meer  $\beta$ -kristallen bevatte dan een ander, op dezelfde temperatuur verwarmd, dat *niet* in de  $\alpha$ -modificatie gedeformeerd was. Daaruit volgde, dat de door de deformatie gevormde rekristallisatiekernen ook kunnen fungeeren als overgangskernen.

In zijn volgend onderzoek <sup>1)</sup>, in samenwerking met M. G. v. BRUGGEN, omschreef VAN ARKEL nader de begrippen kiem en kern. Hij definieerde als kiem die plaats in de massa, waar zich spontaan een nieuw kristal kan vormen, terwijl hij het eerste begin van een dergelijk kristal een kern noemt. Hoewel hij hier klaarblijkelijk met dit kristal een rekristallisatie-kristal bedoelt, dus van dezelfde modificatie als het uitgangsmateriaal, kunnen wij, gezien het voorgaande, aan het begrip kern toevoegen, dat deze, in het geval van een enantiotrope omzetting, dan het eerste begin is van een kristal van de andere modificatie. Wanneer zich op een dergelijke plaats, door temperatuursverhoging, zoo gemakkelijk door rekristallisatie een kristal van dezelfde stabiele modificatie kan vormen, behoeft het in het geheel niet te verwonderen, dat zich op een overeenkomstige plaats bij een nog grootere temperatuursverhoging, en wel tot boven het overgangspunt, een kristal van de dan stabiele vorm kan vormen.

Het behoeft geen betoog, dat, door de conclusie van VAN ARKEL omtrent het verband tusschen rekristallisatie- en overgangskernen, de rekristallisatieverschijnselen van allotrope metalen van groot belang zijn voor hen, die zich bezighouden met de studie van de enantiotrope overgang dier metalen. Omgekeerd wekt het geen verbazing, dat meerdere onderzoekers door het bestudeeren

<sup>1)</sup> Z. Physik. **42**, 795 (1927).



van de rekristallisatie gekomen zijn tot theorieën omtrent het mechanisme van enantiotrope omzettingen. In verband hiermede noemen wij de publicatie van G. KURDJUMOW en G. SACHS <sup>1)</sup> over de omzetting Austeniet in Ferriet, die van G. WASSERMANN <sup>2)</sup> omtrent de overgang van de twee kobaltmodificaties en die van W. G. BURGERS <sup>3)</sup> over de omzetting van  $\alpha$ - in  $\beta$ -Zirkonium.

Daar zoowel de rekristallisatie als de enantiotrope overgang bestaan in het opbouwen van het eene kristalrooster uit het andere (in het eerste geval vormt zich een zelfde, in het laatste een ander rooster), kan men zich bij beide voorstellen, dat er een zeker mechanisme moet bestaan, volgens hetwelk de atomen zich van het eene kristalrooster in het andere verplaatsen. Dit proces neemt een aanvang in de kiemen, waaruit zich vervolgens de kernen vormen. Voor ons is het nu van belang na te gaan, hoe men zich op het oogenblik de vorming van kiemen door deformeeren van een metaal voorstelt.

Zooals wij reeds op blz. 89 mededeelden, kwamen VAN ARKEL en KOETS door hun onderzoek tot de conclusie, dat kiemen plaatsnemen in het kristalrooster met een groote energie-inhoud zijn, waar zich, door verwarming op een bepaalde temperatuur, spontaan nieuwe kristallen kunnen vormen. Het ontstaan van deze plaatsnemen met groote energie door de deformatie van het metaal, de zgn. „Kaltverformung”, kan men zich als volgt voorstellen (voor een uitvoerig overzicht over de „Kaltverformung”, verwijzen wij naar een artikel van H. REISCHAUER en F. SAUERWALD <sup>4)</sup>):

Door trek- of schuifkrachten uit te oefenen op een metaal, dat zich in de vorm van een plaatje of een draad bevindt, zal dit eerst een elastische en bij toeneming van

<sup>1)</sup> Z. Physik. **64**, 325 (1930).

<sup>2)</sup> Metallwirtschaft **11**, 61 (1932).

<sup>3)</sup> Physica **1**, 561 (1934).

<sup>4)</sup> Metallwirtschaft **11**, 579, 591 (1932).



de kracht, een blijvende vervorming ondergaan. Tijdens dit laatste proces treden glijdingen van kristalvlakken langs elkaar op, welke evenwel door in het kristal voorkomende discontinuïteiten, de z.g. „Lockerstellen” van SMEKAL<sup>1)</sup>, plotseling geremd worden. Daardoor treden in het kristalrooster op die plaatsen roostervervormingen op, welke men zich kan voorstellen als een verandering van de slingertoestand van de atomen. In een uitvoerig onderzoek omtrent de deformatie van Aluminium-éénkristallen komt BURGERS<sup>2)</sup> tot de conclusie, dat men zich zulk een vervorming van het rooster als een „Gitterkrümmung” moet voorstellen. Door het opvoeren van de temperatuur en dus van de warmtebeweging der atomen in het gekromde gedeelte, zullen deze op een bepaald oogenblik overspringen in het stabiele rooster en zoo een kern vormen, welke evenwel niet dezelfde oriëntatie heeft als het niet gedeformeerde rooster. Het is duidelijk, dat volgens de definitie van VAN ARKEL (zie blz. 89) een dergelijke „Gitterkrümmung” als kiem optreedt, terwijl het zich op die plaats vormende stabiele rooster de kern is. Het zal nu van de grootte van de „spanning” in een dergelijke kiem afhangen, of deze bij een bepaalde temperatuursverhoging in een kern kan overgaan.

Zooals VAN LIEMPT<sup>3)</sup> dit in zijn rekristallisatietheorie uitdrukt: „Das erste Stadium der Rekristallisation besteht also in der Bildung von undeformierten Kristallkernen an den meist deformierten Stellen, das heisst auf allen Stellen, welche einen derartigen Deformationsgrad haben, dass die Zeit für gegenseitigen Platzwechsel kleiner ist als die Erhitzungszeit”. Indien de deformatie gering was, is het mogelijk, dat bij temperatuursverhoging de atomen van het dan weinig vervormde rooster-

<sup>1)</sup> Z. Physik. **36**, 288 (1925).

<sup>2)</sup> Z. Physik. **67**, 605 (1931).

Z. Physik. **81**, 43 (1933).

<sup>3)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **195**, 366 (1931).

gedeelte op hun oude plaats terugkeeren. Bij deze zgn. „Kristallerholung” heeft dus geen kernvorming plaats.

Wat betreft de deformatie van polykristallijn materiaal, komt BURGERS <sup>1)</sup> tot de volgende conclusie:

„Dass alle Kristallite im feinkörnigen Ausgangsmaterial bei der Deformation im grossen und ganzen gleich stark „beansprucht” worden und bei der Rekristallisation also alle zur Keimbildung ungefähr gleich geeignet sind.” Deze conclusie, getrokken uit een onderzoek van gedeformeerde polykristallijne Aluminium-plaatjes, geldt ongetwijfeld ook voor mechanisch bewerkt tin. Uit zijn metingen kon namelijk VAN ARKEL <sup>2)</sup> vaststellen, dat men de rekristallisatie van tin en aluminium met hetzelfde rekristallisatie-schema kan beschrijven, alleen met dit verschil, dat de „Bearbeitungsrekristallisation” van sterk gedeformeerd tin reeds bij kamertemperatuur kan plaats vinden, terwijl dit bij aluminium eerst bij veel hogere temperatuur het geval is.

Tenslotte willen wij nagaan, of het mogelijk is, dat zich bij de overgang van grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit tin, kiemen kunnen vormen.

Vooreerst de overgang grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin. Op blz. 90 hebben wij enkele publicaties genoemd, welke het mechanisme van de omzetting van Austeniet in Ferriet, van  $\alpha$ -Co in  $\beta$ -Co en van  $\alpha$ -Zr in  $\beta$ -Zr behandelden. Dit mechanisme blijkt te bestaan in ingewikkelde glijdingen en draaiingen van kristalvlakken. Neemt men aan, dat de overgang grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin eveneens volgens een dergelijk glijdingssysteem verloopt, dan zullen deze glijdingen, evenals die, veroorzaakt door deformatie, tengevolge van de aanwezige „Lockerstellen” in de kristallen kiemen doen ontstaan. Er heeft dus tijdens de overgang grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin vorming plaats van

<sup>1)</sup> Metallwirtschaft **11**, 251 (1932).

<sup>2)</sup> Z. Physik. **51**, 534 (1928).



kiemen, welke bij een volgende overgang in de grauwe modificatie als zoodanig dienst kunnen doen en dan in grauwe overgangskernen kunnen overgaan.

Evenzoo worden er ook kiemen gevormd bij de omzetting wit tin  $\rightarrow$  grauw tin. De proef leert, dat deze overgang met een dergelijke volume-vermeerdering gepaard gaat, dat het materiaal uiteengerukt wordt. Er treedt dus blijkbaar een sterk deformeerende kracht op, welke op bepaalde plaatsen in het materiaal spanningen veroorzaakt. Dit beteekent dan het vormen van kiemen, welke bij de volgende overgang naar wit tin als overgangskernen kunnen optreden.

Wij komen dus tot de onderstelling, dat zich bij de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin kiemen vormen, welke bij de volgende omzetting in overgangskernen van de stabiele modificatie kunnen overgaan.

Past men bovenstaande beschouwingen toe op het door ons onderzochte tin, dan ontstaat het volgende beeld:

Door het bewerken met een vijl van het meergenoemde blok Banka-tin, treden ter plaatse verschuivingen of glijdingen in het materiaal op, welke zoodanig zijn, dat aldus gedeformeerde tindeeltjes (ongeveer ter grootte van 3 à 4 mm) van het blok loslaten.

Deze bezitten door bovengenoemde bewerking een aantal plaatsen met grootere spanning en dus grootere energie dan het overige tin, welke dus als kiemen voor de overgang van wit tin  $\rightarrow$  grauw tin kunnen fungeeren.

Brengt men nu dit tinvijsel op  $-50^{\circ}$  C., dan bezitten die kiemen meer energie t.o.v. de dan stabiele modificatie (grauw tin) dan het overige tin. Een aantal kiemen zullen een zoodanige energie bezitten, dat zich daar spontaan het stabiele rooster, dus dat van grauw tin, zal vormen. De aldus gevormde grauwe kernen zullen het overige nog witte tin eveneens in grauw doen overgaan (infectiewerking). Daar de omzetting in grauw tin eveneens een deformatie



van het materiaal beteekent (zie boven), ontstaan wederom spanningen in de deeltjes, welke als kiemen optreden bij de volgende overgang in wit tin.

Deze had bij onze proeven op één der drie volgende manieren plaats:

- a.* het grauwe tin werd alleen bij  $25.6^{\circ}$  C. omgezet. Deze omzetting was nimmer volledig;
- b.* het grauwe tin werd grootendeels bij  $25.6^{\circ}$  C. omgezet. Daarna verwarmde men het ongeveer 10 minuten op  $50^{\circ}$  C. De omzetting in wit tin was volledig;
- c.* het grauwe tin werd geheel bij  $45^{\circ}$  C. omgezet in wit tin.

Een aantal van de in het grauwe tin gevormde kiemen gaan bij het verwarmen van de stof op  $25.6^{\circ}$  C. (of hooger) in witte kernen over, van waaruit zich verder de overgang van het overige grauwe tin in de witte modificatie voltrekt. Tijdens deze omzetting vormen zich weer kiemen, welke dienst kunnen doen bij de volgende overgang naar grauwe tin. Na deze volgde weer omzetting in de witte modificatie, welke volgens één der sub *a*, *b* of *c* genoemde methoden plaats had; daarna weer overgang in de grauwe modificatie, etc.

Daar de deeltjes bij elke omzetting in de grauwe vorm kleiner worden, neemt hun aantal toe en daarmee ook het aantal kiemen en dus ook de omzettingssnelheid. De omzettingssnelheid stijgt, naarmate het aantal omzettingen toeneemt.

Nu leert echter de proef (zie blz. 81), dat de omzettingssnelheid na een zeker aantal omzettingen een maximum bereikt.

De verklaring hiervan is te zoeken in het feit, dat de temperatuur, op welke het tin verwarmd werd aler men de overgang wit tin  $\longrightarrow$  grauwe tin uitvoerde, die door de meting van de omzettingssnelheid (grauwe tin  $\longrightarrow$  wit

tin) bij  $25.6^{\circ}$  C. werd gevolgd, een sterke invloed op die gemeten omzettingssnelheid oefende.

De overgang naar grauw tin geschiedde steeds bij  $-50^{\circ}$  C., een zoo lage temperatuur, dat wij mogen aannemen, dat de gevormde kiemen niet door „Kristall-erholung” of rekristallisatie zullen verdwijnen.

Geheel anders was het echter gesteld, toen wij de omzetting van grauw tin in wit tin, bij zooveel hogere temperatuur ( $25.6^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$  of  $50^{\circ}$  C.), deden plaatsvinden.

Tijdens de overgang naar wit tin vormen zich, zooals reeds gezegd, kiemen. Evenwel zullen, indien de deeltjes zeer klein worden en het aantal kiemen per deeltje zeer gering is, de kiemen door „Erholung” verdwijnen. Immers, men kan aannemen, dat met het kleiner worden der deeltjes de bij het omzetten optredende vervormings-energie ook kleiner wordt en daarmee dus ook de energie van de kiemen. Na een geringe deformatie zullen de atomen eerder op hun plaats terugspringen dan na een sterkere. De omzetting in grauw tin zal dan langzamer verlopen, daar er een aantal witte tindeeltjes zonder kiemen zijn. Deze deeltjes moeten dus van buiten, door infectie, worden omgezet in grauw tin en niet meer van binnen uit door eigen kernen. Deze deeltjes brokkelen af en zullen geen kiemen meer bezitten.

Dit beteekent, dat de volgende overgang naar wit tin van die deeltjes, vergeleken met de voorgaande, ook langzamer zal verlopen.

Naarmate nu het aantal deeltjes met een dergelijke „kritische” grootte toeneemt, zal de omzettingssnelheid van de massa er meer door beïnvloed worden. Er treedt een maximum van de omzettingssnelheid op, als de twee elkaar tegenwerkende factoren, namelijk het toenemen van het aantal kiemen door het herhaaldelijk omzetten en het afnemen van het aantal kiemen, indien de deeltjes



klein worden, tengevolge van de temperatuursinvloed, even groot zijn.

Na een aantal omzettingen — het proces verloopt natuurlijk zeer geleidelijk — ziet men dan ook de omzettingssnelheid (gemeten bij  $25.6^{\circ}$  C.) sterk afnemen.

Die temperatuursinvloed schijnt zich bij  $25.6^{\circ}$  C. nog niet zoo sterk te doen gelden, wel echter is dit het geval bij  $45^{\circ}$  en  $50^{\circ}$  C. Een korte verwarming van het tin (10 minuten) op  $50^{\circ}$  C. is voldoende om de volgende overgangen naar grauw tin en die naar wit tin veel langzamer te doen verlopen. Deze invloed van de temperatuur op de omzettingssnelheid wordt dan ook steeds aanzienlijker, naarmate het tin een grooter aantal malen omgezet en dus fijner verdeeld is.

Ook het feit, dat het maximum van de omzettingssnelheid na een zoo verschillend aantal omzettingen, in afhankelijkheid van de thermische behandeling van het tinpreparaat tijdens de omzettingen, kan optreden, wordt nu verklaarbaar.

Zooals wij op blz. 82 hebben uiteengezet, trad in het geval, dat het grauwe tin iedere keer voor 100 % in de witte vorm bij  $45^{\circ}$  C. overging, het maximum reeds bij de 10e omzetting op. Door het volledig omzetten van het tin doen alle deeltjes hieraan mede, zoodat een fijne verdeling van de stof spoedig wordt bereikt. Bovendien geschiedt de omzetting in wit tin bij  $45^{\circ}$  C., een temperatuur, waarbij de kleine deeltjes gemakkelijk hun kiemen door „Kristallerholung” kunnen verliezen.

Beide factoren, het spoedig fijn worden van de deeltjes en de invloed van de temperatuur van omzetting in wit tin ( $45^{\circ}$  C.) op de kiemvorming, zullen veroorzaken, dat het maximum van de omzettingssnelheid reeds na een gering aantal omzettingen bereikt wordt.

Daarentegen treedt het maximum eerst na een veel grooter aantal omzettingen op, indien de omzetting in



wit tin eenige keeren onvolledig en bij een lagere temperatuur dan  $45^{\circ}$  C. geschiedt.

Dit was b.v. het geval met het tin in de dilatometers van *1a* tot en met *6a* en *2b* tot en met *6b* (blz. 82). De overgang naar de witte modificatie geschiedde toen eenige malen alleen bij  $25.6^{\circ}$  C., terwijl het grauwe tin zich onvolledig in wit omzette. Daardoor werd een fijne verdeling van het tin niet spoedig bereikt; bovendien worden bij  $25.6^{\circ}$  C. veel minder kiemen vernietigd dan bij  $45^{\circ}$  C. Het maximum treedt na een veel grooter aantal omzettingen op, namelijk na 28 omzettingen, zooals dit bij de dilatometers *1a* tot en met *6a* het geval was.

Dat het aantal rekristallisatie-kiemen (en dus ook overgangs-kiemen) door verhooging van de temperatuur moet afnemen, is reeds aangetoond door ALTHERTUM<sup>1)</sup> en door VAN LIEMPT<sup>2)</sup>.

De laatste zegt hieromtrent het volgende:

„Die Erniedrigung der Keimzahl bei höherer Temperatur hängt, abgesehen von der Möglichkeit einer Oberflächenkristallisation, vermutlich auch zusammen mit der Tatsache, dass der Unterschied in der Platzwechselgeschwindigkeit bei höherer Temperatur zwischen zwei Plätzen mit bestimmtem Deformationsunterschied prozentual kleiner wird, dass also sich bei niedriger Temperatur individuell ausbildende Keime zu einem Keim werden.“

Een ander, door ons gevonden, belangrijk feit is, dat een herhaaldelijk aan de lucht omgezet grauwe tinpreparaat bij  $25.6^{\circ}$  C. een zeer geringe omzettingssnelheid vertoont of dat deze zelfs niet optreedt.

Een nadere beschouwing van de voorbehandeling van een dergelijk tinpreparaat geeft ons een waarschijnlijke

<sup>1)</sup> Z. Metallk. **14**, 417 (1922).

<sup>2)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **195**, 366 (1931).

verklaring van dit gedrag. Het werd verkregen door tin-vijlsel herhaaldelijk om te zetten van de eene in de andere modificatie. Dit had bij zoodanige temperaturen plaats, dat vertraging een rol niet kon spelen; de omzetting in grauw tin had namelijk bij  $-50^{\circ}\text{C.}$ , die in wit bij  $+50^{\circ}\text{C.}$  plaats. Deze bewerking geschiedde aan de lucht, welke zich met het tin in een dichtgesmolten glazen cylinder bevond. Bovendien kwam het fijne tin nog eenige tijd met de buitenlucht in aanraking tijdens het overbrengen en afwegen in de dilatometers.

Zooals COHEN en BREDÉE<sup>1)</sup> met een gasdifferentiaalmanometer op fraaie wijze konden aantonen, wordt een dergelijk fijn verdeeld tin aan de lucht bij kamertemperatuur spoedig met een oxydehuidje bedekt. Dit is ongetwijfeld ook het geval geweest met ons tinpreparaat. Men moet zich dus de tindeeltjes met een oxydehuidje bedekt voorstellen.

Door het telkens doen overgaan van het grauwe tin in wit bij  $+50^{\circ}\text{C.}$ , zullen, bij voldoende fijne verdeling, de deeltjes weinig of geen kiemen bezitten; bovendien kunnen diè deeltjes, welke wel spontaan in de andere modificatie kunnen overgaan, de hen omgevende deeltjes niet infecteeren, daar het oxydehuidje zulks belet.

De omzettingssnelheid van een dergelijk grauw tinpreparaat in wit tin, bij b.v.  $20^{\circ}\text{C.}$ , zal dus zeer gering zijn.

Wat gebeurt er nu door het activeeren van een dergelijk inactief tinpreparaat!

Wij nemen aan, dat het inactieve fijn verdeelde tin zich in de witte modificatie bevindt.

Men brengt dit preparaat onder xylol, teneinde verdere oxydatie door de lucht uit te sluiten en houdt het tin gedurende 24 uur op  $-50^{\circ}\text{C.}$  Dan zetten zich de deeltjes, omgeven met een oxydehuidje, om in de grauwe modificatie, hetgeen met volumevermeerdering gepaard gaat.

<sup>1)</sup> Dissertatie Utrecht, blz. 139 (1928).



Door deze bewerking vallen de deeltjes uiteen en het oxydehuidje wordt verbroken.

Doet men het tin daarna weer in de witte vorm overgaan (bij  $+50^{\circ}$  C.), dan rollen de deeltjes door de intredende volumevermindering door elkaar, zoodat bij de volgende overgang naar grauw tin de nu wederom verbroken oxydehuidjes de deeltjes niet meer van elkaar scheiden en een onderlinge infectiewerking nu mogelijk wordt.

Vervolgens doet men het grauwe tin in wit overgaan bij  $25.6^{\circ}$  C., teneinde het aantal kiemen te vergrooten, dat door de voorgaande omzetting in wit tin bij  $50^{\circ}$  C. verminderd was. Daarna zet men het tin weer om in de grauwe vorm en doet het vervolgens voor 30 %, bij  $25.6^{\circ}$  C. in de witte modificatie overgaan. Het aldus verkregen preparaat van grauw en wit tin vertoont, ook in de nabijheid van het overgangspunt, een behoorlijke omzettingssnelheid.

Dat er inderdaad een isoleerend huidje aanwezig moet zijn bij tindeeltjes, welke herhaaldelijk aan de lucht zijn omgezet, blijkt ook uit de schudproeven, welke met een dergelijk tinpreparaat uitgevoerd werden (blz. 59). Daar toe gebruikten wij grauw tin, dat 8 keer aan de lucht was omgezet. Dit tin deden wij, schuddend bij  $25.6^{\circ}$  C., in de witte modificatie overgaan.

Gedurende de eerste 40 minuten had de omzettingssnelheid een zeer kleine waarde, hetgeen te verklaren is door het feit, dat de oxydehuidjes een snelle omzetting verhinderden. Tijdens het schudden schuren de deeltjes voortdurend langs elkaar, zoodat het oxydehuidje weg-gewreven wordt. Na ongeveer 40 minuten begon inderdaad de omzettingssnelheid snel op te loopen en nam met honderden procenten toe!

Dezelfde proef voerden wij ook met een herhaaldelijk aan de lucht omgezet tinpreparaat uit, dat tevoren ge-



activeerd was. De oxydehuid van deze deeltjes was dus reeds verbroken vóór de aanvang van de schudproeven.

De omzettingssnelheid nam direct, met het begin van het schudden, toe en niet, zooals in het vorige geval, tientallen minuten nadat het schudden een aanvang had genomen.

De invloed van het schudden op de omzettingssnelheid is waarschijnlijk te verklaren door het feit, dat een kern, per tijdseenheid, veel meer andere nog niet omgezette deeltjes raakt en doet omzetten, dan in het geval, dat die kern in een in rust zijnde massa alleen de omgevende deeltjes kan infecteeren.

Tenslotte moge hier een mogelijke verklaring volgen van het optreden van de scherpe scheiding tusschen grauw en wit tin, opgemerkt tijdens de omzetting van de grauwe in de witte modificatie bij  $25.6^{\circ}$  C. (blz. 84).

Het dilatometerbolletje werd gevuld met tinvijsel, dat uit grootere en kleinere deeltjes bestond. Die fijne stukjes vallen door de grovere heen en komen terecht op de bodem van het bolletje.

Dit fijnere tin zet zich, daar het meer gedeformeerd is dan het grovere, sneller om en de omzetting in grauw tin zal van onder uit beginnen. De omstandigheid, dat zich op de bodem van het bolletje eerder kernen vormen dan in het overige gedeelte van de tinmassa, doet zich ook weer bij de volgende omzetting in wit tin voor.

Tientallen keeren konden wij vaststellen, dat zich de omzetting van grauw in wit tin van onder uit naar boven volgens een scherpe scheiding verplaatste. Die scheiding trad evenwel niet op, indien na de eerste omzettingen het tin telkens goed door elkaar werd geschud, waardoor de grootere en kleinere deeltjes en dus ook het aantal kiemen gelijkmatig verdeeld werden (zie blz. 44).

Geheel in overeenstemming met onze verklaring van de verschijnselen, welke zich bij de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$

wit tin voordoen, zijn enkele feiten, door TAMMANN en K. L. DREYER <sup>1)</sup> in een onderzoek over de lineaire omzettingssnelheid van wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin gevonden. Hun metingen zijn daarom voor ons van belang, omdat zij ten eerste de overgang wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin betreffen, welke wij niet uitvoerig bestudeerd hebben en ten tweede, omdat zij met gewalste tinplaatjes uitgevoerd werden. Deze laatste omstandigheid stelt ons in staat het verband te leeren kennen, dat tusschen de enantiotrope omzetting en de deformatie van het metaal moet bestaan, zooals dit door VAN ARKEL en KOETS verondersteld wordt.

Aleer wij hunne methode van werken beschrijven, worde opgemerkt, dat de auteurs zich op het standpunt stellen, dat de overgangstemperatuur grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit tin bij 18° C. ligt, terwijl er reeds in 1927 door ERNST COHEN en DOUWES DEKKER op werd gewezen, dat die temperatuur tusschen 12 en 14.3° C. ligt.

TAMMANN en K. L. DREYER gingen op de volgende wijze te werk:

Tin van KAHLBAUM (ook wel Banka-tin) werd tot plaatjes van bepaalde dikte (ongeveer 1 mm) gewalst en daarna gedurende een bepaalde tijd op een zoodanige temperatuur verhit, dat door rekristallisatie een zeker aantal kristal-lieten ontstonden, welke men door etsen met sterk zout-zuur zichtbaar maakte. Het aantal kristal-lieten per mm<sup>2</sup> was des te geringer, naarmate de temperatuur, waarop men het plaatje tevoren had gehouden, hooger was. Daarna wreef men het plaatje in met grauw tinpoeder en bedekte het met een alcoholische pinkzoutoplossing. Dit laatste moest onmiddellijk na het inwrijven met grauw tin gebeuren, daar anders de omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin veel langzamer plaats vond. TAMMANN vermoedde, dat in het laatste geval door oxydehuidjes het contact tusschen de twee modificaties wordt belemmerd, een

<sup>1)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **199**, 97 (1931).



onderstelling, welke door onze metingen bevestigd wordt.

De aldus geprepareerde tinplaatjes hield men vervolgens eenige dagen op een temperatuur van  $-20$  tot  $0^{\circ}$  C., waarna zich grauwe plekje op het plaatje vormden, ter grootte van 0.5 tot 1 mm. Daarna bepaalde men bij verschillende temperaturen (beneden het overgangspunt) de groei van die plekjes, dus hun lineaire omzettingssnelheid.

Volgens deze methode bestudeerde TAMMANN onder meer de volgende twee factoren: ten eerste de invloed van de korrelgrootte en van de „Kaltbearbeitung“ van het metaal en ten tweede die van een voorafgaande verwarming van het tinplaatje op  $100^{\circ}$  C. op de lineaire omzettingssnelheid van wit in grauw tin.

De invloed van de eerste factor stelde hij op de volgende manier vast:

Een aantal tinplaatjes werden op een dikte van 1.2 mm gewalst en elk op een verschillende temperatuur verwarmd, zoodat elk plaatje door rekristallisatie een verschillend aantal kristallieten per  $\text{mm}^2$  verkreeg. Dit aantal bedroeg voor het op de laagste temperatuur ( $10^{\circ}$  C.) verwarmde plaatje 50 en voor het op de hoogste temperatuur verhitte ( $200^{\circ}$  C.) 3 kristallieten per  $\text{mm}^2$ . Na deze bewerking werden de plaatjes aan de eene zijde gepolijst, dus „kalt bearbeitet“ en aan de andere kant met sterk zoutzuur geëetst.

Daarna entte men beide zijden met grauw tin, behandelde ze met een alcoholische pinkzoutoplossing en hield ze gedurende vijf dagen op 0 tot  $-20^{\circ}$  C., zoodat zich plekjes grauw tin konden vormen. Vervolgens bepaalde men de lineaire omzettingssnelheid van wit tin  $\rightarrow$  grauw tin bij  $-12^{\circ}$  C. van een aantal „tinwratten“.

Het bleek, dat de groei van het grauwe tin op de gepolijste kant van alle plaatjes ongeveer een zelfde waarde had (uiterste waarden: 0,025 en 0,020 mm in 10 uur),



terwijl de groei van het grauwe tin op de niet bewerkte zijde sterk afneemt, naarmate de korrels grooter worden (uiterste waarden: 0,0225 tot 0,011 mm in 10 uur). Dus, hoe kleiner de korrel, des te sneller de groei. Het eerste feit laat zich gemakkelijk met de veronderstelling van VAN ARKEL en KOETS (zie blz. 89) verklaren: door de „Kaltbearbeitung” (het polijsten), welke van alle plaatjes dezelfde was, ontstaan ook op alle een zelfde aantal rekristallisatiekiemen, welke in dit geval als kiemen voor de omzetting wit tin  $\rightarrow$  grauw tin fungeeren en in grauwe kernen overgaan. Om dezelfde reden heeft de groei van de „tinwratten”, op de gepolijste kant voor alle plaatjes dezelfde waarde.

Het tweede feit (de invloed van de korrelgrootte op de groei van de grauwe plekjes) kan men verklaren door de veronderstelling, dat de plaatjes, welke op een hoogere temperatuur verhit waren, meer kiemen door rekristallisatie of „Kristallerholung” verloren hebben, dan die plaatjes, welke men op een lagere temperatuur had gehouden.

De „tinwratten” op deze laatste vertoonen dan ook een sterkere groei dan die op de eerstgenoemde plaatjes.

De tweede factor, welke TAMMANN en K. L. DREYER bestudeerden, was de invloed van een voorafgaande verwarming van het tinplaatje (op  $100^{\circ}$  C.) op de lineaire omzettingssnelheid wit tin  $\rightarrow$  grauw tin, gemeten bij  $-10^{\circ}$  C.

Daartoe werden tinplaatjes, welke met grauwe plekjes bezet waren, korter of langer tijd in kokend water gehouden, zoodat het grauwe tin in de witte modificatie overging.

Vervolgens hield men de plaatjes op  $-10^{\circ}$  C. en bepaalde het oogenblik, waarop zich het eerste grauwe tin vertoonde en tevens dat, waarop de „tinwrat” de vroegere afmetingen wederom verkregen had. Het bleek, dat naar-

mate het plaatje gedurende langer tijd op  $18^{\circ}$  C. was gehouden, het ook langer duurde, alvorens weer grauw tin ontstond; ook de groei van dit grauwe tin was in evenredigheid trager. Zoo duurde het b.v., indien men het plaatje 9 uur op  $100^{\circ}$  C. had gehouden, niet minder dan 40 uur, voordat het eerste grauwe tin zichtbaar werd; de groei tot de oorspronkelijke grootte duurde 80 uur!

Deze tijden zullen ongetwijfeld nog veel grooter worden, indien men in plaats van de katalytisch versnellende alcoholische pinkzoutoplossing een indifferente vloeistof als dekmiddel van het plaatje gebruikt.

Het verschijnsel is eenvoudig te verklaren door aan te nemen, dat, naarmate men het tin langer verhit, meer kiemen verdwijnen door rekristallisatie of door „Kristall-erholung”. Tengevolge daarvan treedt ook een geringere omzettingssnelheid van wit in grauw tin op.

Ook uit de metingen van TAMMANN en K. L. DREYER blijkt weer de groote invloed van de voorgeschiedenis van een enantiotrope stof op de snelheid, waarmee zich de eene modificatie in de andere (bij bepaalde temperatuur) omzet. Vooral de thermische en de mechanische behandeling van het materiaal blijken hierbij een zeer groote rol te spelen.

## HOOFDSTUK V.

---

### EXPERIMENTEELE TOETSING VAN DE JUISTHEID DER BESCHOUWINGEN IN HOOFDSTUK IV.

Zooals wij in Hoofdstuk IV (blz. 91) hebben uiteengezet, moet men zich een kiem in een enantiotroop metaal voorstellen als een plaatselijke „spanning” in het kristalrooster, teweegebracht door mechanische deformatie of door omzetting van de eene in de andere modificatie van die stof. Nemen wij aan, dat b.v. een draad (wit) tin door deformatie (de draad zij getrokken) een aantal kiemen bevat, dan kunnen deze kiemen of rekristallisatiekernen of overgangskernen vormen, afhankelijk van de temperatuur (boven of beneden het overgangspunt), waarop men de draad na het trekken houdt. Verhit men het tin, dan treedt rekristallisatie (en „Kristallerholung”) op; d. w. z., dat de kiemen in rekristallisatie-kernen overgaan, welke ten koste van hun omgeving groeien. Dit groeiproces zal des te sneller verlopen, naarmate men het tin op hooger temperatuur verwarmt. Brengt men daarna een op dergelijke wijze verhitte tindraad, waaruit dus de vroeger aanwezige kiemen verdwenen zijn, op  $-50^{\circ}$  C., dan mag worden verwacht, dat het tin zich uiterst langzaam in de grauwe modificatie zal omzetten.

Geheel andere verschijnselen zouden moeten optreden, indien men de tindraad, na het trekken, onmiddellijk op  $-50^{\circ}$  C. brengt, de temperatuur, bij welke de overgang



wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin met maximale snelheid verloopt <sup>1)</sup>. In dit geval zijn de kiemen, ontstaan door de mechanische deformatie (het trekken van de draad) nog aanwezig. Zij kunnen bij deze temperatuur, welke ver beneden het overgangspunt ligt, overgaan in grauwe kernen, van waaruit de omzetting van het overige witte tin in het grauwe zich dan voortplant.

Wij komen dus tot de onderstelling, dat een vooraf „getemperde” tindraad, op  $-50^{\circ}$  C. gehouden, langzamer dan een niet-getemperde in grauw tin zal overgaan.

Bewijsmateriaal voor de juistheid dezer beschouwing leveren proeven met tindraden, van welke ERNST COHEN en W. A. T. COHEN—DE MEESTER <sup>2)</sup> mij de resultaten ter beschikking hebben gesteld.

Zij hadden twee draden van het reeds vaak genoemde Banka-tin afkomstig, van bepaalde dikte (1 mm en  $\frac{1}{2}$  mm), welke niet getemperd waren, gedurende 22 uur op  $-50^{\circ}$  C. gehouden, terwijl zij de andere helften van die draden eerst gedurende  $46\frac{1}{2}$  uur op  $+140^{\circ}$  C. en daarna gedurende  $22\frac{1}{2}$  uur op  $-50^{\circ}$  C. hadden gehouden. Inderdaad had zich in het eerste geval grauw tin gevormd; in het tweede kon „tinpest” niet geconstateerd worden.

Wij hebben deze proeven herhaald en uitgebreid.

Daartoe smolten wij in elk van 3 glazen buizen (25 cm lang) een tindraad in (resp. 4, 2 en 1 mm dik), terwijl wij een vierde glazen buis met tinvijsel vulden. Ook thans gebruikten wij het bovengenoemde Banka-tin.

Daarna hielden wij deze glazen buizen gedurende geruime tijd in een Dewar-vat, gevuld met vloeibare ammoniak ( $-50^{\circ}$  C.).

Na één dag was het tinvijsel reeds grootendeels grauw, terwijl de draden uiterlijk onveranderd waren gebleven.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

<sup>2)</sup> Niet gepubliceerd.

Evenwel bleek na twee dagen de dikste draad (a) (4 mm) middendoor gebroken; deze was op één punt sterk door tinpest aangetast. Ook de andere draden vertoonden, onder de loupe, „tinwratten”. De omzetting van draad a verliep met een dergelijke snelheid, dat in 24 uur de draad bijna geheel in grauw tin uiteen was gevallen!

De twee andere draden zetten zich minder snel om dan draad a: eerst na 8 dagen waren ze in stukken uiteengevallen. Evenwel trad ook in deze gevallen de tinpest op!

Na deze resultaten hebben wij de proeven met tindraden op groter schaal uitgevoerd.

Tabel 31.

Omzetting van tindraden van wit in grauw tin bij  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Nummer van de draad	Dikte van de draad in mm.	Mechanische behandeling vóór de thermische	Aantal etmalen op $+150^{\circ}\text{C}$ . gehouden	Aantal etmalen op $-50^{\circ}\text{C}$ . gehouden	Resultaat
3	4	} gewalst en daarna getrokken	0	9	omzetting
4	4		3	14	omzetting
2	2		0	7	omzetting
5	2		3	26	geen omzetting
1	1		0	15	omzetting
6	1		3	26	geen omzetting
7	4		1	16	omzetting
10	4		0	2	omzetting
8	2		1	4	omzetting
11	2		0	2	omzetting
9	1	1	24	geen omzetting	
12	1	0	1	omzetting	
13	2	} gewalst, en getordeerd	1	1	omzetting
15	2		0	1	omzetting
14	1		1	24	geen omzetting
16	1		0	5	omzetting
17	2	} gehamerd en daarna getrokken	1	24	geen omzetting
19	2		0	25	geen omzetting
18	1		1	24	geen omzetting
20	1		0	12	omzetting



Daartoe trokken wij een aantal draden van verschillende dikte, knipten deze telkens in twee stukken en smolten daarna elke aldus verkregen draad in een geëvacueerde glazen buis in. De eene helft van elke draad temperden wij gedurende zekeren tijd bij  $+150^{\circ}$  C. en hielden die daarna op  $-50^{\circ}$  C.; de andere helft brachten wij zonder voorafgaande verwarming op  $-50^{\circ}$  C. De resultaten van deze proeven hebben wij vereenigd in Tabel 31.

Uit deze Tabel blijkt, dat van de 10 niet-getemperede draden er 9 na kortere of langere tijd in de grauwe modificatie zijn overgegaan. Van de 10 getemperede draden hadden zich bij het afbreken van de proeven 6 nog niet omgezet, terwijl de andere bij de corresponderende niet-getemperede achtergebleven waren.

Van de 10 getemperede draden viel er één uit, n.l. No. 13. Deze sterk gewrongen draad zette zich na een zelfde tijd om als draad 15.

Resumeerend kan men zeggen, dat de meeste niet-getemperede draden zich na eenige tijd omzetten, terwijl de getemperede na een zelfde tijd (behoudens draad 13) nog geen overgang in de grauwe vorm vertoonen.

Dergelijke proeven worden thans aan een uitgebreid materiaal herhaald.

Tenslotte hebben wij nog soortgelijke proeven uitgevoerd met tinvijsel, teneinde vast te stellen of door temperen daarvan de omzettingssnelheid in grauw tin zou verminderen.

Daartoe vijlden wij van het blok Banka-tin met een zgn. frais-vijl krullen tin af (3 à 4 mm) en met een zgn. zoet-vijl veel fijnere stukjes.

Van elke soort smolten wij een hoeveelheid in twee geëvacueerde glazen buizen in, zoodat wij in totaal 4 buizen met tinvijsel hadden.

Twee buizen, één gevuld met grof en één met fijn tinvijsel, hielden wij gedurende 5 dagen op  $+150^{\circ}$  C.,



terwijl de twee andere gedurende die tijd op kamertemperatuur bleven.

Daarna brachten wij alle 4 buizen op  $-50^{\circ}$  C. Het bleek, dat na 3 uur het niet-verhitte tin zich reeds in grauw omzette; het grove vijlsel was egaal grauw, terwijl het fijne grauwe plekken vertoonde. De volgende morgen was het niet-getemperde tinvijlsel op het oog volkomen grauw, terwijl het getemperde nog geheel in de witte modificatie verkeerde.

Hieruit blijkt, dat ook hier tempering de kiemen doet verdwijnen.

## HOOFDSTUK VI.

### DE SNELHEID VAN DE ENANTIOTROPE OMZETTING VAN ANDERE STOFFEN (S, HgJ<sub>2</sub> EN TLJ).

Slaat men de literatuur over de snelheid, waarmede enantiotrope omzettingen plaatsvinden, op, dan blijkt, dat tot dusverre slechts in twee gevallen nauwkeurige en meer uitvoerige metingen daaromtrent zijn uitgevoerd. Terwijl W. FRAENKEL en W. GOEZ <sup>1)</sup> de rhombische en monokliene zwavel in deze richting hebben bestudeerd, publiceerden A. T. BENTON en R. D. COOL <sup>2)</sup> een studie over HgJ<sub>2</sub> en TLJ op dit gebied.

Wij zullen thans in het kort datgene van hun metingen weergeven en bespreken, dat verband houdt met ons boven beschreven onderzoek omtrent de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin.

W. FRAENKEL en W. GOEZ stelden als eisch bij het bestudeeren van de snelheid, waarmee een modificatie van een enantiotrope stof in een andere overgaat, dat deze omzetting inderdaad in de vaste phase verloopt en niet door bemiddeling van de vloeistof, waarin de zich omzettende stof zich bevindt, zooals dit bij vroegere dilatometrische bepalingen het geval kon zijn (zie blz. 14). Daarom kozen zij als meetinstrument een gasdilatometer, bestaande uit een glazen vat (meestal een bol), waaraan een glazen buis gesmolten was, die men met een gummikurk kon afsluiten. Door deze gummikurk was een recht-

<sup>1)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 45 (1925).

<sup>2)</sup> J. phys. Chem. **35**, 1762 (1931).

hoekig gebogen glascapillair gestoken, welke men horizontaal plaatste. In die capillair bracht men, nadat de bol met zwavel gevuld was en het temperatuurevenwicht was bereikt, een druppel toluol.

De omzettingssnelheid van rhombische S  $\longrightarrow$  monokliene S bij een bepaalde temperatuur kon men dan bepalen uit de snelheid van verplaatsing van die toluoldruppel in de (geijkte) capillair, waaraan een meetlat bevestigd was. Tot vulling van de dilatometer diende lucht.

Met deze gasdilatometer bepaalden FRAENKEL en GOEZ het karakter van de kromme, welke het verloop weergeeft van de bij de omzetting intredende volumeverandering, uitgedrukt in procenten van de volumeverandering na totale omzetting, met de tijd, terwijl de temperatuur constant wordt gehouden. Op grond van een theoretische beschouwing omtrent de groeisnelheid van de kernen, komen zij tot de konklusie, dat de te verwachten kromme  $\curvearrowright$ -vormig moet zijn, hetgeen de metingen dan ook bevestigen, zoowel voor de omzettingen van rhombische zwavel  $\longrightarrow$  monokline zwavel (bepaald bij  $32^\circ$  C.) als voor die van monokline S  $\longrightarrow$  rhombische S (bij  $100^\circ$  C. gemeten).

De omzettingssnelheid van de eene zwavel-modificatie in de andere neemt aanvankelijk toe, bereikt een maximum en daalt daarna weer tot nul, in overeenstemming dus met de door ons bepaalde krommen voor de overgang grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin (zie blz. 32).

De volumeverandering van een bepaalde hoeveelheid S, berekend met behulp van de dichtheden van de twee S-modificaties, stemde vrijwel overeen met die, welke werd waargenomen (het verschil bedroeg ongeveer 1.7 %).

Ook bleek, dat de vorm van de dilatometer op het verloop van de overgang rhombische S  $\longleftrightarrow$  monokliene S een merkbare invloed niet had. Dezelfde konklusie konden wij trekken omtrent de omzetting grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit tin.



Tenslotte zijn nog twee door FRAENKEL en GOEZ gevonden feiten een overweging waard, n.l. ten eerste, dat indien men een dilatometer vult met een mengsel van monoklien en rhombisch zwavelpoeder en daaraan als vulvloeistof water toevoegt, de omzetting traag en onregelmatig, zelfs onvolledig, verloopt.

Hun vermoeden is, dat de deeltjes, door water omhuld, niet voldoende contact met elkaar maken en dus elkaar niet kunnen infecteeren, iets dergelijks dus als de isoleerende werking van oxydehuidjes bij de enantiotrope tinovergang.

In hoeverre de bevochtiging door de vulvloeistof (in dit geval water) nog invloed heeft op de omzettingssnelheid van de eene modificatie in de andere van een enantiotrope stof, zou een nader onderzoek moeten uitwijzen.

Het tweede belangrijke punt is de kiem- en de kernvorming, welke noodig is voor de omzetting rhombische S  $\rightleftharpoons$  monokliene S.

Monokliene S werd bereid door zwavel even boven het smeltpunt (120° C.) te houden en de gesmolten massa bij 100° C. langzaam te laten stollen. Het bleek, dat de aldus bereide monokliene S van 100° C. tot 20° C. afgekoeld, geruime tijd bij 20° C. bewaard kon worden, zonder dat een merkbare overgang in de rhombische modificatie plaats vond. (Het overgangspunt ligt bij 95.6° C.). Kernvorming heeft dus gedurende die tijd in dit temperatuurtraject niet plaats.

Dit beteekent eigenlijk, indien wij deze conclusie van FRAENKEL en GOEZ in verband brengen met hetgeen wij in de discussie (blz. 91) omtrent kiemen en kernen schreven, dat in de gestolde zwavel kiemen, dus spanningen in het monokliene rooster, niet aanwezig waren of althans, dat deze spanningen een te geringe energie bezaten om kernen te kunnen vormen. De aanwezigheid van rhom-

bische kernen is door het feit, dat de zwavel tevoren was gesmolten, vanzelfsprekend uitgesloten.

Op grond van een aantal metingen stelden FRAENKEL en GOEZ vast, dat eerst bij  $-20^{\circ}$  C. een sterke kernvorming in de monokliene massa optreedt.

De bereiding van de zwavel, waarmee de overgang monokliene S  $\longrightarrow$  rhombische S werd gemeten, was deze: de monokliene S hield men gedurende 20 minuten op  $-20^{\circ}$  C. en daarna kon men bij  $+32^{\circ}$  C. de genoemde omzetting op de beschreven wijze bepalen.

Geheel anders was het gesteld met de overgang rhombische S  $\longrightarrow$  monokliene S.

Men bereidde groote rhombische kristallen door een oplossing van zwavel in zwavelkoolstof heel langzaam te doen verdampen en bepaalde de snelheid, waarmee de aldus verkregen kristallen zich bij  $100^{\circ}$  C. in de monokliene vorm omzetten. Deze overgang zette steeds spontaan in; het was niet noodig op de eene of andere wijze, b.v. door verwarmen op een temperatuur hooger dan  $100^{\circ}$  C., de kernvorming te bevorderen. FRAENKEL en GOEZ merkten op, dat zich gedurende de omzetting voortdurend nieuwe kernen vormden: in de doorzichtige kristallen ontstonden troebele plekken, welke langzaam grooter werden, tot tenslotte het kristal door de volumevermeerdering, welke bij de omzetting rhombische S  $\longrightarrow$  monokliene S optreedt, uiteensprong.

Door die volumevermeerdering treden ongetwijfeld groote spanningen in het kristal op, welke als kiemen voor de vorming van kernen van het stabiele rooster, d. i. het monokliene, kunnen fungeeren. Deze kernen groeien en brengen nieuwe plaatselijke spanningen teweeg in hun omgeving. Daardoor zal weer kiem- en kernvorming optreden etc.

A. F. BENTON en R. D. COOL bepaalden evenals W. FRAENKEL en W. GOEZ het volledige verloop van een



enantiotrope overgang bij constante temperatuur en bij de druk van 1 atmosfeer. Ook zij vestigden de aandacht op het feit, dat men tot op het tijdstip, waarop zij hun proeven uitvoerden (1931), nimmer de omzettingssnelheid van een allotrope stof langs dilatometrische weg had gemeten, terwijl die stof zich in een indifferente vloeistof bevond. Om deze reden gebruikten zij een gasdilatometer, welke met een inert gas gevuld was. De snelheid van omzetting werd waargenomen als een verandering in de stand van de kwikmeniscus van een gesloten vacuummanometer, welke met de dilatometer in verbinding stond. De aflezingen hadden om de 5 minuten plaats.

Zij kozen als onderzoeksobjecten  $\text{HgJ}_2$  en  $\text{TIJ}$ , daar bij deze een kleursverandering bij omzetting van de eene in de andere modificatie optreedt.

Zoo zet  $\text{HgJ}_2$  zich bij  $127^\circ \text{C}$ . van de gele vorm in de roode om, terwijl  $\text{TIJ}$ , bij verwarmen tot een temperatuur van  $160$  tot  $170^\circ \text{C}$ . van rood, geel wordt.

Beide stoffen droogde men door ze 100 uren op  $110^\circ \text{C}$ . te houden.

Uit hun metingen omtrent het verloop van de omzettingssnelheid met de tijd bij constante temperatuur konden BENTON en COOL een zelfde type van krommen construeeren als wij uit de onze bij het tin hebben verkregen. Ook merkten zij op, dat de maximale omzettingssnelheid (M.S.) optrad, wanneer 20 à 30 % van de eene modificatie in de andere was overgegaan. (Een dergelijk percentage hebben wij gevonden bij de omzetting grauwtin  $\rightarrow$  wit tin, zie blz. 83).

Evenzoo stelden zij vast, dat het herhaaldelijk doorloopen van de omzetting de snelheid van overgang doet toenemen. Zoo was na 6 omzettingen de M.S. 5 maal en na 7 omzettingen 9 maal zoo groot als die bij de eerste omzetting.

Merkwaardig is het feit, dat BENTON en COOL consta-



teerden, dat namelijk na een zeker aantal omzettingen de M.S. een constante waarde bereikt. Belangrijk, in verband met onze ervaringen met tin, is de omstandigheid, dat ook bij deze enantiotrope omzettingen de duur en de temperatuur van een voorafgaande omzetting invloed hebben op de overgangssnelheid. Terwijl b.v.  $\text{HgJ}_2$ , dat slechts 1 uur op  $137^\circ \text{C}$ . was gehouden, een M.S. van 1.0 cm/5 min. had, vertoonde een zelfde preparaat, dat men 14 uur op die temperatuur had gehouden, een M.S. van 0.4 cm/5 min.!

Zij geven als verklaring, dat de op  $137^\circ \text{C}$ . verwarmde kristallen groeien en hun onvolmaaktheden verliezen.

Het komt ons voor, dat een meer uitvoerig onderzoek van de enantiotrope verandering van  $\text{HgJ}_2$  ongetwijfeld een nog beter inzicht kan geven in de factoren, welke de omzettingssnelheid van allotrope verbindingen beheerschen.

## HOOFDSTUK VII.

### VERKLARING VAN DE VERTRAGINGSVERSCHIJNSELEN, BIJ DE OMZETTING GRAUW TIN $\rightleftharpoons$ WIT TIN, IN DE OUDERE ONDERZOEKINGEN GECONSTATEERD.

Het is niet moeilijk, gewapend met hetgeen wij thans weten omtrent de factoren, welke de snelheid van omzetting van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin beheerschen, de oorzaak aan te geven der vertragingsverschijnselen, welke de vroegere onderzoekingen van ERNST COHEN en zijn medewerkers <sup>1)</sup> over bedoelde overgang zoo zeer hebben bemoeilijkt.

Alvorens tot de bespreking hiervan over te gaan, lijkt het ons gewenscht, de voorwaarden te noemen, waaraan op grond onzer boven beschreven onderzoekingen, een tinpreparaat behoort te voldoen, teneinde, ook in de nabijheid van het overgangspunt, een binnen korte tijd meetbare omzettingssnelheid te vertoonen.

Het zijn de volgende:

1°. Het preparaat moet herhaaldelijk de overgang grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin hebben doorloopen (ten hoogste ongeveer 20 maal);

2°. Deze herhaalde omzetting moet (teneinde oxydatie door de lucht uit te sluiten) onder een indifferente vloeistof (b.v. xylol) of in vacuo hebben plaats gevonden;

3°. Het tinpreparaat mag tevoren niet op een temperatuur van 40 à 50° C. of hooger zijn gehouden;

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899); **35**, 588 (1900); **63**, 625 (1908); **127**, 178 (1927).

4°. De twee modificaties moeten naast elkaar aanwezig zijn in de verhouding van ongeveer 30 % wit en 70 % grauw tin;

5°. Dit mengsel moet bereid zijn door het grauwe tin voor 30 % bij 25° C. (of ten hoogste 30° C.) in de witte vorm te doen omzetten.

Wij gaan thans over tot een nadere beschouwing van de door COHEN en zijn medewerkers gebruikte tinpreparaten. Daar wij op blz. 5 en 7 hun wijze van bereiding uitvoerig hebben weergegeven, kunnen wij volstaan met mede te deelen, in hoeverre de door hen bestudeerde objecten aan bovenvermelde voorwaarden hebben voldaan. Zoo noodig, geven wij een korte toelichting.

Het tin, dat in het eerste onderzoek van COHEN en VAN EIJK <sup>1)</sup> de dilatometer vulde, voldeed niet aan de voorwaarden 1, 2, 4 en 5. Omtrent punt 3 konden wij geen zekerheid verkrijgen. Stellig was het tin oppervlakkig geoxydeerd, hetgeen alleen reeds de zeer geringe omzettingssnelheid kan verklaren.

Het in het tweede onderzoek <sup>2)</sup> gebruikte tin voldeed niet aan de voorwaarden 1, 2 en 3. Een gunstige factor was evenwel de omstandigheid, dat men het mengsel der twee modificaties had bereid door het grauwe tin gedeeltelijk in het witte om te zetten.

Evenwel was de gekozen verhouding minder gelukkig: namelijk 50 % wit en 50 % grauw tin (zie de punten 4 en 5).

Omtrent het tinpreparaat, dat in het derde onderzoek <sup>3)</sup> werd bestudeerd, kan men opmerken, dat het aan niet één der vijf genoemde voorwaarden heeft voldaan.

Een meer uitvoerige beschouwing willen wij wijden aan

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **30**, 601 (1899).

<sup>2)</sup> Z. physik. Chem. **35**, 588 (1900).

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem. **63**, 625 (1908).



de twee door COHEN en DOUWES DEKKER <sup>1)</sup> bereide tinpreparaten (vierde onderzoek), daar men hier met een fraai voorbeeld van een bereiding te maken heeft, waarbij een inactief tin ontstaat, terwijl juist het tegenovergestelde doel werd beoogd. Het was namelijk de bedoeling de overgangstemperatuur van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin zoo nauwkeurig mogelijk te bepalen.

Het eerst bereide der twee tinpreparaten bestond uit 230 gram grauw en 40 gram wit tin (85 % en 15 %), een niet zoo ongunstige verhouding der twee tinmodificaties, waar het de bepaling der omzettingssnelheid grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin betref. Het mengen geschiedde evenwel mechanisch en aan de lucht, door welke bewerking zonder twijfel oxydatie van de tinkorrels heeft plaats gevonden (zie blz. 83). Bovendien had het tin een herhaalde omzetting niet doorlopen. Men kan zeggen, dat dit tinpreparaat niet voldeed aan de voorwaarden 1, 2 en 5 (omtrent 3 is niets bekend).

Daar met behulp van dit tin de overgangstemperatuur niet nauwkeurig genoeg kon bepaald worden (de grenzen waren 12 en 14.3° C.) trachtten COHEN en DOUWES DEKKER een nog actiever preparaat te verkrijgen door een hoeveelheid tinvijsel eenige malen van de eene in de andere modificatie om te zetten (het juiste aantal malen en de temperatuur, waarbij het grauwe tin in wit werd omgezet, vinden wij niet vermeld).

Uit hun beschrijving, welke wij op blz. 8 volledig hebben weergegeven, blijkt, dat deze herhaalde omzetting voortdurend aan de lucht geschiedde. Na elke overgang werd het tin fijngewreven en gezeefd, teneinde alleen de fijnste deeltjes voor een volgende omzetting te gebruiken. Dat ook hierbij oxydatie is opgetreden, behoeft niet te worden betoogd!

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **127**, 178 (1927).

Het aldus verkregen tinpreparaat voldeed wel aan voorwaarde 1, maar niet aan 2 en evenmin, toen een mengsel van 50 % wit en 50 % grauw tin was bereid (de totale hoeveelheid bedroeg  $\pm 300$  gram tin), aan de overige voorwaarden.

Het is thans dan ook niet verwonderlijk, dat een aldus bereid tinpreparaat zelfs bij 18° C. binnen twee maal 24 uur een omzetting van grauw in wit tin niet vertoonde.

## HOOFDSTUK VIII.

### DE ONDERZOEKINGEN VAN BRIDGMAN.

Zooals wij op blz. 1 van de Inleiding hebben meegedeeld, bestaat er volgens BRIDGMAN een gebied, dat zich aan weerszijden van het overgangspunt van een enantiotrope stof uitstrekt, waarin omzetting van de niet-stabiele in de stabiele phase niet plaats heeft. Een dergelijk traject noemt hij een „lag” of wel een „region of indifference”. Tot de ontdekking van dit verschijnsel is hij gekomen door zijn onderzoekingen omtrent het al of niet bestaan van enantiotrope vormen van verschillende stoffen onder hooge druk (deze metingen omvatten een drukinterval van 1—13000 atmosferen, terwijl het temperatuurtraject van 20 tot 200° C. gaat).

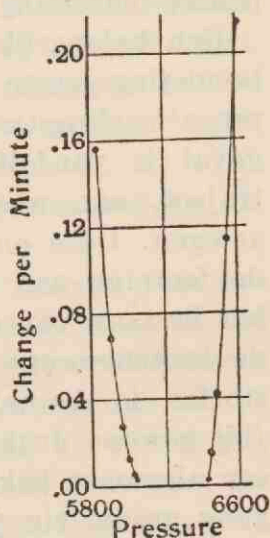
In zijn bekend werk „The Physics of High Pressure”<sup>1)</sup>, licht BRIDGMAN het optreden van een „lag” met het volgende denkbeeldige voorbeeld toe:

„Suppose equal amounts of the two phases A and B in contact with each other at the pressure and temperature of thermodynamic equilibrium. Keeping temperature constant, pressure is raised 500 KG/cm<sup>2</sup> into the region in which A is the stable form. The transition to A now runs with decrease of volume, and pressure drops back at a rate which can be measured, and which becomes so rapidly less that the transition ceases to run when pressure is still 100 KG/cm<sup>2</sup> above the initial pressure, and while

<sup>1)</sup> The Physics of High Pressure by P. W. BRIDGMAN. London G. BELL AND SONS, Ltd. 1931, blz. 252.



there is still a considerable amount of B left. The same sort of thing happens if pressure is lowered  $500 \text{ kg/cm}^2$  below the initial pressure; B, with the larger volume, is now the stable phase, and the transition runs, carrying the pressure back toward the initial value, but at a rate which rapidly becomes less until the transition ceases to run entirely at a pressure  $100 \text{ kg/cm}^2$  below the initial pressure. This means that there is a region  $200 \text{ kg/cm}^2$  wide within which the transition will not run with perceptible velocity although the two phases are in contact. This may be checked by setting the pressure artificially at any point within the region, when it will be found that no transition will occur." Ook zijn verder betoog is zeer opmerkelijk: „It might be thought that this cannot be a legitimate effect, and is to be explained by supposing that the transition velocity merely becomes too low to measure. The answer to this is given by the actual curves plotting transition velocity as a function of the pressure displacement. A typical example for the transition between the two modifications of yellow phosphorus is given in fig. 14. There can be little uncertainty, I think, in extrapolating the curves to cut the axis, which means that the transition velocity is zero in the region between the two intersections. Of course to prove this by direct experiment would demand experiments lasting for an indefinite time; as it was, a range of 5000-fold in the transition velocity was sometimes reached, with no trace of any bending of the curves at the lower end, which must occur if the objection is valid. The region within which the transition will not run, even when the two



Figuur 14.

phases are in contact, I have called the „region of indifference” ’’.

Dit traject omvatte gemiddeld eenige honderden atmosferen, terwijl de hoeveelheid omgezette stof bij het bereiken van de „region of indifference” 50 à 90 % van de omzetbare hoeveelheid bedroeg.

Het betoog van BRIDGMAN komt dus eigenlijk hierop neer, dat door de een of andere oorzaak de omzettingssnelheid in de nabijheid van de overgangsdruk zoo gering wordt, dat men, zooals hij dat uitdrukt, gedurende een onbepaald lange tijd zou moeten waarnemen, wilde men eenige omzetting kunnen constateeren.

Een belangrijk feit is de in zijn oorspronkelijke verhandeling geuite opvatting <sup>1)</sup>, dat de „region of indifference” ook optreedt bij de druk van 1 atmosfeer; in dit geval is vanzelfsprekend de „lag” een temperatuurtraject, aan weerszijden van de overgangstemperatuur gelegen. Deze onderstelling maakt het ons gemakkelijk de factoren aan te duiden, welke, naar onze meening, het bestaan van een „lag” mogelijk maken. Immers, is de buitengewone traagheid, waarmee zich enantiotrope stoffen in de nabijheid van hun overgangstemperatuur (bij gewone druk) in de stabiele modificatie omzetten, een algemeen bekend verschijnsel, waarvan o.a. de overgang grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin tot nu toe een sprekend voorbeeld was.

Zooals wij reeds eerder (blz. 118) hebben medegedeeld, konden ERNST COHEN en DOUWES DEKKER een omzetting van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin tusschen 12 en 14.3° C. (bij een druk van 1 atmosfeer) zelfs na een waarnemingsduur van maanden niet vaststellen. Dit zou dus volgens BRIDGMAN beteekenen, dat de overgang grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin een „lag” van 2.3° C. heeft, binnen welke het niet mogelijk is een omzetting in afzienbare tijd te bespeuren.

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. Art. Sci. 52, 57 (1916).



Teneinde de onjuistheid hiervan aan te toonen, hebben wij, met behulp van een actief tinpreparaat, getracht bij temperaturen, gelegen tusschen 12 en 14.3° C., een omzetting van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin vast te stellen. Mocht zulks gelukken, dan zou een nauwkeuriger bepaling van de overgangstemperatuur van tin tevens bereikt kunnen worden.

In Hoofdstuk IX worden deze metingen en hun resultaten uitvoerig beschreven.

In verband met het voorgaande kunnen wij mededeelen, dat het ons inderdaad is gelukt de overgangstemperatuur van tin met een nauwkeurigheid van 0.2° C. te bepalen, terwijl de waarnemingstijden ten hoogste 27 uur bedroegen.

Ook hebben wij eenige metingen verricht omtrent de omzettingssnelheid van grauw tin  $\rightarrow$  wit tin onder druk, welke vermeld worden in Hoofdstuk X.

Eenige vertraging van de omzetting kon ook in dit geval niet worden geconstateerd.

De resultaten van deze metingen met tin zijn voor ons een aanleiding geweest een nader onderzoek in te stellen omtrent de bereiding en behandeling der door BRIDGMAN onderzochte stoffen, daar het ons voorkwam, dat ook bij deze het optreden van een „lag” (hetzij als een druk-, hetzij als een temperatuur-traject) aan de door hem gevolgde methode van werken moet worden toegeschreven.

Wij kunnen hieraan toevoegen, dat BRIDGMAN zelf opmerkt, dat vele stoffen een „lag” in het geheel niet vertoonen <sup>1)</sup>.

De door hem toegepaste methode van werken was de volgende.

De stof werd in de vorm van een droog poeder of als kleine kristallen in een aan weerszijden open stalen cylinder gehamerd, welke men vervolgens in een drukkombom plaatste. Indien de stof zich niet ontleedde, deed men

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. Art. Sci. 52, 57 (1916).



deze in die cylinder smelten en daarna afkoelen. Deze laatste bewerking paste hij toe omdat, naar zijn meening, de omzetting in een tevoren gesmolten massa sneller verloopt dan in een poeder, waarin de overgang van korrel tot korrel moet plaats vinden.

Als vulvloeistof van de drukkombom diende meestal olie; in het geval, dat de te onderzoeken stof hierin oplosbaar was, gebruikte men kwik. Na het vullen van de drukkombom namen de metingen (die bij stijgende druk en constante temperatuur werden uitgevoerd) een aanvang.

In een verhandeling „Velocity of Polymorphic Changes between Solids” bespreekt BRIDGMAN <sup>1)</sup> uitvoerig de „region of indifference” en behandelt daarin verschillende factoren, welke de omzettingssnelheid van de eene modificatie in de andere onder druk beheerschen. Zooals reeds gezegd, spreekt hij als zijn meening uit, dat een tevoren gesmolten massa zich sneller omzet dan een fijn poeder.

Het tegendeel is waar: een tevoren gesmolten massa bezit veel minder kiemen dan een gepoederde stof (men zie blz. 112 omtrent de kiemvorming in S, welke tevoren gesmolten is). Het feit, dat hij toch in beide gevallen een zeer geringe omzettingssnelheid waarneemt, kan heel goed wel het gevolg zijn van de omstandigheid, dat het poeder door een voorafgaande verwarming, b.v. om de stof goed te drogen, zijn kiemen verloren heeft (zie tin, blz. 105).

Een tweede factor, welke BRIDGMAN bespreekt, is de invloed van bepaalde verontreinigingen op de omzettingssnelheid. Hieromtrent meent hij: „It is also likely that in some cases slight impurity may affect the transition velocity . . . .”. Wanneer men bedenkt, welk een enorm vertragende invloed een oppervlakte-oxydatie van tinpoeder op de omzettingssnelheid van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. Art. Sci. 52, 57 (1916).

tin heeft, komt het ons voor, dat men een dergelijke invloed ook bij andere enantiotrope stoffen kan verwachten. Wij wijzen slechts op een onderzoek van het element Cerium door BRIDGMAN <sup>1)</sup>, dat ten doel had vast te stellen of dit metaal onder druk enantiotropie vertoont. Het bleek, dat een ietwat onzuiver preparaat omzetting in het geheel niet vertoonde, terwijl een Cerium-preparaat van betere kwaliteit wel in een andere modificatie overging!

Tenslotte wijdt BRIDGMAN eenige bladzijden aan het feit, dat de omzettingssnelheid in een „lag” ongeveer nul is. Hij komt tot de conclusie, dat in dit traject kernvorming niet plaats heeft. De omstandigheid, dat zich een kern vormt, zal zich eerst op een bepaalde afstand van het overgangspunt voordoen. De omzetting, welke men dan waarneemt, is naar de meening van BRIDGMAN de groei van die eene kern ten koste van de metastabiele phase.

In het midden latend of zich één of meer kernen van de stabiele modificatie vormen, lijkt het ons zeer waarschijnlijk, dat de enantiotrope stof bij het begin van de drukmeting inderdaad geen enkele kern van de bij hooge druk bestendige kristalvorm bezit.

Immers, BRIDGMAN heeft nagelaten er voor te zorgen, dat aan de eischen was voldaan, welke de kiem- en kern-vorming kunnen bevorderen, zooals het herhaald omzetten van de eene modificatie in de andere en het naast elkaar aanwezig doen zijn van beide modificaties in een gunstige verhouding.

Integendeel, de onderzochte stoffen hebben een behandeling ondergaan, welke kiem- en kern-vorming tegengaat, zooals het tevoren verhitten (tijdens het drogen van de stof); soms zelfs deed hij de stof tevoren smelten.

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. Art. Sci. **62**, 207—226 (1927).

Wij laten nog buiten beschouwing de ongunstige invloed van aanwezige verontreinigingen op de omzettingssnelheid (zie blz. 125).

Daar BRIDGMAN, toen hij zijn onderzoek uitvoerde (1916), met een aantal van de thans door ons onderzoek gevonden voorwaarden niet bekend kon zijn, kan het bovenstaande geenszins verwondering baren.

Wij komen dus tot de slotsom, dat het bestaan van de door BRIDGMAN bedoelde „lag” niet essentieel is, maar door de wijze, waarop hij de stoffen vóór het onderzoek heeft behandeld, werd veroorzaakt.



## HOOFDSTUK IX.

---

### BEPALING VAN DE OVERGANGSTEMPERATUUR VAN TIN BIJ DE DRUK VAN 1 ATMOSFEER.

#### A. Vroegere bepalingen.

In Tabel 1 op blz. 6 zijn vereenigd de verschillende metingen van de overgangstemperatuur grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit tin, door ERNST COHEN en zijn medewerkers uitgevoerd. Daar wij reeds in Hoofdstuk II en in Hoofdstuk VII uitvoerig de voorgeschiedenis van het tin, in die onderzoeken gebruikt, besproken hebben, kunnen wij er ons toe bepalen er nogmaals op te wijzen, dat door de zeer groote vertraging, die bij de overgang van de eene modificatie in de andere optreedt, het overgangspunt van tin tot nu toe niet nauwkeurig bekend was. Terwijl uit de eerste twee bepalingen afgeleid kon worden, dat de overgangstemperatuur tusschen 10 en 20° C. moest liggen, welk interval COHEN in 1908 kon terugbrengen tot 10 en 18° C., waaruit hij bovendien concludeerde, dat de gezochte temperatuur ongeveer 18.0° C. moest zijn, wezen COHEN en DOUWES DEKKER er in 1927 op, dat vertragingen een misleidende rol hadden gespeeld, welke de opgegeven waarde van de overgangstemperatuur zeer twijfelachtig maakten. Een nieuw onderzoek wees uit, dat de overgangstemperatuur van het tin veel lager ligt, namelijk tusschen 12 en 14.3° C., welke grenzen echter eerst konden worden vastgesteld na een waarnemingstijd van honderden uren! De factoren, welke de omzettings-

snelheid zoo gering maakten, hebben wij in Hoofdstuk VII besproken.

*B. Eigen bepalingen.*

Daar het ons gelukt was, een methode te vinden, volgens welke men een zeer actief tin kan bereiden, pasten wij deze toe voor een nauwkeurige bepaling van het overgangspunt van dit metaal.

Wij gingen daartoe als volgt te werk: Een groote hoeveelheid wit tinvijsel ( $\pm 450$  gram), afkomstig van hetzelfde blok Banka-tin, waarmede ERNST COHEN en zijn medewerkers sinds 1900 reeds hun onderzoekingen hebben uitgevoerd, brachten wij in een van onder afgesloten cylinder van rood kopergaas, welke geplaatst was in een glazen buis. Deze werd dichtgesmolten en daarna eenige dagen in een met vloeibare ammoniak gevuld DEWAR-vat op  $-50^{\circ}$  C. gelaten; na die tijd was het tin op het oog geheel grauw geworden. Ten einde betrouwbare resultaten te verkrijgen, voerden wij onze metingen met eenige dilatometers uit. Deze werden met de volgende hoeveelheden tin gevuld:

Dilatometer	I:	55.58	gram	tin
„	II:	57.13	„	„
„	III:	49.61	„	„
„	IV:	61.64	„	„

De dilatometers I, II en IV waren bolvormig, dilatometer III was cilindervormig.

Een groote gevoeligheid voor optredende volumeveranderingen werd verkregen door keuze van een zeer nauwe capillair (doorsnede 0.5 mm).

Na het vullen met tin en het aansmelten van de capillairen voegden wij de xylol op de gewone wijze toe.



Vervolgens deden wij het tin de overgang grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin herhaaldelijk doorloopen, teneinde een fijn verdeeld preparaat te verkrijgen.

De overgang naar grauw tin vond steeds bij  $-50^{\circ}$  C. plaats (ongeveer 20 uur), die naar wit bij 45 tot  $50^{\circ}$  C. (20 à 40 minuten). In totaal had de omzetting van de eene in de andere modificatie 21 malen plaats.

Het poederachtige, grauwe tin werd nu bij  $30^{\circ}$  C. in de witte vorm omgezet (22e omzetting: grauw tin  $\rightarrow$  wit tin), teneinde bij de 24e omzetting (de 23e omzetting was die van wit in grauw tin) een preparaat te verkrijgen, dat een voorafgaande verwarming bij  $30^{\circ}$  C. heeft ondergaan. (De omzetting in deze richting geschiedde de vorige keeren namelijk steeds bij  $50^{\circ}$  C.). Deze 24e overgang had eveneens bij  $30^{\circ}$  C. plaats, maar om een andere reden. De bedoeling was namelijk een mengsel te bereiden van 40 % wit en 60 % grauw tin, welke verhouding ongeveer in de top ligt van de omzettingskromme, welke het verband tusschen de omzettingssnelheid en de tijd aangeeft.

De methode, volgens welke wij dit mengsel bereidden, was de volgende:

De dilatometers werden uit de vloeibare ammoniak overgebracht in een thermostaat, welke op  $13.0^{\circ}$  C. gehouden werd. Na het bereiken van het temperatuurevenwicht streepten wij de stand van de menisci op de capillair aan (stand 1). Vervolgens brachten wij de dilatometers over in een thermostaat, welke op  $30^{\circ}$  C. gehouden werd. De stand, die de menisci thans aannamen, werd eveneens aangestreept (stand 2).

Zoodra dit punt bereikt was, voegden wij (uit een buret) een hoeveelheid xylol toe (ongeveer 0.75 cc.), overeenkomend met 40 % van de volume-verandering van het tin, in elke dilatometer aanwezig.

Daarna deden wij het tin in de witte modificatie omzetten, tot de menisci gedaald waren tot stand 2 en



plaatsten de dilatometers vervolgens onmiddellijk in de thermostaat van  $13.0^{\circ}$  C. Na eenige tijd stonden de menisci weer op stand 1.

Ongeveer 40 % van het grauwe tin had zich dus omgezet in wit tin.

Het voordeel van deze menging der twee tinmodificaties boven een mechanische is ongetwijfeld, dat het contact tusschen de deeltjes veel inniger is.

Met een aldus bereid mengsel van grauw en wit tin hebben wij de gang van de omzetting bij een aantal temperaturen tusschen  $12$  en  $14.3^{\circ}$  bestudeerd, dat is dus in het temperatuurinterval, waarin volgens BRIDGMAN een „lag” bestond (zie blz. 122).

Deze temperaturen werden verkregen door het thermostaatwater af te koelen met behulp van een koperen spiraal, waardoor ijswater vloeide. De thermostaat was met een wollen deken omwikkeld ter betere isolatie. Het bleek mogelijk de temperatuur gedurende de nacht constant te houden, zoodat metingen over langdurige tijden konden worden uitgevoerd.

De grootste waargenomen temperatuurschommeling was  $0.03^{\circ}$  C.; meestal bleef de temperatuur binnen  $0.01^{\circ}$  constant.

De verschillende temperaturen werden afgelezen op een thermometer volgens BECKMANN, in honderdsten graden verdeeld en welke geijkt was met behulp van een normaal-thermometer, gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg-Berlin.

De afgelezen standen van de menisci moest men voor twee factoren corrigeeren; ten eerste voor de invloed van de temperatuurschommeling van de thermostaat en ten tweede voor die van de kamertemperatuur, daar een niet onbelangrijk deel van de capillair zich buiten de thermostaat bevond.

De eerste correctie, dus betrekking hebbend op het gedeelte van de dilatometer, dat zich in de thermostaat bevond, werd bepaald door elke meniscus eenige malen gedurende enkele minuten (10 à 15) af te lezen, benevens telkenmale de stand van het kwik in de thermometer. Uit deze gegevens konden wij de invloed berekenen van  $0.01^{\circ}$  C. temperatuursverandering van de thermostaat op de stand van de meniscus van elk der dilatometers.

Deze correcties bedroegen voor:

Dilatometer I: 1.3, voor II: 1.4, voor III: 1.2 en voor dilatometer IV: 1.0 mm.

Met behulp van deze factoren herleidden wij de afgelezen meniscus-standen op één temperatuur. Daarna werd van die gecorrigeerde aflezingen het gemiddelde genomen.

De tweede correctie voor de invloed van wisselingen van de kamertemperatuur op het volume van de xylol, dat zich buiten de thermostaat bevond, bleek een waarde te hebben van 1 pro mille per 1 graad temperatuurverschil.

Alle gemiddelden, volgens de eerste correctie verkregen, werden op één zelfde kamertemperatuur herleid.

Eén van de metingen, volgens de boven beschreven methode bij  $13.45^{\circ}$  C. verricht, geven wij volledig in Tabel 32 weer; de andere bepalingen voerden wij op overeenkomstige wijze uit.

De afgelezen standen van de menisci werden omgerekend op een temperatuur 2.140 van de thermometer volgens BECKMANN. (2.140 komt overeen met  $13.45^{\circ}$  C.).

De gemiddelde waarden van de omgerekende aflezingen zijn:

Voor dilatometer I: 202.4 mm; voor II: 208.2 mm; voor III: 722.8 mm en voor IV 220.8 mm.

Deze getallen corrigeerden wij nog op een kamertemperatuur van  $21^{\circ}$  C., waarbij in dit geval de waarden niet veranderden.

Tabel 32. Omzetting grauw tin → wit tin bij 13.45° C.

Duur van de waarneming	Stand van de thermometer volgens BECKMANN	Stand van de meniscus van dilatometer I		Stand van de meniscus van dilatometer II		Stand van de meniscus van dilatometer III		Stand van de meniscus van dilatometer IV		Buitentemperatuur
		afgelezen	gecorr.	afgelezen	gecorr.	afgelezen	gecorr.	afgelezen	gecorr.	
17 minuten	2.135	202.2	202.8	208.0	208.7	723.0	722.4	220.8	221.3	20.8° C.
	2.140	202.7	202.7	208.4	208.4	722.8	722.8	221.0	221.0	
	2.143	202.9	202.5	208.8	208.4	722.4	722.8	221.3	221.0	
	2.147	203.0	202.1	209.1	208.1	722.0	722.8	221.8	221.1	
	2.149	203.6	202.4	209.8	208.5	721.5	722.6	222.0	221.1	
	2.150	203.8	202.5	209.8	208.5	721.5	722.7	222.1	221.1	
	2.150	203.6	202.3	209.8	208.5	721.5	722.7	222.0	221.0	
	2.137	201.9	202.4	207.5	207.9	723.5	723.1	220.2	220.5	
	2.134	201.5	202.2	207.0	207.8	724.0	723.3	220.0	220.6	
	2.132	201.1	202.1	206.5	207.7	724.1	723.1	219.7	220.5	
2.130	201.0	202.3	206.2	207.6	724.5	723.3	219.2	220.2		



Tabel 33. Omzetting grauw tin → wit tin bij 13.45° C.

Duur van de waarneming	Stand van de thermometer volgens BECKMANN	Stand van de meniscus van dilatometer I		Stand van de meniscus van dilatometer II		Stand van de meniscus van dilatometer III		Stand van de meniscus van dilatometer IV		Buitentemperatuur
		afgelezen	gecorr.	afgelezen	gecorr.	afgelezen	gecorr.	afgelezen	gecorr.	
10 minuten	2.120	194.8	197.5	197.2	200.1	727.3	724.8	212.6	214.7	19.8° C.
	2.123	195.3	197.5	198.0	200.4	727.0	725.0	212.9	214.6	
	2.130	195.8	197.1	198.4	199.8	726.3	725.1	213.3	214.3	
	2.135	196.4	197.0	199.2	199.9	726.0	725.4	213.8	214.3	
	2.139	197.0	197.1	199.9	200.4	725.3	725.2	214.3	214.4	
	2.143	197.8	197.4	200.8	200.4	724.7	725.1	215.2	214.9	
2.148	198.0	197.0	201.3	200.2	723.9	724.9	215.8	215.0		

De volgende morgen geschiedde een tweede aflezing, waarvan de gegevens in Tabel 33 zijn samengevat.

De afgelezen standen van de menisci rekenden wij eveneens om op 2.140.

De gemiddelde waarden van de omgerekende aflezingen zijn:

Voor dilatometer I: 197.2 mm; voor II: 200.2 mm; voor III: 725.0 mm en IV: 214.8 mm en gecorrigeerd op een kamertemperatuur van 21° C.:

dilatometer I: 197.4 mm; II: 200.4 mm; III: 724.8 mm en IV: 214.8 mm.

In 21 uren had er bij 13.45° C. een volumevermindering plaats en wel:

Voor dilatometer I: 5 mm, voor II: 7.8 mm, voor III: 2 mm en voor IV: 6 mm.

In Tabel 34 zijn vereenigd de resultaten van de metingen bij verschillende temperaturen.

Tabel 34.

Bepaling van de overgangstemperatuur van Tin bij de druk van 1 Atmosfeer.

Tempe- ratuur in graden Celsius	Duur van de omzet- ting in uren	Verplaatsing van de menisci in mm <sup>1)</sup> der dilatometers			
		I	II	III	IV
12.30	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	+5.3	+ 4.6	+1.5	+ 3.4
12.98	20	+4.8	+28.1		+19.6
13.10	19	+0.9	+ 2.9	+0.8	+ 2.1
13.18	21	+0.5	+ 1.3		— 0.7
13.23	17 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	—0.5	+ 0.4	—	+ 0.1
13.32	23	—1.6	— 2.4	—0.9	— 2.9
13.45	27	—6.2	— 9.6	—2.4	— 7.1

<sup>1)</sup> Gemeten in een capillair van 0.5 mm doorsnede.

Met zekerheid kan men uit bovenstaande Tabel afleiden, dat de overgangstemperatuur van tin bij de druk van 1 atmosfeer ligt tusschen  $13.1^{\circ}$  C. en  $13.3^{\circ}$  C. d. w. z. bij  $13.2^{\circ}$  C.  $\pm 0.1^{\circ}$ .

Bovendien blijkt uit het voorgaande, dat van een „lag”, waarvan wij in de Inleiding en in Hoofdstuk VIII (blz. 122) gewag maakten, hier geen sprake is. Uitsluitend door optredende vertragingverschijnselen heeft men het overgangspunt van tin slechts tusschen  $12$  en  $14.3^{\circ}$  C. kunnen aangeven. Dit traject van  $2.3^{\circ}$  brachten wij terug tot  $0.2^{\circ}$  C. Ongetwijfeld zal het mogelijk zijn door de tijd van waarneming te verlengen de overgangstemperatuur van tin binnen nog enger grenzen te bepalen.



## HOOFDSTUK X.

### DE INVLOED VAN DRUK OP DE OMZETTING GRAUW TIN $\rightleftharpoons$ WIT TIN.

#### A. Inleiding.

„It would be of interest to start with pure gray tin and subject this to pressure at a low temperature . . . .”. Met deze opmerking besloot BRIDGMAN <sup>1)</sup> een korte beschouwing over tin, waarin hij deed uitkomen, dat, gezien de enorme traagheid, waarmede reeds bij de druk van één atmosfeer de overgang grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin verloopt, het bestudeeren van deze omzetting onder hooge drukken eenig resultaat niet kan opleveren. Latere onderzoekingen van anderen betreffende dit onderwerp deden de bovengenoemde wensch van BRIDGMAN nog meer naar voren treden, daar bleek, dat zij zijn conclusie slechts konden bevestigen.

Een nadere bespreking van het bij die metingen gebruikte tin zal leeren, dat de oorzaak van die vertragingverschijnselen in de voorgeschiedenis moet worden gezocht.

Daar wij konden beschikken over een tinpreparaat, dat onder de druk van 1 Atmosfeer zeer actief was, lag het voor de hand na te gaan of een dergelijk materiaal die eigenschap ook onder hooge druk zou vertoonen.

Het bleek een afzonderlijk onderzoek te zullen vorderen, indien wij  $\frac{dt}{dp}$ , d. i. de verandering van de overgangstem-

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. Art. Sci. **52**, 164 (1916).

peratuur met een druk-verandering van 1 atmosfeer, zouden willen bepalen, zoodat wij ons ertoe beperkten te onderzoeken, of inderdaad een volgens onze methode (zie blz. 50) geactiveerd tinpreparaat zich onder verschillende drukken (de laagste was 25, de hoogste 200 atmosferen) bij  $13.2^{\circ}$  C. omzette. Wij kozen  $13.2^{\circ}$  C. als meettemperatuur, daar deze bij de druk van 1 atmosfeer het overgangspunt is, waarbij dus een omzetting van de eene in de andere modificatie *niet* plaats vindt.

Volgens het bekende beginsel van VAN 'T HOFF en LE CHATELIER daalt de overgangstemperatuur met stijgende druk, daar de boven  $13.2^{\circ}$  C. (en 1 atmosfeer) bestendige modificatie (het witte tin) met volumevermeerdering in de beneden  $13.2^{\circ}$  C. (en 1 atmosfeer) bestendige vorm (het grauwe tin) overgaat. Het verband tusschen de overgangstemperatuur en de druk blijkt uit Tabel 35.

Tabel 35.

Kolom 1	Kolom 2
Druk in atmosferen	Overgangstemperatuur (in graden Celsius)
1	+13.2
25	+11.8
50	+10.4
100	+ 7.6
120	+ 6.5
150	+ 4.9
250	+ 2.1

In de 2e Kolom vindt men vermeld de overgangstemperaturen, welke bij de drukken in de 1e Kolom behooren;

wij berekenden die temperaturen door middel van de waarde voor  $\frac{dt}{dp} = -0.0556$  graad/atmosfeer, welke door COHEN en DOUWES DEKKER <sup>1)</sup> met behulp van gegevens uit de literatuur werd afgeleid. Wij moeten er evenwel op wijzen, dat men volgens hen een niet te groote waarde aan dit getal mag hechten, zoolang de overgangswarmte niet nauwkeurig bekend is.

Uit het feit, dat de overgangstemperatuur daalt met stijgende druk, volgt, dat de omzetting van tin bij 13.2° C. onder drukken grooter dan 1 atmosfeer van de grauwe naar de witte modificatie verloopt.

Wat betreft de invloed op de omzettingssnelheid van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin van de druk moet men rekening houden met het feit, dat de overgangstemperatuur door druk verlaagd wordt. Dat wil zeggen, dat indien men de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin bestudeert, terwijl de proeftemperatuur in beide gevallen het zelfde aantal graden aan de zelfde kant van de resp. overgangspunten ligt, de absolute temperatuur in het eerste geval lager is dan in het tweede; in het eerste geval is dus ook de omzettingssnelheid, onder overigens dezelfde omstandigheden, kleiner dan in het tweede.

In de volgende bladzijden zullen wij eerst de oudere onderzoekingen (slechts een tweetal) behandelen en daarna het overige gedeelte van dit hoofdstuk aan eigen metingen wijden.

### *B. Oudere onderzoekingen.*

ERNST COHEN en DOUWES DEKKER hebben in 1927 getracht de invloed van de druk op de overgangstemperatuur van tin te bepalen, teneinde experimenteel de

<sup>1)</sup> DOUWES DEKKER, Diss. Utrecht 1927, blz. 76.



bovenvermelde berekende waarde van  $\frac{dt}{dp}$  te controleeren welke, zooals wij reeds opmerkten, om bepaalde redenen niet te vertrouwen was <sup>1)</sup>.

Hoewel zij konden beschikken over een gevoelig instrument, dat zeer kleine volumeveranderingen onder druk vermocht aan te toonen, slaagden zij er niet in eenige omzetting onder druk van de grauwe in de witte modificatie vast te stellen.

Ongetwijfeld lag de oorzaak van deze mislukking in de bereiding van het onderzochte tinpreparaat. Dit bestond uit een mengsel van 75 % grauwe en 25 % wit tin, dat elk afzonderlijk herhaaldelijk aan de lucht was omgezet. Hoewel het herhaaldelijk omzetten, mits niet te ver doorgevoerd, de omzettingssnelheid bevordert, heeft de omstandigheid, dat deze bewerking aan de lucht plaats vond, waardoor dus oxydatie van het fijn verdeelde tin optrad, juist een tegengesteld effect op de omzettingssnelheid (zie blz. 47). Bovendien bereidden zij het mengsel der twee modificaties door mechanische menging en niet door een gedeelte (25 %) van het grauwe tin in het witte te doen omzetten, in welk laatste geval een veel inniger contact tusschen beide componenten verkregen wordt.

Tenslotte zij nog medegedeeld, dat zij ondanks de groote hoeveelheid gebruikt tin, (namelijk 100 gram)

- gedurende 5 dagen bij 6.7° en 147 atmosferen,
- gedurende 7 dagen bij 6.8° en 127 atmosferen en
- gedurende 4 dagen bij 6.8° en 192 atmosferen een omzetting niet konden opmerken.

In 1931 volgde een onderzoek van G. TAMMANN en R. KOHLHAAS <sup>2)</sup>, die, door bij veel hogere drukken te meten dan bij welke COHEN en DOUWES DEKKER werkten,

<sup>1)</sup> DOUWES DEKKER, Diss. Utrecht 1927, blz. 76.

<sup>2)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. **199**, 209, 222 (1931).

althans een omzetting van grauw in wit tin konden bewerkstelligen.

TAMMANN bepaalde voor vier verschillende temperaturen de druk, waarbij het grauwe tin zich snel in het witte omzette.

De resultaten van deze metingen, welke voor ons van eenig belang zijn, geven wij in Tabel 36 weer.

De tweede kolom bevat de drukken, bij welke de omzetting merkbaar begon, terwijl wij in de derde kolom de overgangstemperaturen hebben genoteerd, welke bij die drukken behooren en welke wij berekenden met behulp van de waarde voor  $\frac{dt}{dp} = -0.0056$  graad/atmosfeer.

Tabel 36.

Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3
Meet-temperatuur in graden Celsius	Druk in KG/cm <sup>2</sup>	Overgangstemperatuur in graden Celsius
2.0	1650	-79
10.0	1050	-45.2
25.0	500	-14.6
40.0	100	+ 7.6

Dat ook hier groote vertraging van de omzetting een rol moet spelen, blijkt wel uit het feit, dat b.v. bij 25° C. een druk van 500 KG/cm<sup>2</sup> noodig is, om een snelle omzetting te bewerken, terwijl wij hetzelfde resultaat verkregen met een geactiveerd tinpreparaat bij dezelfde temperatuur en één atmosfeer. Deze temperatuur ligt bij een druk van 500 KG/cm<sup>2</sup> niet minder dan 40 graden boven het overgangspunt bij die druk!

Daar gegevens omtrent de hoeveelheid onderzocht tin,



de tijden van waarneming en ook die van de omzettingssnelheden bij TAMMANN ontbreken, moeten wij ons ertoe bepalen alleen de bereiding van het door hem gebruikte tinpreparaat aan een critische beschouwing te onderwerpen.

Het tin was afkomstig uit het VAN 'T HOFF-Laboratorium en, zooals TAMMANN dit uitdrukt: „ein körniges älteres Präparat von grauem Zinn, das jedenfalls schon längere Zeit bei Temperaturen über 18.0 aufbewahrt worden war”.

Een bepaling van de dichtheid wees uit, dat het tin voor 40 % in de witte modificatie was overgegaan. Ongetwijfeld was dit tin gedurende het bewaren aan het oppervlak geoxydeerd. Het werd drie dagen onder een alcoholische pinkzoutoplossing bij  $-10^{\circ}$  C. gehouden, teneinde het aanwezige witte tin in de grauwe modificatie te doen overgaan. Dat zich in dit aldus verkregen grauwe tin nog vrij veel  $\text{SnO}_2$  bevond, bleek wel uit de bepaling van de dichtheid, welke volgens TAMMANN 2.4 % kleiner was dan de door COHEN en J. OLIE JR.<sup>1)</sup> gevonden waarde van de dichtheid van grauw tin (gemeten bij  $18^{\circ}$  C.). Het feit alleen, dat de tindeeltjes met een oxydehuidje bedekt waren, kan reeds de optredende vertragingverschijnselen verklaren. Alleen van die deeltjes, welke zich in de witte modificatie bevonden, kan men aannemen, dat door de overgang naar de grauwe vorm de oxydehuidjes verbroken werden.

Evenwel moet dit tin toch weer geoxydeerd zijn na het drogen en het brengen in het druktoestel.

Daar nadere nauwkeurige gegevens omtrent de behandeling van het tinpreparaat ten eenenmale ontbreken, is het onmogelijk andere factoren, welke de omzettingssnelheid hebben vertraagd, op te sporen.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. **71**, 385 (1910).



C. *Eigen onderzoekingen omtrent de omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin onder druk.*

a. *Inleiding.*

Deze werden uitgevoerd met behulp van de druktoestellen, welke reeds bij zoo vele piezochemische onderzoekingen van ERNST COHEN en zijne medewerkers hebben dienst gedaan. In de daarover verschenen publicaties kan men een beschrijving van deze apparaten en de daarmee verkregen resultaten tot in bijzonderheden aantreffen, terwijl ERNST COHEN <sup>1)</sup> in zijn twee bekende werken over Piëzochemie een samenvattend overzicht het licht deed zien. Wij kunnen daarom volstaan met naar deze literatuur voor nadere bijzonderheden te verwijzen.

Evenwel zal één onderdeel van de drukinrichting meer uitvoerig beschreven worden, namelijk de compressiebom, daar dit noodig is in verband met de bespreking van de methode, welke ons in staat stelde de omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin onder druk waar te nemen.

Het tinpreparaat bevond zich in een voor dat doel geschikt instrument, dat wij de naam van *drukdilatometer* gegeven hebben.

In de volgende bladzijden zullen wij eerst de drukdilatometer en de compressiebom, daarna de meetmethode en tenslotte de uitgevoerde metingen en hun resultaten beschrijven.

b. *De drukdilatometer en de compressiebom.*

Het leek ons gewenscht een methode toe te passen, welke het mogelijk maakt een volumeverandering, in ons geval dus, die, waarmee de omzetting grauw tin  $\longleftrightarrow$  wit

<sup>1)</sup> ERNST COHEN en W. SCHUT, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig 1919.

<sup>2)</sup> ERNST COHEN, Physikalisch-chemische Metamorphose und einige piezochemische Probleme, Leipzig 1927.

tin onder druk gepaard gaat, op willekeurige tijdstippen te kunnen waarnemen, dus op dezelfde wijze, zooals men dit doet bij de druk van 1 Atmosfeer met behulp van een dilatometer. Als tweede voorwaarde stelden wij, dat de bepalingen bij constante temperatuur en constante druk moesten plaats vinden. Wij wilden er namelijk zeker van zijn, dat een waargenomen volume-verandering alleen het gevolg was van de te verwachten enantiotrope omzetting bij de druk en de temperatuur, bij welke wij wenschten te meten. Na uitvoerige studie van eenige piëzometers, welke intusschen niet voor ons doel geschikt bleken, hebben wij een toestel geconstrueerd, waarvan het principe reeds in 1904 door LUSSANA<sup>1)</sup> voor een overeenkomstig doel was toegepast. Het is het volgende :

Het bepalen van een volume-verandering, veroorzaakt door een enantiotrope omzetting, wordt teruggebracht tot het meten van de weerstandsverandering, welke een zeer dunne platinadraad, gespannen in de as van een gedeeltelijk met kwik gevulde glazen buis, ondergaat, indien tengevolge van die volume-verandering het kwik in de glazen buis stijgt of daalt. De weerstand van het kwik mocht, daar het zich in een betrekkelijk wijde capillair (3 mm) bevond, t.o.v. die van de platinadraad, worden verwaarloosd.

Dank zij het feit, dat men, zoo noodig, elk oogenblik de weerstand van de platinadraad en dus de stand van de kwikmeniscus kan bepalen, houdt men voortdurend „electrisch” een oog op hetgeen zich in het apparaat onder druk afspeelt. Bovendien kunnen druk en temperatuur gedurende de metingen constant gehouden worden, zoodat de volume-verandering, tengevolge van omzetting van de eene tinmodificatie in de andere, berekend uit de waargenomen weerstandsverandering, inderdaad die is,

<sup>1)</sup> Nuovo Cimento (5) 7, 355 (1904).

Zie ook W. J. VAN HETEREN, Chem. Weekblad 2, 53 (1905).



welke bij de gewenschte temperatuur en druk heeft plaats gevonden.

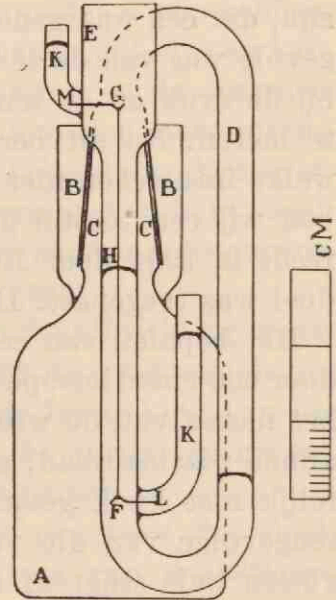
Alvorens de methode tot bepaling van de weerstand te behandelen, geven wij eerst een beschrijving van de drukdilatometer, waarin bovengenoemd principe werd toegepast.

In Fig. 15 is de drukdilatometer op ware grootte afgebeeld. In verband met de afmetingen van de inwendige ruimte van de compressiebom moest het apparaat passen in een cylinder met een doorsnede van 40 mm, terwijl het apparaat om dezelfde reden niet hoger dan 80 mm kon zijn.

Het uit Jena-glas vervaardigde instrument bestaat uit twee gedeelten :

Ten eerste uit het reservoir A, waaraan het conisch slijpstuk C om hetwelk de glazen mantel B gesmolten is en ten tweede uit de twee maal omgebogen capillair DFE

(doorsnede : 3 mm), welke aan het eene einde een slijpstuk draagt, dat past op het slijpstuk C, aan het andere einde uitloopt in het open gedeelte E (doorsnede : 3 mm). Dit gedeelte E is verwijd, teneinde te kunnen voorkomen, dat de olie, welke de drukdilatometer in de compressiebom omringt, tengevolge van een volumeverandering in het apparaat de aanstonds te noemen platinadraad zou kunnen bereiken, waardoor versmering van die draad zou plaats vinden. Tusschen de platinahaakjes GM en FL is een platinadraad gespannen, welke 55 mm lang en 0.05 mm dik is. Deze grijpt met een lus om het haakje FL, terwijl het andere einde vele malen om het haakje



Figuur 15.



GM is gewikkeld en aangedrukt. De platinadraad was „gealtert” door deze gedurende eenige uren in een porceleinen kroesje te gloeien.

De platinahaakjes FL en GM zijn door de glaswand gesmolten en steken elk in een verticaal geplaatste glas-capillair K (doorsnede 2 mm).

Het vullen van de drukdilatometer heeft op de volgende wijze plaats :

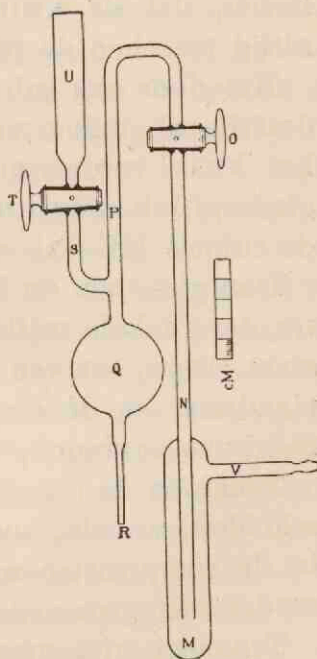
Men weegt een bepaalde hoeveelheid tin (ongeveer 26 gram) in het reservoir A en voegt hieraan xylol toe. Met behulp van een handpomp wordt de in het tin en in de xylol aanwezige lucht verwijderd.

Daarna plaatst men het gedeelte DFE, dat volgens een nader aan te geven methode ontvet was (zie blz. 152), op het slijpstuk C. Dit is tevoren bevochtigd met eenige druppels glycerine, teneinde het lekken van xylol langs het slijpstuk te voorkomen.

Er was nl. gebleken, dat bevochtiging van het slijpstuk met xylol of invetten met Ramsay-vet steeds lekkage van xylol met zich bracht. De toepassing van glycerine geschiedde op raad van den Heer E. C. H. KOLVOORT, chem. cand., wien wij hiervoor op deze plaats hartelijk dank zeggen.

Na het slijpstuk C eerst eenige malen rondgedraaid en vervolgens goed aangedrukt te hebben, vult men door luchtledig pompen en doen terugslaan van xylol, de drukdilatometer verder met xylol aan.

Hiertoe maakten wij van het van glas vervaardigde apparaat gebruik, dat in Fig. 16 is afgebeeld.



Figuur 16.

Dit apparaat plaatsten wij met de capillair R op het open einde van de drukdilatometer, dat met een doorboorde kurk afgesloten is.

Aan de buis V is een handluchtpomp aangesloten. De kraan T wordt gesloten en vervolgens vult men het reservoir U met xylol. Men opent kraan O en pompt met behulp van de handpomp het geheel zooveel mogelijk luchtledig. Daarna sluit men kraan O en opent kraan T. De xylol slaat dan in de drukdilatometer. De verwijding Q dient om bij herhaald pompen het overspatten van xylol te voorkomen.

De buis M heeft ten doel mogelijke verontreinigingen uit de handpomp op te vangen.

Na het vullen van het apparaat met xylol brengt men, met behulp van een glascapillair, ongeveer zooveel kwik in de glazen buis DFE, als in de Figuur geteekend is.

De toegevoegde hoeveelheid kwik was zoodanig gekozen, dat de kwikmeniscus zich tijdens de metingen altijd tusschen de platinahaakjes bevond.

Het door ons gebruikte kwik was tevoren 2 maal gedestilleerd en door verwarming van lucht bevrijd. De door het kwik verdreven xylol wordt met behulp van een glascapillair weggezogen; op deze wijze droogt men ook de ruimte HE van de glazen buis.

Dan giet men op het kwik zooveel tetrachloorkoolstof, tot deze enkele millimeters boven het platinahaakje MG staat. Deze, tevoren gedestilleerde,  $\text{CCl}_4$  dient om de platinadraad en de glaswand, welke zich boven de kwikmeniscus bevinden, vetvrij te houden.

Teneinde de tetrachloorkoolstof van de olie te kunnen scheiden, waarin, zooals reeds gezegd, het apparaat zich in de compressiebom bevindt, vult men de ruimte GE verder met gedestilleerd water aan.

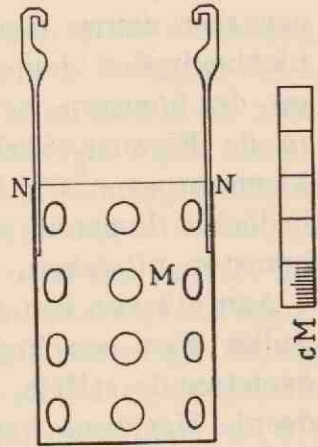
Tenslotte giet men kwik in de capillairen KK en in de ruimte BB en bedekt ook dit met gedestilleerd water,



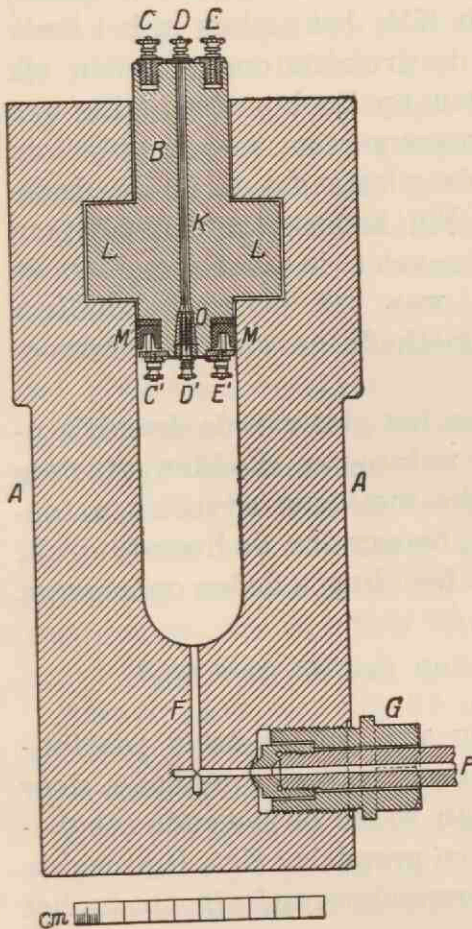
eveneens om directe aanraking van het kwik met de olie te beletten.

Het kwik in BB dient om te voorkomen, dat de glycerine van het slijpstuk zich met olie uit de compressiebom zou kunnen mengen.

Nadat de drukdilatometer op de beschreven wijze gevuld is, plaatst men het apparaat in het ijzeren mandje M (afgebeeld in Fig. 17),



Figuur 17.



Figuur 18.

dat met behulp van de armpjes NN aan de bomstop van de compressiebom wordt gehangen.

In Fig. 18 is deze compressiebom weergegeven. Het is een holle stalen cylinder AA, inwendig 18 cm diep en 4 cm wijd, welke door de capillair F met een hooge-drukinrichting in verbinding staat en afgesloten kan worden met de als bajonetafsluiting werkende bomstop B. De lederen mantel MM is zoodanig aangebracht, dat deze beter afsluit, naarmate de druk van de olie in de compressiebom hooger wordt opgevoerd. In de bomstop bevindt zich



een zeer nauwe capillair DD, door welke 4 geïsoleerde platinadraden loopen, welke 4 klemschroeven, buiten op de bomstop bevestigd (C, D en E zijn zichtbaar in de Figuur), verbinden met 4 koperen stiftjes, (de klemschroeven C', D' en E' in de Figuur waren door bedoelde koperen stiftjes vervangen), welke onder de bomstop uitsteken.

Aan elk van een tweetal naast elkaar staande stiftjes, welke door een koperdraad verbonden waren met het overstaande stiftje, hadden wij een koperdraadje gesoldeerd. Het eene koperdraadje steekt, tijdens de proef, in het kwik van de capillair KM, het andere in het kwik van de capillair KL van de drukdilatometer. Van elk der 4 klemschroeven, buiten op de bomstop, ging een koperdraad naar de meetinstrumenten, met behulp van welke de weerstand van de platinadraad in de drukdilatometer werd bepaald. Wij hadden kunnen volstaan met slechts twee klemschroeven; in verband met de verschillende manipulaties was het evenwel handiger volgens boven beschreven methode de vier klemschroeven te gebruiken.

Teneinde de nawerking van het glas van de drukdilatometer tot een minimum te reduceeren, hielden wij deze vóórdát wij tot de eigenlijke metingen overgingen, gedurende 24 uur op een druk, hooger dan de hoogste druk, welke wij het tin tijdens onze bepalingen deden ondergaan.

*c. De toestellen ter bepaling van de weerstand.*

Bij de weerstandsbepaling van het systeem platina-draad-kwik, maakten wij gebruik van een methode, door W. JAEGER beschreven <sup>1)</sup>, aan welke de bekende schakeling volgens POGGENDORFF ten grondslag ligt. Zij maakte het mogelijk de kleine weerstandsveranderingen in het

<sup>1)</sup> W. JAEGER, Elektrische Messtechnik, Leipzig, 1917 blz. 297.

genoemde systeem, welke bij de enantiotrope omzetting plaatsvonden, nauwkeurig te meten. Die veranderingen konden uit den aard der zaak ook daarom niet groot zijn, wijl het noodzakelijk was een betrekkelijk wijde glazen buis te gebruiken (zooals reeds vermeld, 3 mm), teneinde ten eerste de weerstand van het kwik t.o.v. die van de platinadraad te mogen verwaarloozen en ten tweede het mogelijk te maken druk en temperatuur, terwijl het apparaat zich in de bom bevond, met een behoorlijk bedrag te kunnen varieeren (resp. 200 atmosferen en 10 graden Celsius), zonder dat de kwikmeniscus tengevolge van die druk- (en temperatuur-)verandering boven of beneden de platinadraad komt. Een zeer snelle meting van de weerstand was noodzakelijk, teneinde te voorkomen, dat de weerstand van de Pt-draad door de tijdens de meting doorgeleide stroom zou kunnen verwarmd worden.

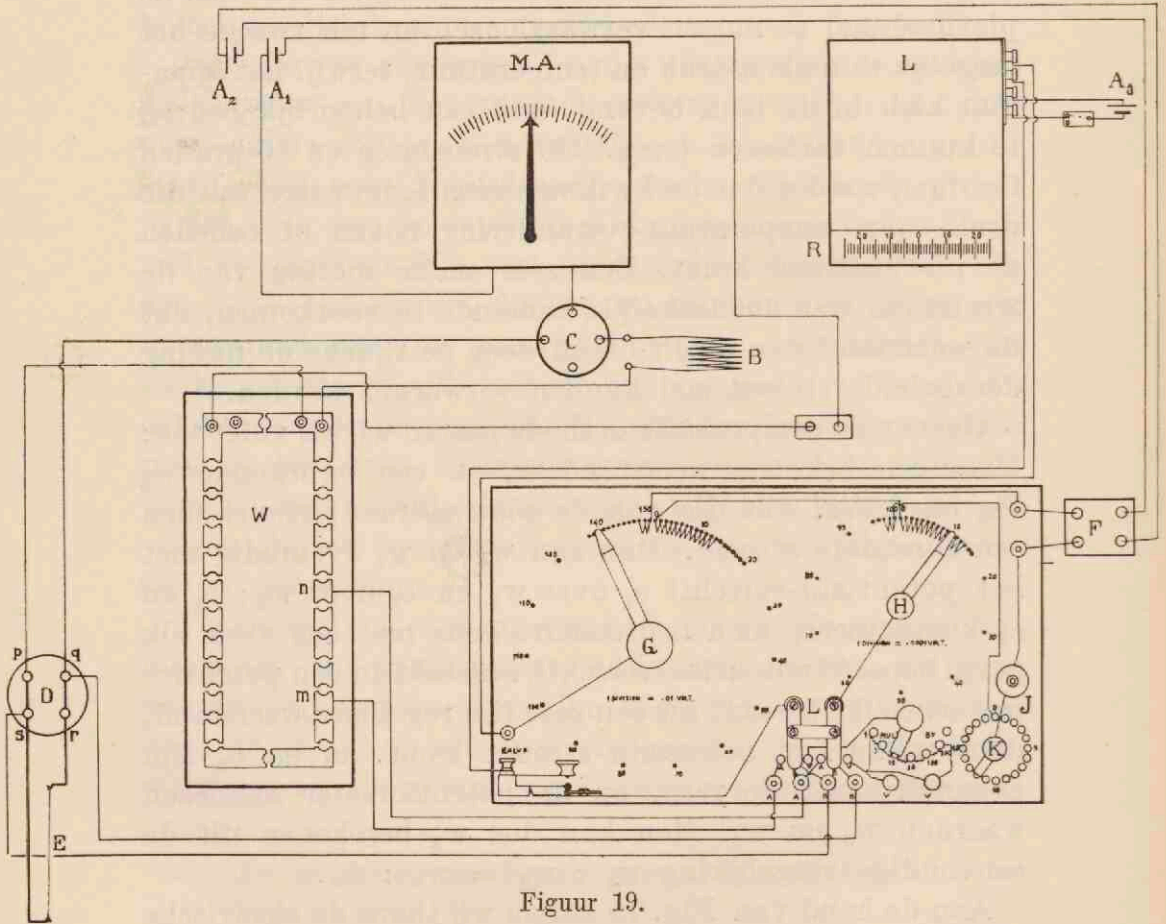
Genoemde compensatiemethode pasten wij als volgt toe: Door een bekende weerstand  $w_1$  en een onbekende  $w_2$  (in ons geval dus die van de platinadraad) stuurt men een constante stroom. Dan zijn  $w_1$  en  $w_2$  evenredig met het potentiaal-verschil  $e_1$  over  $w_1$  en  $e_2$  over  $w_2$ ;  $e_1$  en  $e_2$  kompenseert men achtereenvolgens met een voor elk geval bepaald potentiaalverschil, afgetakt in een potentiometer, welke bestaat uit een zeer fijn regelbare weerstand, door welke een constante stroom loopt.  $e_1$  en  $e_2$  zijn evenredig met de resp. op de potentiometer afgelezen waarden  $w_3$  en  $w_4$ . Men kan dus  $w_2$  berekenen uit de eenvoudige vergelijking  $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$ .

Aan de hand van Fig. 19 zullen wij thans de electriche schakeling van de toestellen bespreken, welke dienden ter bepaling van bovengenoemde weerstand.

Het belangrijkste toestel is de potentiometer (NALDER BROS & Co. London No. 15, 187). Hierin doorloopt de stroom, geleverd door de werkaaccumulator  $A_2$  (na de stroomsluiter F te hebben gepasseerd), eerst 150 gelijke



weerstanden, in een cirkel om G gelegen), daarna 100 eveneens gelijke weerstanden (om H), waarvan de weerstand in totaal gelijk is aan die van één weerstand van eerstgenoemde schaal, vervolgens de weerstanden K en J (welke wij bij onze metingen niet gebruikten) en keert



dan naar  $A_2$  terug. Het is mogelijk met behulp van de  $150 + 100$  weerstanden het potentiaalverschil in de potentiometer met 1 op 15000 te veranderen.

Het potentiaalverschil, afgetakt tusschen de sleepcontacten G en H, kan men door regelen met G en H achter-eenvolgens (met behulp van de omschakelaar L) compen-



seeren door het potentiaalverschil aan de einden van de bekende weerstand  $mn$  (ter waarde van  $2.9 \Omega$ ) of door het potentiaalverschil aan de einden van de buiten het kwik stekende platinadraad E (eigenlijk van het systeem platinadraad-kwik-toevoerdraden). Op het oogenblik, dat compensatie intreedt, slaat de galvanometer L niet meer uit. Deze was een spiegelgalvanometer van LEEDS en NORTHRUP te Philadelphia No. 205265, geplaatst in een notenhouten kistje. Dit heeft in de voorwand een rechthoekige opening, waarin een matglazen plaat, voorzien van een horizontale schaalverdeeling R, waarvan het nulpunt in het midden is geplaatst. Op deze schaalverdeling weerkaatst de spiegel van de galvanometer het beeld van de gloeidraad van een lamp, welke zich eveneens in het kistje bevindt. De accumulator  $A_3$  levert de voor het lampje benodigde stroom.

De verplaatsing van H over één knop van de potentiometer had een verschuiving van de lichtstreep over 7 eenheden van de schaalverdeeling ten gevolge.

De stroom, welke de platinadraad (dus de onbekende weerstand) en de bekende weerstand  $mn$  doorloopt, wordt geleverd door de werkaccumulator  $A_1$ .

Mede is in deze stroomkring opgenomen een weerstand van  $100 \Omega$  in de weerstandsbank W (HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a/M. No. 10192), teneinde een zóó geringe stroomsterkte te verkrijgen, dat een verwarming van de platinadraad gedurende de meting niet kon optreden. De milli-ampèremeter MA wees steeds een stroomsterkte van 20 m.A. aan.

De commutator C maakt het mogelijk de stroom in plaats van door de bomstop D, de koperen stiftjes p en s, de platinadraad E en de koperen stiftjes r en q, te leiden door de manganiendraad B, welke een weerstand van ongeveer  $3 \Omega$  bezat. Dit vond steeds plaats voor de aanvang van de metingen, teneinde de accumulatoren

eenige tijd stroom te doen leveren, waardoor een constante stroomsterkte, een voorwaarde voor de nauwkeurigheid van onze bepalingen, verkregen werd.

Het bleek mogelijk een weerstandsverandering van  $0.001 \Omega$  nog vast te stellen, hetgeen overeenkwam met een omzetting van 4 mgr tin van de eene in de andere modificatie in het door ons beschreven instrument.

#### *d. Resultaten der Metingen.*

Wij voerden de bepalingen omtrent de omzetting grauwtin  $\rightarrow$  wit tin onder druk uit met 2 druk-dilatometers, genummerd Ddm 1 en Ddm 2. Deze verschilden alleen in de afmetingen van het reservoir A (zie Fig. 15), dat bij Ddm 1 bolvormig was en ongeveer 5 gram tin kon bevatten, terwijl Ddm 2 een reservoir had, dat de in Fig. 15 weergegeven grootte bezat en met ongeveer 26 gram tin kon gevuld worden.

Het was onze bedoeling met behulp van Ddm 1 vast te stellen, dat een hoeveelheid van 5 gram tin, mits geactiveerd, voldoende is om een omzetting van grauwtin in wit tin in korte tijd (binnen eenige uren) bij  $13.2^\circ \text{C}$ . en betrekkelijk lage druk (de hoogste druk was 200 atmosferen) te kunnen waarnemen.

Alvorens de drukdilatometer volgens de op blz. 145 beschreven methode te vullen, ontvetten wij dat gedeelte, waarin zich de platinadraad bevond, op de volgende wijze :

1. De capillair werd gevuld met warm geconcentreerd salpeterzuur ;
2. Na ongeveer 10 minuten met water schoon gespoeld ;
3. De capillair werd gevuld met warme alcoholische loog ;
4. Na eenige uren met water schoon gespoeld ;
5. Met verdund salpeterzuur en water nagewasschen ;
6. Gedestilleerd water en vervolgens alcohol doorgezogen ;
7. De capillair werd gedroogd door lucht door te zuigen.



Vervolgens vulden wij beide drukdilatometers alleen met xylol, teneinde een indruk te krijgen van de gevoeligheid van het toestel. De bedoeling was, te bepalen met welke volumeverandering een weerstandsverandering van b.v.  $0.001 \Omega$  overeenkwam. Daartoe brachten wij in de capillair, waarin de platinadraad gespannen was, achtereenvolgens afgewogen hoeveelheden kwik en bepaalden telkens de weerstand van de boven het kwik uitstekende platinadraad, terwijl de drukdilatometer zich in de thermostaat bij  $25.6^\circ \text{C}$ . bevond. Het bleek, dat voor beide instrumenten gemiddeld een duizendste Ohm overeenkwam met een verplaatsing van de kwik-meniscus, veroorzaakt door de omzetting van 3 à 4 mgr tin van de eene in de andere modificatie. Deze waarde zal een weinig anders zijn bij  $13.2^\circ \text{C}$ . en onder drukken, grooter dan één Atmosfeer, de omstandigheden, onder welke het apparaat zich tijdens de metingen bevond. Na deze manipulaties brachten wij Ddm 1 in de compressiebom en bepaalden bij  $13.2^\circ \text{C}$ . en onder verschillende drukken de weerstand van de platinadraad, terwijl de kwikmeniscus tevoren op een geschikte stand was gebracht.

Bij verschillende drukken, die telkens langzaam werden bereikt, bepaalden wij zoowel op- als neergaande, tot 200 atmosferen toe, de bijbehorende weerstand van de platinadraad. Zulks geschiedde teneinde vast te stellen of de weerstandsbepaling bij gegeven temperatuur en druk reproduceerbaar was.

Zooals uit Tabel 37 blijkt, was zulks inderdaad het geval.

Bovendien bepaalden wij de invloed van een temperatuursverandering van  $0.1^\circ \text{C}$ . van de thermostaat, in welke de compressiebom zich bevond, op de stand van de kwikmeniscus, zooals die tot uiting komt in de weerstand van de platinadraad. Deze invloed bleek te zijn voor Ddm 1 :  $0.004 \Omega$  en voor Ddm 2 :  $0.009 \Omega$ .



Tabel 37.

Druk in Atm.	Weerstand in Ohm	
	Ddm 1	Ddm 2
1	0.999	0.780
50	1.160	1.258
100	1.298	1.704
160	1.461	2.228
200	1.566	2.574
160	1.458	2.234
100	1.299	1.706
50	1.157	1.261
1	1.001	0.782

De invloed van een druk-verandering van 1 Atmosfeer bedroeg voor Ddm 1 : 0.003  $\Omega$  en voor Ddm 2 : 0.009  $\Omega$ .

Daar de temperatuur van de thermostaat ongeveer 0.05° C. schommelde en de druk binnen 1 Atmosfeer kon worden constant gehouden, kan men bij cumulatie van de fouten voor Ddm 1 een afwijking van ten hoogste 0.003  $\Omega$  en voor Ddm 2 een afwijking van ten hoogste 0.008  $\Omega$  verwachten. Practisch waren deze fouten nog kleiner, daar de temperatuur van de olie in de compressiebom de schommeling van de temperatuur van de thermostaat slechts traag volgt en dus practisch constant blijft.

Het bleek, dat gedurende eenige uren bij bepaalde druk en 13.2° C. de weerstand van de platinadraad in beide drukdilatometers binnen enkele duizendsten Ohm constant bleef.

Na deze metingen met een xylol-vulling, vulden wij de reservoirs der drukdilatometers elk met wit tin, dat 26  $\times$  aan de lucht was omgezet (zie blz. 50). Deze hoe-

veelheid bedroeg 5.0585 gram voor Ddm 1 en 26.3125 gram voor Ddm 2.

Het tin, dat thans in Ddm 1 werd onderzocht, had de volgende bewerkingen ondergaan :

1. Omzetting van wit tin in grauw tin (27e omzetting) bij  $-50^{\circ}$  C. (buiten de bom);
2. Meting van de omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^{\circ}$  C. en 1 Atmosfeer (buiten de bom in een thermostaat). In 4 uur kon een omzetting niet worden vastgesteld. Daarna hielden wij het tin gedurende 5 minuten op  $50^{\circ}$  C. Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin : 28e omzetting (buiten de bom);
3. Omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C. (29e omzetting, buiten de bom);
4. Meting van de omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^{\circ}$  C. en 1 Atmosfeer (30e omzetting, buiten de bom). Na 3 minuten trad omzetting reeds in. De M.S. (zie blz. 14) kwam overeen met een verplaatsing van 3.6 mm per minuut in een capillair van 1 mm doorsnede;

Een scherpe scheidingslijn tusschen grauw en wit tin kon worden waargenomen.

5. Omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C. (31e omzetting, buiten de bom).

Met dit aldus verkregen grauwe tin bepaalden wij de gang van de omzetting in wit tin onder verschillende drukken bij  $13.2^{\circ}$  C. De resultaten zijn in Tabel 38 vereenigd.

Wij kunnen nog opmerken, dat de omzetting van grauw in wit tin bij  $13.2^{\circ}$  C. en 200 atmosferen spontaan intrad.

In totaal zette zich gedurende deze metingen 25 % van het grauwe tin om.

Ook in dit geval trad de meer besproken scheidingslijn op.

Daar met Ddm 1 bij 50 atmosferen een omzetting in

Tabel 38.

Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij verschillende drukken bij 13.2° C.

Druk in Atm.	Duur van de meting in uren	Waargenomen weerstandsverandering in Ohm
200	3 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	0.196
160	3 <sup>2</sup> / <sub>3</sub>	0.048
140	6 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	0.031
100	6	0.009
50	5	—

5 uren niet kon worden geconstateerd, herhaalden wij deze meting met Ddm 2, welke, zooals reeds medegedeeld, een vijf maal zoo groote hoeveelheid tin (zie blz. 155) bevatte.

De thermische behandeling van het tin in Ddm 2 vóór de eigenlijke metingen onder druk was de volgende :

1. Omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C.  
(27e omzetting);
2. Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $+50^{\circ}$  C.  
(28e omzetting);
3. Omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C.  
(29e omzetting);
4. Omzetting grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $25.6^{\circ}$  C.  
(30e omzetting);
5. Omzetting wit tin  $\longrightarrow$  grauw tin bij  $-50^{\circ}$  C.  
(31e omzetting);
6. Bereiding van een mengsel van 25 % wit tin en 75 % grauw tin door het grauwe tin voor 25 % in het witte te doen omzetten.



Met dit geactiveerde tin bepaalden wij de omzetting van grauw tin in wit bij 50 en 25 atmosferen en bij 13.2° C.

De resultaten van deze metingen zijn in Tabel 39 verenigd.

Tabel 39.

Omzetting grauw tin → wit tin bij verschillende drukken bij 13.2° C.

Druk in Atm.	Duur van de meting in uren	Waargenomen weerstandsverandering in Ohm
50	6 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	0.029
25	7	0.005

Wij kunnen uit bovenstaande metingen besluiten, dat de door BRIDGMAN gevonden vertragingverschijnselen hier niet optreden, dat, in tegendeel, de omzetting glad verloopt, zoodat het mogelijk blijkt volgens de beschreven methode de invloed van de druk op de overgangstemperatuur te bepalen. Wij stellen ons voor een dergelijk onderzoek binnenkort uit te voeren.

## SAMENVATTING.

---

Het boven beschreven onderzoek omtrent de snelheid van de polymorfe omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin heeft geleerd, dat deze afhankelijk is van de navolgende factoren:

1. Het herhaaldelijk omzetten van het metaal van de eene in de andere modificatie (blz. 81);
2. Het milieu, waarin de omzetting plaats heeft, in ons onderzoek lucht of xylol (blz. 83);
3. De voorafgaande thermische behandeling van het tinpreparaat (blz. 82);
4. De voorafgaande mechanische behandeling van het tinpreparaat (blz. 105);
5. Het al of niet schudden van het metaalpoeder tijdens de overgang (blz. 83).

Het mocht ons gelukken een methode te vinden, welke in staat stelt een actief tinpreparaat te bereiden, dat vele duizende malen actiever is, dan die, welke tot dusverre konden worden verkregen (blz. 50). Met een dergelijk geactiveerd tin hebben wij bepaald:

1. De omzettingssnelheid van grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin bij verschillende temperaturen:  $9.40^{\circ}$  -  $10.40^{\circ}$  -  $11.40^{\circ}$  -  $15^{\circ}$  -  $16^{\circ}$  -  $16.50^{\circ}$  -  $17.0^{\circ}$  -  $17.50^{\circ}$  -  $18.0^{\circ}$  en  $19.0^{\circ}$  C. (Hoofdstuk III);
2. De overgangstemperatuur van tin. Deze stelden wij vast op  $13.2^{\circ}$  C.  $\pm 0.1^{\circ}$  (Hoofdstuk IX);
3. De omzetting van grauw tin  $\longrightarrow$  wit tin bij  $13.2^{\circ}$  C. bij verschillende drukken: 25, 50, 100, 140, 160 en 200 atmosferen (Hoofdstuk X).

De door ons gevonden feiten geven een verklaring van de vertragingverschijnselen, welke in vroegere onderzoeken de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin steeds in meer of mindere mate vergezelden (Hoofdstuk VII).

Mede was het mogelijk vast te stellen, dat de „region of indifference” („lag”) bij polymorfe omzetting onder druk, welke BRIDGMAN bij zijn metingen heeft opgemerkt, moet worden toegeschreven aan de door hem gevolgde bereiding der onderzochte stoffen. Deze „region of indifference” is dus niet een essentieel verschijnsel (Hoofdstuk VIII).

Tenslotte hebben wij getracht een mogelijke verklaring van de door ons gevonden verschijnsels bij de omzetting grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin op te stellen, welke berust op een door van ARKEL en KOETS gevonden samenhang tusschen deformatie en snelheid van omzetting van enantiotrope metalen (Hoofdstuk IV).

---





# STELLINGEN

---

## I.

De verklaring, welke J. A. HEDVALL en zijn medewerkers geven voor het optreden van een maximum in de reactie-snelheid van rhombische zwavel in de nabijheid van de overgangstemperatuur, is onjuist.

J. A. HEDVALL, A. FLOBERG en PAL. G. PALSSON,  
Z. physik. Chem. (A) **169**, 75 (1934).

## II.

De conclusie van A. SCHULZE, dat Aluminium niet enantiotroop is, berust op zwakke gronden.

Metallwirtschaft **12**, 667 (1934).

Metallwirtschaft **12**, 669 (1934).

## III.

Het optreden van een "region of indifference" bij polymorfe omzettingen (BRIDGMAN) is afhankelijk van de voorgeschiedenis van het metaal.

## IV.

De opvatting van CH. OCKRENT, dat een monomoleculaire waterlaag verantwoordelijk is voor het kolloïd-chemisch gedrag van actieve kool, is aan bedenkingen onderhevig.

J. Chem. Soc. **137**, 291 (1934).





## V.

De meening van H. SCHEIBLER, dat zich uit koolmonoxyde en natrium-aethylaat o. a. Natriumoxy-aethoxy-methyleen vormt, is onjuist.

Ber. **67**, 313 (1934).

Ber. **67**, 1436 (1934).

## VI.

De ringspanning in bi-cyclische verbindingen is niet van invloed op hun moleculaire vriespuntsdaling.

J. PIRSCH, Ber. **67**, 1303 (1934).

## VII.

Ten onrechte treft men in verscheiden kristallografische publicaties opgaven van assenverhoudingen aan met meer decimalen dan overeenkomt met de nauwkeurigheid der metingen.

Het ware gewenscht steeds ook een middelbare fout der opgegeven assenverhoudingen te vermelden.

---













