



Polymorphie van ijs bij 1 atmosfeer druk : IJs IV

<https://hdl.handle.net/1874/322564>

1492. 192, 1936

**POLYMORPHIE VAN IJS
BIJ 1 ATMOSFEER DRUK**

IJS IV

C. J. G. VAN DER HORST

**BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.**

POLYMORPHIE VAN IJS
BIJ 1 ATMOSFEER DRUK

PROEFSCHRIFT

POLYMORPHIE VAN IJS
BIJ 1 ATMOSFEER DRUK

IJS IV

Diss Utrecht 1936

POLYMORPHIE VAN IJS BIJ 1 ATMOSFEER DRUK

IJS IV

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. C. W. VOLLGRAFF, 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 9 MAART 1936
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

CATHARINA JEANTINE GÉRARDINE VAN DER HORST
GEBOREN TE PUTTEN

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN - UTRECHT - AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN DE NAGEDACHTENIS VAN MIJN VADER
AAN MIJN MOEDER

Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, Van het vele, waarvoor ik U zoo erkentelijk ben, wil ik eerst noemen het groote vertrouwen, dat U steeds in mij hebt gesteld. Wanneer ik de hoop met dit onderzoek een goed resultaat te bereiken, opgaf, wist U mij steeds met nieuwe moed te bezielen. Ook ben ik U zeer dankbaar voor de groote vrijheid, mij gelaten, waardoor ik de structuurberekening heb kunnen uitvoeren.

Uw voortdurende belangstelling in mijn werk en Uw medeleven met mijn persoonlijke omstandigheden zal ik nooit vergeten.

Ook U, Hooggeleerde KRUYT, ben ik veel dank verschuldigd. Op Uw colleges heb ik het eerst het fasen-diagram van ijs leeren kennen. Weinig vermoedde ik toen, dat ik enkele jaren later in staat zou zijn aan de reeds bekende ijsmodificaties het ontbrekende IJs IV toe te voegen.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Hooggeleerde KÖGL, Voor hetgeen ik door U van de organische chemie heb geleerd, betuig ik U beiden mijn welgemeende dank.

Hooggeleerde RUTTEN, Hooggeleerde SCHMUTZER, U ben ik zeer verplicht voor Uw onderricht in de kristallografie. Bij het hier beschreven onderzoek heb ik ondervonden van hoe groot belang deze wetenschap voor de chemie kan wezen.

U, Zeergeleerde MOESVELD, ben ik dankbaar voor de hulp mij verleend. Dat U, ondanks Uw onvermoeide pogingen ijs te bestrijden, mij raad gegeven heeft bij het produceeren van nieuw ijs, heb ik op hooge prijs gesteld.

Zeergeleerde KOLKMEIJER, reeds tijdens het practicum hebt U mijn belangstelling voor röntgenonderzoek doen toe-

VIII

nemen. Zonder de met Uw hulp opgewekte röntgenstralen zou ik geen inzicht in de structuur van het regulaire ijs verkregen hebben. Dat U steeds Uw tijd en kennis voor mij beschikbaar stelde, kortom, zooals U zelf zei, dat U alles voor ons over had, heb ik ten zeerste gewaardeerd.

Aan het personeel van het VAN 'T HOFF-Laboratorium betuig ik mijn dank voor de verleende hulp.

INHOUD.

	blz.
INLEIDING	1

HOOFDSTUK I.

DE POLYMORPHIE VAN IJS BIJ NORMALE DRUK.

A. Algemeene opmerkingen	3
B. Dichtheidsbepalingen.	3
C. De kristalstructuur van ijs	5
D. De kristallografie van ijs	7
I. Onderzoek van G. TAMMANN.....	8
II. Onderzoekingen van BARENDRECHT en van WALLERANT	9

HOOFDSTUK II.

DILATOMETRISCH ONDERZOEK.

A. Algemeene opmerkingen	13
B. Meting van de volumeverandering bij ver- schillende temperaturen	13
C. Opneming van röntgenfoto's	16
D. Bepaling der afhankelijkheid van de uitzetting van de hoeveelheid water.....	18
E. Onderzoek naar de werking der toluol.....	19
F. Onderzoek naar de invloed van verschillende toegevoegde stoffen	20
G. Meting der temperatuur in de ijsmassa.....	22
H. Bepaling van de invloed van spanning op de volumeverandering	24
I. IJs, ontstaan uit waterdamp	26
J. Samenvatting der resultaten.....	27

X

HOOFDSTUK III.

BEREIDING VAN REGULAIR IJS.	blz.
A. Algemeene opmerkingen	28
B. Het bereiden van regulaire kristallen.....	28
C. Opneming van röntgenfoto's der regulaire kristallen	33
D. Bepaling van het acetongehalte van de regulaire kristallen	37
E. Bepaling van het pyridinegehalte van de regulaire kristallen	44
F. Resultaten van het onderzoek.....	44

HOOFDSTUK IV.

BESPREKING DER STRUCTUUR VAN REGULAIR IJS.

A. Bepaling van de grootte der elementaire cel	47
B. Bepaling van de dichtheid van regulair ijs volgens ANDREAE	49
C. Bepaling van de dichtheid van regulair ijs volgens de zweefmethode.....	51
D. Berekening van het aantal moleculen per cel	53
E. Berekening van de structuur	54
F. Bespreking van het model	60

HOOFDSTUK V.

VERKLARING VAN DE VOLUMEVERANDERING.....	64
--	----

HOOFDSTUK VI.

HET VOORKOMEN VAN REGULAIR IJS IN DE NATUUR..	68
SAMENVATTING.....	70

INLEIDING.

Reeds sinds eeuwen heeft men met bewondering de sneeuwkrystallen in de natuur gadeslagen, die dikwijls zoo buitengewoon fijn en symmetrisch gevormd zijn. Hoezeer zij ook in later tijd de aandacht zijn blijven trekken, blijkt o.m. uit de uitgebreide verzameling afbeeldingen daarvan in de „Denkschriften der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Dresden”, aldaar bijeengebracht in 1845 en 1846 door J. F. A. FRANKE, Hofkuchenmeister a. D.

Terwijl in de aanvang de onderzoekers zich meer uitsluitend met de morphologie van het verschijnsel bezighielden, is in later jaren, sinds de Phasenleer zich ging ontplooiën, de vraag op de voorgrond getreden: Kan ijs in verschillende modificaties voorkomen en zoo ja, welke zijn de omstandigheden van temperatuur en druk, waaronder de verschillende vormen optreden. Dat nauwkeurige beantwoording dezer vraag voor het oplossen van tal van problemen — men denke slechts aan het bevrozen onzer rivieren en meren, de vorming der gletschers — van het allergrootste belang is, behoeft hier niet nader te worden betoogd.

Het is algemeen bekend, dat natuurlijk ijs in het hexagonale stelsel kristalliseert. In het laboratorium heeft men behalve dit hexagonale ijs vier andere ijssoorten verkregen door regeling van temperatuur en druk. In 1909 bewees TAMMANN n.l. het bestaan van twee nieuwe ijsmodificaties, die hij IJs II en IJs III noemde en drie jaar later kon BRIDGMAN door de druk nog hooger op te voeren, aantoonen, dat deze vormen, afhankelijk van druk en temperatuur, kunnen overgaan in twee, toenmaals onbe-

kende, modificaties, die hij met de namen IJs V en IJs VI bestempelde.

De naam IJs IV reserveerde hij, omdat in verschillende onderzoeken, o.a. die van TAMMANN, aanwijzingen gevonden waren voor het optreden van een andere ijsmodificatie bij 1 atm. druk naast IJs I.

In de natuur heeft men reeds in 1748 ijskristallen waargenomen, welker symmetrie niet overeenkwam met die van het hexagonale stelsel. Andere onderzoekers hebben eveneens afwijkende vormen geconstateerd, b.v. rechthoekige parallelepipeda in hagel, maar men heeft niet kunnen vaststellen of deze inderdaad verschilden van normale ijskristallen.

Bij een onderzoek over alcoholhydraten kon H. P. BARENDRECHT in 1896 uit een geconcentreerd alcohol-watermengsel regulaire kristallen doen ontstaan, die volgens hem geen kristallen van alcoholhydraten, maar van ijs waren.

WALLERANT, dit onderzoek van BARENDRECHT niet kennde, constateerde in 1908 eveneens het optreden van regulaire kristallen bij afkoeling van alcohol-watermengsels.

Twee jaren later deed TAMMANN water onder toluol bevriezen en uit onderzoeken met dit ijs besloot hij, dat in dit geval een andere ijsmodificatie was ontstaan, waaraan hij de naam IJs IV gaf.

Ook bij het bepalen van de dichtheid van ijs kwam men tot de conclusie, dat uit water bij 1 atm. druk naar gelang der omstandigheden, ijs kon ontstaan, dat een dichtheid bezat, afwijkende van de normale.

In het hier volgend onderzoek hebben wij ons ten doel gesteld te bewijzen, dat uit water onder bepaalde omstandigheden bij 1 atm. druk inderdaad een regulaire ijsmodificatie kan ontstaan, terwijl nader is onderzocht of bepaalde verschijnsels, in de literatuur beschreven, door het optreden dier modificatie kunnen worden verklaard.

HOOFDSTUK I.

DE POLYMORPHIE VAN IJS BIJ NORMALE DRUK.

A. *Algemeene opmerkingen.*

In het volgende overzicht bespreken wij slechts die studies over ijs, welke in verband staan met zijn polymorphie bij 1 atmosfeer druk. Daarbij zullen wij achtereenvolgens de onderzoekingen over de dichtheid van ijs, die over zijn kristalvormen en tenslotte die over de kristallografie van ijs de revue doen passeeren. Voor verschillende andere gegevens verwijzen wij naar „Ice Engineering” van H. T. BARNES ¹⁾ en „Historja Naturalna Lodu” van A. B. DOBROWOLSKI ²⁾.

B. *Dichtheidsbepalingen.*

Terwijl de bepalingen op dit gebied vóór 1845 uitgevoerd, nog slechts historische waarde bezitten, zijn die van later tijd van meer beteekenis. BRUNNER ³⁾ bepaalde in dat jaar de dichtheid door een zekere hoeveelheid ijs in lucht en in petroleum te wegen. Aangezien het hem niet gelukte materiaal te bereiden, dat geheel lucht vrij was, heeft hij een stuk doorzichtig rivierijs onderzocht. Voor de dichtheid daarvan vond hij de waarde 0.9180.

Eenige jaren later bepaalden PLÜCKER en GEISLER ⁴⁾ deze constante met behulp van een dilatometer, waarin zij water onder kwik deden bevriezen; de dichtheid bleek 0.9157 te bedragen.

¹⁾ Ice Engineering. Montreal (1928).

²⁾ Historja Naturalna Lodu, Warszawa (1923).

³⁾ Pogg. Ann. **140**, 113 (1845).

⁴⁾ Pogg. Ann. **86**, 265 (1852).

BUNSEN ¹⁾ deed eveneens water in een dilatometer onder kwik bevroren en vond voor de dichtheid 0.91674.

NICHOLS ²⁾ bepaalde volgens verschillende methoden de dichtheid van kunstmatig, zoomede die van natuurlijk ijs. Volgens hem bedroeg de dichtheid van het eerstgenoemde ijs 0.9160, van natuurlijk ijs, dat gedurende een jaar bewaard was, 0.9163, van natuurlijk ijs, kort na zijn ontstaan, 0.91792, van ijskegels 0.91795.

VINCENT ³⁾ herhaalde deze proeven en bevestigde, dat water kon kristalliseeren in een vorm met een dichtheid grooter, dan meestal het geval was. Hij vond voor de dichtheid van kunstmatig bereid ijs de waarde 0.9160.

In 1906 bepaalde LEDUC ⁴⁾ opnieuw de dichtheid, terwijl hij bijzondere aandacht schonk aan het verwijderen der lucht uit zijn materiaal. Uit zijn proeven blijkt, dat het zeer moeilijk is ijs geheel luchtvrij te doen ontstaan en dat door het verwaarloozen der ingesloten lucht waarschijnlijk vroeger veel fouten in het bepalen van de dichtheid begaan zijn. Zijn metingen leverden hem de waarde 0.9176.

Wij kunnen heden natuurlijk niet controleeren of inderdaad aan ingesloten lucht de verschillen tusschen de gevonden waarden voor de dichtheid te wijten zijn, maar het is zeer opvallend, dat verschillende onderzoekers voor de dichtheid van natuurlijk ijs een grootere waarde vonden dan voor die van het kunstmatig bereide.

In Hoofdstuk V zal blijken, dat uit rivierwater ijs kan ontstaan, dat in de aanvang een grootere dichtheid heeft dan na eenige tijd, wanneer de temperatuur in de nabijheid van het nulpunt is geweest. Dit bewijst, dat ijs inderdaad een verschillende dichtheid kan bezitten.

¹⁾ Pogg. Ann. **141**, 1 (1870).

²⁾ Phys. Rev. **8**, 21 (1899).

³⁾ Trans. Roy. Soc. London A **197**, 463 (1901).

⁴⁾ Compt. rend. **142**, 149 (1906).

C. *De kristalstructuur van ijs.*

Reeds zeer vroeg wist men, dat IJs I-kristallen tot het hexagonale stelsel behooren. Men was het er echter niet over eens in welke klasse van dit stelsel men het moest plaatsen.

Het eerste röntgenografisch onderzoek over ijs dateert van 1917, toen RINNE ¹⁾ LAUE-opnemingen van ijs gemaakt heeft.

Ook GROSS ²⁾, St. JOHN ³⁾, DENNISON ⁴⁾ en Sir WILLIAM BRAGG ⁵⁾ hebben zich met dit probleem beziggehouden.

In 1929 nam W. H. BARNES ⁶⁾ zoowel LAUE- als poederfoto's op, de laatste bij verschillende temperaturen, n.l. bij -9° , -13° , -78° en bij -183° C. Daar deze foto's identiek bleken te zijn, besloot hij, dat de structuur van IJs I niet verandert tusschen 0° en -183° C.

De door hem bepaalde structuur komt ongeveer overeen met die, door DENNISON en door Sir WILLIAM BRAGG aangenomen, maar zijn metingen verschillen van die der andere onderzoekers. Waarschijnlijk zijn veel gegevens van deze laatsten niet betrouwbaar. W. H. BARNES kon alleen de plaatsen van de zuurstof berekenen. De ruimtegroep was volgens hem D_{6h}^4-C6/mmc met 4 moleculen in de elementaire cel. Elk zuurstofatoom (of ion) is omgeven door 4 andere. Hij plaatst vervolgens elk waterstofion symmetrisch tusschen 2 zuurstofionen, en veronderstelt dus, dat ijs een ionenrooster bezit.

KINSEY en SPONSLER ⁷⁾ plaatsen de waterstof op een andere wijze dan W. H. BARNES, omdat, wanneer stoffen een dergelijk rooster bezitten, als BARNES aangeeft, men

¹⁾ Ber. Verh. Ges. Wiss. Math. Phys. **69**, 57 (1917).

²⁾ Centr. Min. Geol. 201 (1919).

³⁾ Proc. Nat. Acad. Sci. **4**, 193 (1918).

⁴⁾ Phys. Rev. **17**, 20 (1921).

⁵⁾ Proc. Phys. Soc. London **34**, 98 (1922).

⁶⁾ Proc. Roy. Soc. London A **125**, 670 (1929).

⁷⁾ Proc. Phys. Soc. London **45**, 768 (1933).

verwachten moet, dat deze goed geleidend zijn; ijs heeft echter een zeer gering electrisch geleidingsvermogen. KINSEY en SPONSLER vinden een „Schichten”-rooster meer waarschijnlijk, dus een rooster, waarbij sterke polarisatie kan optreden. Zij verkrijgen een aaneenschakeling van dipolen van $\text{H}_3\text{O}_2^- \text{H}^+$.

Verder wijzen BERNAL en FOWLER ¹⁾ er op, dat in röntgenfoto's van water en ijs de plaatsen van maximum intensiteit overeenkomen. Dit leidt tot de onderstelling, dat in water de moleculen of atomen zich trachten te plaatsen als in ijs.

Volgens BERNAL en FOWLER komt IJs I in structuur overeen met tridymiet, en water zou tot 4° C. eveneens veel daarop gelijken. Van 4°—200° C. gelijkt de structuur van water op die van kwarts en van 200—340° C. op die van ammonia. Deze vormen gaan langzaam in elkaar over.

Op grond van de overeenkomst met tridymiet nemen BERNAL en FOWLER aan, dat 4 moleculen om een vijfde geplaatst zijn als een vervormde tetraëder.

De eenvoudigste ruimtgroep, die een dergelijke schikking mogelijk maakt, is C_{60}^3 —C 6 cm. De elementaire cel bevat dan 12 moleculen.

Deze structuur is, in tegenstelling met die, welke BARNES aanneemt, polair en moleculair. Uit het onderzoek van ADAMS ²⁾, die de verdamping van ijskristallen in een warme atmosfeer waarneemt, blijkt, dat de c-as inderdaad polair is.

Stelt men zich op het standpunt van BERNAL en FOWLER dan zou men kunnen verwachten, dat eventueel regulair ijs in structuur overeen zou komen met die van cristobaliet, daar dit een regulaire modificatie is van SiO_2 . Men kan H_2O echter ook opvatten als behoorende tot de reeks Li_2O , Cu_2O , Ag_2O , die alle regulair kristalliseeren.

¹⁾ J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London A **128**, 588 (1930).

Op grond daarvan vermoedt PRENDEL ¹⁾ reeds in 1893, dat er een regulaire modificatie van ijs bestaat.

D. De kristallografie van IJs.

Ongetwijfeld staat vast, dat natuurlijk ijs bij 1 atm. druk meestal in het hexagonale stelsel kristalliseert.

In 1861 publiceerde A. E. NORDENSKJÖLD ²⁾ een onderzoek over sneeuw kristallen, waarin wij o.m. het volgende lezen:

„Bei einer Temperatur der äusseren Luft von -8° bis -12° C. hatten sich Fensterscheiben eines $+4^{\circ}$ warmen Hausflurs bedeckt mit einer dicken Lage von Reif (nicht Eis), bestehend aus lauter kleinen, rechtwinkligen, meist wie die gewöhnlichen Kochsalzhexaëder hohlen Parallelepipedem. Diese konnten unmöglich dem hexagonalen System angehören”.

De kristallen behoorden volgens hem ook niet tot het regulaire stelsel, want de doorgaande lichtstralen, die een hoek met de lengteas maakten, werden gepolariseerd.

DOBROWOLSKI ³⁾ beschouwt deze contrôle op een enkel parallelepipedum van ijs, dat uitgehold en gegroefd was, niet als afdoende. Bovendien vermeldt NORDENSKJÖLD, dat er zich naast de hexaëders zeszijdige prisma's bevonden en deze kunnen de proef ook nog verstoord hebben.

DOBROWOLSKI heeft ook tusschen hagelkorrels onder het microscoop duidelijk hexaëders waargenomen, soms langgerekt, soms afgeplat, maar ze waren volmaakt rechthoekig.

Daar hij toentertijd niet over een polarisatiemicroscoop beschikte, kon hij niet vaststellen of deze kristallen werkelijk regulair waren.

¹⁾ N. Jahrbuch für Mineralogie 24 (1893).

²⁾ Pogg. Ann. 114, 612 (1861).

³⁾ Arkiv. Kemi, Mineral. Geol. 6, Nr. 7, 1 (1916).

Afgezien van verschillende dergelijke waarnemingen, zijn voor ons van belang de studie van TAMMANN over IJs IV en de onderzoeken van H. P. BARENDRECHT en die van WALLERANT over het eventueel bestaan van regulair ijs.

I. Onderzoek van G. TAMMANN.

In een van zijn eerste onderzoeken over ijs meende TAMMANN ¹⁾ een ijsmodificatie ontdekt te hebben, welke bij 1 atm. druk metastabiel is. Hij bracht 3 g water in een dilatometer en vulde deze verder aan met toluol. Daarna koelde hij het water af in een koudmakend mengsel van ijs en zout. Tusschen -5° en -7° C. trad meestal kristallisatie in, waarbij de vloeistof in de dilatometer steeg. Om zeker te zijn, dat het water geheel bevroren was, koelde hij de dilatometer gedurende een half uur tot -15° C. Vervolgens deed hij de temperatuur langzaam stijgen tot het smeltpunt, waarbij hij, naar gelang van de wijze van afkoeling vóór het bevriezen, verschillende verschijnsels waarnam. Was het water onmiddellijk tot -15° C. afgekoeld geweest, dan stelde hij een regelmatig toenemen van het volume bij temperatuurstijging vast, totdat het volume snel verminderde, doordien het ijs ging smelten.

Was het water daarentegen sterk onderkoeld geweest vóór het bevriezen, dan kon hij even voor het smelten een uitzetting constateeren, die hij aan omzetting van een metastabiele vorm in IJs I meende te moeten toeschrijven. Deze uitzetting bedroeg 0.0026 cc. per gram water. In drie van vier gevallen kon TAMMANN dit ijs, waaraan hij de naam IJs IV gaf, verwezenlijken. Hij nam aan, dat er uitsluitend zuiver IJs IV ontstaan was en dat dit dus een dichtheid heeft, die iets grooter is dan die van IJs I.

¹⁾ Z. physik. Chem. **72**, 609 (1910).

Bij een proef met 3 g water trad de uitzetting reeds op bij -1.7°C ., bij het gebruik van 1 g water eerst bij -0.25°C .

BRIDGMAN ¹⁾ vindt het bewijs van TAMMANN voor het bestaan van deze modificatie zwak, daar er, naar hij meent, bij het bevriezen bij -7°C . inwendig spanningen kunnen zijn ontstaan, die een kleine volumevermindering kunnen veroorzaken. Door de temperatuurstijging wordt de spanning opgeheven, daar volgens BRIDGMAN ijs in de nabijheid van het smeltpunt week wordt.

Niettegenstaande TAMMANN in zijn werk „Aggregatzustände” (2te Aufl. Leipzig 1923) het p-t-diagram van ijs uitvoerig behandelt, laat hij zijn IJs IV geheel onvermeld en weerlegt BRIDGMAN's bezwaren niet. Hieruit meenen wij te mogen besluiten, dat hij zelf aan zijn vroegere mededeeling niet veel waarde hecht. BRIDGMAN heeft echter, in afwachting van nieuwe onderzoekingen, de volgende door hem gevonden ijsmodificaties IJs V en IJs VI genoemd, daar er verschillende aanwijzingen waren (zie het onderzoek van VINCENT en NICHOLS, blz. 4), dat er toch een metastabiele ijsmodificatie bij 1 atm. druk kan optreden.

II. *Onderzoekingen van BARENDRECHT en van WALLERANT.*

Bij een studie over het bestaan van hydraten van aethylalcohol, koelde H. P. BARENDRECHT ²⁾ alcohol-watermengsels van verschillende samenstelling af. Het bleek niet mogelijk het ontstane ijs van moederloog te bevrijden. De kristal massa, ontstaan in een mengsel van 8 % alcohol, bevatte nog 3.6 % daarvan.

¹⁾ Proc. Am. Acad. Arts Sci. **47**, 441 (1912).

Z. anorg. allgem. Chem. **77**, 377 (1912).

²⁾ Dissertatie Amsterdam, 1896.

Z. anorg. allgem. Chem. **11**, 454 (1896).

Z. physik. Chem. **20**, 234 (1896).

Ditzelfde verschijnsel trad op bij meer geconcentreerde oplossingen. Kristallen, verkregen uit een mengsel van 55 % alcohol, bevatten nog 37 %. Toch waren het volgens BARENDRECHT ijskristallen, daar een hydraat $C_2H_5OH.3H_2O$ 46 % alcohol moest bevatten.

Tevens merkte hij op, dat er in aethylalcohol-watermengsels van ongeveer 50 % af naast de hexagonale ijskristallen kuben ontstonden. Zij traden echter niet altijd op. Rustige afkoeling bevorderde hun vorming. Met behulp van het polarisatiemicroscop constateerde hij, dat die kuben regulair waren.

Teneinde vast te stellen of deze kuben een alcoholhydraat of een modificatie van ijs waren, zou hij deze kristallen hebben moeten isoleeren. Daar dit door de taaiheid der moederloog niet mogelijk was en er bovendien hexagonale ijskristallen eveneens aanwezig waren, sloeg BARENDRECHT de volgende weg in: Hij koelde zooveel mogelijk alle oplossingen van water in vloeistoffen, die zelf bij de gebruikte lage temperaturen niet vast werden, af, om de daarbij gevormde kristallen te vergelijken. Als vloeistoffen gebruikte hij: methylalcohol, aethylalcohol, propylalcohol, isopropylalcohol, butylalcohol, allylalcohol, aether, glycerine, aethyleenglycol, melkzuur en waterstofsperoxyd.

In mengsels van water en aethyl-, resp. propyl-, isopropyl- en allylalcohol, kon hij regulaire kristallen naast hexagonale waarnemen en in aceetaldehyd-watermengsels uitsluitend regulaire. In de andere genoemde vloeistoffen ontstonden alleen dubbelbrekende kristallen.

Voor de vorming van regulaire kristallen bleek aanwezigheid van een hoog percentage van de organische vloeistof noodzakelijk, n.l. 80 à 90 %.

Daar in aceetaldehyd-watermengsels uitsluitend regulaire kristallen ontstonden, heeft BARENDRECHT deze getracht te isoleeren en te onderzoeken. Het beste resultaat

was, dat uit een mengsel met ongeveer 61 % aldehyd een kristalmassa werd afgescheiden, die nog 35 % aldehyd bleek te bevatten.

BARENDRECHT heeft nog enkele andere vloeistoffen onderzocht, o.a. aceton, maar deze hebben geen resultaat geleverd. Hij concludeert uit de genoemde proeven, dat de regulaire kristallen uit ijs bestaan en wel op grond van de volgende overwegingen:

- 1e. Wegens de overeenstemming in bouw van de kristallen in mengsels van water met elk der genoemde alcoholen ontstaan en de eveneens sterk vertakte regulaire kristallen in aceetaldehyd-watmengsels.
- 2e. Dat de afgezonderde regulaire kristallen nog 35 % aldehyd bevatten, komt overeen met het alcoholgehalte van 37 % van hexagonale kristallen, gevormd in een 55 % alcohol-watmengsel. Daar zoowel de regulaire als de hexagonale kristallen sterk vertakt zijn, kunnen ze dus beide veel moederloog vasthouden.
- 3e. Slechts weinig organische stoffen kristalliseeren regelmatig en het is dus onwaarschijnlijk, dat er hier 5 regulaire organische hydraten ontstaan zouden zijn.

Dit alles is natuurlijk juist, maar toch is men na dit onderzoek niet overtuigd, dat die regulaire kristallen geen hydraten kunnen zijn en het door BARENDRECHT gegeven bewijs is dus niet afdoende.

Onbekend met het zooeven vermelde onderzoek, heeft WALLERANT ¹⁾ onder het microscop alcohol-watmengsels doen bevriezen. Hij nam eveneens waar, dat, wanneer het percentage alcohol tenminste 45 % bedroeg, er naast de hexagonale, regulaire kristallen ontstonden, die niet stabiel waren. Wanneer het alcoholgehalte grooter werd, bleven de regulaire kristallen bestaan. Hetzelfde ver-

¹⁾ Bull. Soc. Franc. Minéral. **31**, 217 (1908).

schijnsel heeft hij geconstateerd met behulp van isopropylalcohol.

TSCHIRWINSKY ¹⁾, die blijkbaar behalve het onderzoek van WALLERANT slechts de „Vorläufige Mitteilung” van BARENDRECHT ²⁾ gelezen heeft, is de eenige, die tegen het bestaan van een regulaire ijsmodificatie opponeert. Hij bespreekt bovendien alleen de regulaire kristallen, verkregen met aethylalcohol-watremengsels en laat het verdere gedeelte van de onderzoekingen van H. P. BARENDRECHT en van WALLERANT buiten beschouwing. Hij is van oordeel, dat de regulaire kristallen bestaan uit het hydraat $C_2H_5OH.3H_2O$, omdat volgens WALLERANT de regulaire kristallen eerst gevormd worden, wanneer de oplossing 45 % alcohol bevat, hetgeen juist overeenkomt met de samenstelling van het genoemde hydraat.

De vraag, of ijs bij 1 atm. druk in verschillende vormen kan optreden, zoomede of die vormen ook in de natuur worden gevonden, is nadien blijven rusten en daarmede tevens de vaststelling der betrekkingen, welke tusschen het IJs IV van TAMMANN en het regulaire ijs van BARENDRECHT bestaan.

¹⁾ Annuaire de Geol. et de Minéral. de la Russie **14**, 280 (1912).

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **11**, 454 (1896).

HOOFDSTUK II.

DILATOMETRISCH ONDERZOEK.

A. Algemeene opmerkingen.

Het uitgangspunt voor dit onderzoek was de proef van TAMMANN, die wij in het Eerste Hoofdstuk (blz. 8) beschreven hebben. In tegenstelling met zijn wijze van handelen, volgens welke bij langzame temperatuurstijging het volume werd bepaald (zie blz. 8), hebben wij de temperatuur van het buitenbad gedurende lange tijd constant gehouden. Daardoor konden wij vaststellen, of de uitzetting uitsluitend optrad bij $\pm -2^{\circ}$ tot 0° C., of ook reeds bij lagere temperaturen: dit laatste bleek inderdaad het geval te zijn.

Tevens hebben wij onderzocht, of dit verschijnsel zich eveneens voordeed, wanneer wij een zekere hoeveelheid water deden bevriezen, dat in plaats van met toluol met andere organische vloeistoffen was bedekt.

Aangezien BRIDGMAN (zie blz. 9) er op gewezen heeft, dat de uitzetting, door TAMMANN waargenomen, ook door het optreden van spanningen bij het plotseling bevriezen van onderkoeld water veroorzaakt zou kunnen zijn, hebben wij getracht vast te stellen of dergelijke spanningen hier inderdaad een rol spelen.

Tenslotte hebben wij ijs uit waterdamp doen ontstaan en onderzocht, of ook dit de beschreven volumevermeerdering vertoonde.

B. Meting van de volumeverandering bij verschillende temperaturen.

Wij brachten 7.5 g uitgekookt water in een dilatometer (inhoud ± 15 cc.), waarna deze aangevuld werd

met uitgekookte toluol. De dilatometer stond in een glazen thermostaat, gevuld met alcohol. De verschillende temperaturen verkregen wij door middel van vast koolzuur, terwijl er steeds flink mechanisch geroerd werd. Door toevoeging van kleine stukjes koolzuur konden wij de temperatuur binnen 0.1° C. constant houden.

Nadat de dilatometer in de thermostaat was geplaatst, koelden wij de alcohol langzaam af, opdat het water in de dilatometer zoo ver mogelijk onderkoeld zou worden. In de meeste gevallen bevroor het plotseling bij $\pm -7^{\circ}$ à -8° C., waarbij ijs door de geheele massa heen ontstond. Vervolgens koelden wij snel af tot -15° C. en hielden deze temperatuur gedurende een half uur constant, opdat het water geheel bevroren zou. Dikwijls hoorden wij duidelijk een knappend geluid in het ijs; er ontstonden dan groote barsten. Het water bevriest natuurlijk van de wanden af, zoodat midden in het ijs water ingesloten blijft. Wanneer dit tenslotte vast wordt, neemt men een sterke verheffing van het ijsoppervlak waar. Na 30 minuten, toen de toluolmeniscus niet meer steeg, doordat het water geheel vast geworden was, verhoogden wij de temperatuur tot -7° C. en namen de stand van de meniscus waar na een half uur, toen de dilatometer geheel op temperatuur was gekomen. In twee van vier gevallen konden wij een stijging van de meniscus vaststellen; deze bedroeg resp. 6.5 mm in $1\frac{1}{2}$ uur en 3.7 mm in 30 minuten. Vervolgens hebben wij de temperatuur doen stijgen tot -5° C. en bepaalden bij deze temperatuur eveneens de uitzetting, die van dezelfde grootte bleek te zijn als bij -7° C. Hetzelfde verschijnsel constateerden wij bij -3° C.

In twee andere gevallen namen wij geen stijging bij -7° , -5° resp. -3° C. waar, hoewel het water zelfs tot -13° C. onderkoeld was geweest. De uitzetting was in dit geval wel waarneembaar bij hogere temperatuur, n.l. bij -0.3° C.

In een andere proef controleerden wij de uitzetting bij hogere temperaturen, n.l. bij -1.3° C. en bij -0.3° C.

In Tabel 1 is de stand van de meniscus bij deze temperaturen opgegeven, telkens na 10 minuten afgelezen, nadat het temperatuurevenwicht was bereikt.

Tabel 1.

Tijd in min.	Stand meniscus bij -1.3° C.	Tijd in min.	Stand meniscus bij -0.3° C.
0	449.0	0	499.0
10	449.5	10	505.0
20	450.5	20	511.0
30	451.0	30	516.0
40	452.0		
50	453.5		

Uit deze Tabel zien wij, dat de stijging bij -0.3° C. met aanmerkelijk grootere snelheid plaats vindt, dan bij -1.3° C.

Daarna deden wij de temperatuur van het buitenbad weer dalen tot -1.3° C. en vonden nu voor de stand van de meniscus 492.2, zoodat de totale stijging 43.2 mm bedroeg.

De doorsnede van de capillair was ± 0.8 mm, terwijl wij, zooals gezegd, ± 7.5 g water hadden doen bevrozen.

Bij -0.05° C. daalde de meniscus snel; er trad smelting in.

Uit deze gegevens blijkt duidelijk, dat de uitzetting bij alle temperaturen van -7° C. af kon worden waargenomen. Bij lagere temperatuur hebben wij het verschijnsel

nooit kunnen constateeren, maar dat kan ook het gevolg daarvan wezen, dat wij tē korte tijd hebben waargenomen of dat het toevallig niet optrad, zooals bij metastabiele systemen zoo dikwijls het geval is.

Volgens TAMMANN trad de uitzetting niet op, wanneer water onder toluol plotseling afgekoeld werd tot -15° C.

Ook deze proef hebben wij ettelijke malen herhaald, maar wij zagen wel een uitzetting bij -0.3° C., wanneer het water reeds eenige tijd met de toluol in aanraking was geweest. Deden wij echter water bevriezen, onmiddellijk, nadat de toluol was toegevoegd, zoodat er geen menging kon optreden, dan konden wij geen uitzetting vaststellen.

Eveneens deden wij water in de dilatometer bevriezen zonder toluol en voegden deze laatste eerst toe, nadat het water geheel vast geworden was. Bij -0.3° C. en bij hoogere temperaturen bleef hier de meniscus binnen 0.5 mm telkens gedurende een uur constant. Bij -0.02° C. daalde de meniscus door het smelten van het ijs. Dit ijs, dat dus geen uitzetting vertoonde, deden wij smelten en het ontstane water lieten wij gedurende 18 uur in de dilatometer onder toluol staan en deden het daarna weer bevriezen. Het ijs zag er thans ondoorzichtig uit, in tegenstelling met de eerste keer, toen het geheel doorzichtig was en nu steeg de meniscus snel, terwijl de temperatuur constant gehouden werd op -0.3° C.

Uit deze proeven mogen wij besluiten, dat er een duidelijk verschil bestaat tusschen het gedrag van ijs, dat ontstaan is uit zuiver water of uit water, bedekt met toluol.

C. Opneming van Röntgenfoto's.

Wij hebben getracht Röntgenfoto's op te nemen van ijs, ontstaan uit water onder toluol. Mochten er lijnen op

voorkomen, die afweken van die van hexagonaal ijs (IJ's I), dan zou daardoor bewezen zijn, dat zich een andere ijssoort naast IJ's I gevormd had. Ontstond er echter een foto van hexagonaal ijs, dan zou daardoor *niet* aangetoond zijn, dat de bovenvermelde uitzetting geen gevolg kon wezen van het optreden van een andere ijssoort, aangezien er te weinig daarvan aanwezig kon zijn om lijnen te doen ontstaan; bovendien zou dat ijs, indien het in de aanvang gevormd mocht wezen, omgezet kunnen zijn door de Röntgenstralen, want uit de dilatometerproeven is reeds gebleken, dat het metastabiël is.

Wij brachten uitgekookt water en toluol in een praeparatbuisje voor röntgenonderzoek en centreerden dit op de gebruikelijke wijze. Vervolgens plaatsten wij het in de camera en koelden het af tot -15° C. met behulp van een koude stikstofstroom, zooals uitvoeriger beschreven wordt in Hoofdstuk III. Gedurende de opneming wordt de temperatuur op $\pm -9^{\circ}$ C. gehouden. Bij herhaalde proeven ontstond er altijd een foto, die geheel overeen kwam met die van hexagonaal ijs.

Daar wij gedurende de belichting niet konden waarnemen, wat er met het praeparat in de camera geschiedde, hebben wij het praeparat op dezelfde wijze afgekoeld en met behulp van een microscoopje vastgesteld, bij welke temperatuur het water bevroor. Meestal trad de bevriezing in bij ongeveer -12° C. Kort nadat het water geheel vast geworden was, zagen wij iedere keer een verandering door het ijs van beneden naar boven loopen. Dit verschijnsel herinnerde aan een rekristallisatie, gelijk men die bij de overgang van polymorphe stoffen vaak ziet optreden. Wij hebben het praeparat nu met behulp van gekruiste nicols en een gipsplaatje rood 1e orde bestudeerd, maar zoowel vóór als na het optreden van die verandering, was het ijs dubbelbrekend. Ditzelfde hebben wij waargenomen bij bevroren van water zonder toluol.

Een nader onderzoek zou noodig zijn om dit verschijnsel te verklaren.

Wij hebben aan het water een spoor NaOH toegevoegd, maar ook dat praeparaat leverde een foto van hexagonaal ijs.

Tevens hebben wij bij -0.5° C. en bij -15° C. Röntgenfoto's gemaakt van ijs, ontstaan door bevroren van water, waaraan toluol was toegevoegd, maar er waren slechts geringe intensiteitsverschillen tusschen de aldus verkregen foto's te zien.

Daar de Röntgenfoto's ons geen verklaring gaven voor de uitzetting, die wij in de dilatometer hadden waargenomen, moesten wij dit verschijnsel op een andere wijze zien op te helderen.

D. Bepaling der afhankelijkheid van de uitzetting van de hoeveelheid water.

Voor dit doel gebruikten wij een dilatometer met een gecalibreerde capillair. De doorsnede van deze bedroeg 1.2 mm. Aan het eind van de capillair was een kraan gesmolten. Wij brachten 8.13 g uitgekookt water in de dilatometer met behulp van een capillair en deden dit bevroren. Daarna vulden wij het instrument met toluol aan. Nadat het ijs op temperatuur was gekomen, bepaalden wij het volume bij -0.3° C. De meniscus stond eerst bij 40.7 em en na 45 min. bij 40.8, zoodat hier weer blijkt, dat ijs, ontstaan uit water zonder toevoeging van toluol, geen volumetoeneming bij -0.3° C. vertoont.

Het ijs deden wij smelten, waarna wij het weer deden vastworden, nu dus onder toluol. Nadat het water geheel bevroren was, bepaalden wij de uitzetting bij -0.3° C. Na $3\frac{1}{2}$ uur was de stijging afgeloopen en bedroeg in het geheel 6.2 mm.

Deze proef hebben wij ettelijke malen herhaald. Soms

was de uitzetting na 7 uur, een andere keer na $5\frac{1}{2}$ uur tot stilstand gekomen. Zij bedroeg resp. 15 mm, 14.4 mm, 7.3 mm, 14.7 mm, terwijl wij steeds dezelfde hoeveelheid water (8.13 g) gebruikten. Hieruit volgt dus, dat de grootte der uitzetting niet alleen afhankelijk is van de hoeveelheid water. Naarmate het water sterker onderkoeld was, was de uitzetting grooter. Bij een uitzetting van 15 mm, bedraagt deze 0.002 cc. per g water.

Tevens hebben wij waargenomen, dat, wanneer men de temperatuur tijdens de proef een korte tijd, b.v. 10 min., verlaagt tot -1° of -2° C., de meniscus daarna veel hooger komt te staan bij -0.3° C. Dit verschijnsel treedt niet meer op, wanneer de stijging is afgelopen. Daardoor kregen wij sterk de indruk, dat er door smelten eenig water is gevormd, dat bij -2° C. natuurlijk sneller bevriest dan bij -0.3° C.

In een latere proef hebben wij vastgesteld, dat de uitzetting per gram water grooter wordt, naarmate men minder water bevriest. Met 2 g water bedroeg de uitzetting 16.5 mm of 0.006 cc. per g; dat is dus drie maal zoo veel als met 8 g water.

Dit kan men op de volgende wijze verklaren: Het bevroren van 2 g water is veel sneller geëindigd dan van een grootere hoeveelheid. Dientengevolge daalt de temperatuur in de dilatometer eerder en heeft dus een eventueel aanwezige andere ijsmodificatie minder gelegenheid om direct om te zetten in IJs I.

E. Onderzoek naar de werking der toluol.

Teneinde vast te stellen of de invloed van de toluol berust op het afdekken van het water of op het oplossen of verdeeld zijn in het water, hebben wij water bij $\pm 15^\circ$ C. geschud met toluol. Daarna scheidde wij de beide lagen en deden het water in de dilatometer bevroren. Deze

oplossing konden wij onderkoelen tot -8° C. Nadat de massa geheel vast geworden was, voegden wij gekoelde toluol toe en bepaalden, evenals bij de bovenbeschreven proeven, de uitzetting bij -0.3° C. Deze bleek herhaaldelijk van dezelfde grootte te zijn als in de vorige proeven, n.l. 0.002 cc/g. Wij mogen dus hieruit besluiten, dat de opgeloste of in het water verdeelde toluol de uitzetting tengevolge heeft en niet het afdekken van het water.

Dit is dus tevens de verklaring voor het feit, dat wij nooit een uitzetting of in ieder geval een veel geringere constateerden, wanneer wij water deden bevriezen, onmiddellijk na toevoeging van toluol, zoodat intensieve menging uitgesloten was.

F. Onderzoek naar de invloed van verschillende toegevoegde stoffen.

Wij hebben dergelijke proeven uitgevoerd met andere organische vloeistoffen, n.l. met xylol, benzol, paraffine resp. dekaline.

Bij water, met deze vloeistoffen gedurende een uur bij kamertemperatuur geschud, bleek, dat de uitzetting een gevolg was van de aanwezigheid der in het water verdeelde stof.

Bij water, bevroren met xylol of benzol, was de uitzetting van dezelfde orde als met ijs, ontstaan uit water met toluol. In het geval van benzol konden wij deze laatste niet gebruiken om na het bevriezen de dilatometer aan te vullen, daar benzol bij de te meten temperaturen vast zou worden. Wij voegden daarom xylol toe om het volume te kunnen bepalen.

Met dekaline constateerden wij een uitzetting van gemiddeld 0.003 cc/g water, dus iets meer dan bij toluol.

Met paraffine daarentegen, namen wij één maal een

kleine uitzetting waar, n.l. 0.0005 cc/g water, maar in drie achtereenvolgende proeven totaal niet, ofschoon het water onderkoeld was geweest tot -10° C., zoodat de voorwaarden voor het optreden der waargenomen uitzetting vervuld waren.

Waarschijnlijk is paraffine veel minder oplosbaar in water dan toluol en is dit de oorzaak van het ontbreken van de uitzetting.

Eveneens hebben wij anorganische stoffen in het water opgelost. Hieraan is natuurlijk de moeilijkheid verbonden, dat bij goed oplosbare stoffen een vriespuntsverlaging optreedt. Al neemt men sterk verdunde oplossingen, toch wordt bij het bevriezen van het water de oplossing steeds geconcentreerder en zoolang men boven het eutectische punt blijft, loopt men steeds gevaar, dat er eenig ijs zal gaan smelten. Nu is dat echter onmiddellijk zichtbaar aan het dalen van de meniscus, wanneer men de temperatuur constant houdt.

Wij hebben zeer verdunde NaOH-oplossingen gebruikt, n.l. 0.04 g NaOH in 100 g H_2O . Toch konden wij door het smelten niet, zooals in de vorige proeven, de temperatuur constant houden op -0.3° C., maar moesten wij ons tevreden stellen met een veel lagere temperatuur.

Nu viel het hier direct op, dat de uitzetting bij deze temperaturen (-1.2° C. en -2.2° C.) even snel plaats vond als in de proeven met toluol bij -0.3° C. Wij stelden de totale uitzetting op de volgende wijze vast: De stand van de meniscus werd bij -5.0° C. bepaald. Vervolgens plaatsten wij de dilatometer in een afkoelend mengsel van ijs en $Na_2CO_3 \cdot 10aq$ van -2.1° C. Na 6 uur bepaalden wij de stand van de meniscus weer bij -5.0° C. De stijging bedroeg toen 17 mm. Vervolgens werd de dilatometer weer in het bad van -2.1° C. geplaatst. Na 24 uur was de stijging 21.0 mm en na nogmaals 24 uur 22.5 mm, waarna zij niet meer veranderde. De totale uitzetting

bedroeg dus 22.5 mm of 0.0035 cc/g, daar wij 7 g water bevroren hadden.

Wij hebben ook een verzadigde gipsoplossing gebruikt. Nu konden wij werken bij een temperatuur van -0.5° C. en ook hier stelden wij een uitzetting vast van dezelfde grootte.

G. Meting der temperatuur in de ijsmassa.

Teneinde de temperatuur in het ijs zelf te bepalen, hebben wij een thermometer in de dilatometer aangebracht. Wij konden nu tegelijkertijd de temperatuur en het volume van het ijs waarnemen. De dilatometer vulden wij met 7 g water en verder met toluol. De doorsnede van de capillair bedroeg nu 1.5 mm; wij kozen die doorsnede zoo groot, ten einde het bevroeringsproces over zijn geheele verloop te kunnen volgen.

Tabel 2.

Tijd	Temperatuur van het ijs in C°.	Stand van de meniscus	Temperatuur van het buitenbad in C°.
10 ^u 16	-0.5	165	-15
17	-1.0	193	-15
18	-1.7	214	-15
20	-4.8	255	-15
40	-9.9	263.5	- 9.9
50	-9.9	263.5	- 9.9
11 ^u 19	-0.35	294.0	- 0.5
20	-0.40	296.0	- 0.5
50	-0.5	299.0	- 0.5
12 ^u	-0.5	299.0	- 0.5
12 ^u 30	-9.9	269.0	- 9.9

In Tabel 2 vindt men de temperatuur en de stand van de meniscus, waargenomen in een proef, waarbij het water onderkoeld is geweest tot -9.5° C. Te 10^h12 ontstond er plotseling ijs en de temperatuur steeg in de dilatometer tot -0.04° C., terwijl de temperatuur van het buitenbad -15° C. bedroeg.

Ook nu hoorden wij vele malen tikken in het ijs, toen de temperatuur $\pm -2^{\circ}$ C. bedroeg. Bij elke tik daalde de temperatuur ongeveer een graad om na korte tijd weer te stijgen. Dit is waarschijnlijk een gevolg van verandering van druk op de thermometer.

Uit deze Tabel blijkt tevens, dat de temperatuur reeds daalt, voordat het bevroren is afgeloopen.

Vervolgens bepaalden wij de stand van de meniscus bij -9.9° C. Daarna verhoogden wij de temperatuur van het buitenbad tot -0.5° C. De temperatuur in de dilatometer bleef eerst hoger, n.l. -0.35° C., maar daalde tenslotte eveneens tot -0.5° C., nadat de uitzetting ongeveer afgeloopen was.

Het barsten van het ijs, gepaard gaande met het heen en weer springen van de temperatuur, blijft achterwege, wanneer men na het spontane bevroren het ijs verder laag voor laag doet ontstaan. De uitzetting treedt echter toch op, evenals het kleine temperatuursverschil tusschen het ijs en het buitenbad, eer de uitzetting afgeloopen is.

Eigenlijk hadden wij ook geen groote temperatuursverschillen kunnen verwachten, daar wij immers door de Röntgenfoto's reeds vermoedden, dat, zoo er een andere ijsmodificatie ontstaan mocht wezen, deze slechts in geringe hoeveelheden aanwezig zou zijn. Zou zij dus omgezet worden, dan zou de vrijgekomen warmte vermoedelijk niet van die grootte zijn, dat de temperatuur van de geheele ijsmassa veel hoger zou worden dan die van het buitenbad.

H. Bepaling van de invloed van spanning op de volumeverandering.

Vele van de tot nu toe verkregen verschijnsels kan men ook verklaren door aan te nemen, dat er bij het plotseling bevrozen spanning in het ijs ontstaat. Dit leidt dan tot de hypothese, dat ijs bij hoogere temperatuur, n.l. van -7° C. af, week zou worden, aangezien men anders niet begrijpen kan, waarom de spanning bij deze temperaturen opgeheven zou worden.

Er is echter over het week worden van ijs niet veel bekend. ANDREWS ¹⁾ heeft in 1885 de hardheid van ijs bepaald en geconstateerd, dat deze van -9° C. af tot 0° C. snel afneemt, maar wij zijn van meening, dat men zijn waarnemingen eveneens met regelatie kan verklaren.

Mc. CONNELL en KIDD ²⁾ en Mc. CONNELL ³⁾ hebben de plasticiteit van ijs onder spanning onderzocht en aangetoond, dat ijs op den duur wel meegeeft, maar ook hier is het moeilijk vast te stellen, dat er niet regelatie optreedt.

Wij moesten dus onze proef zoo inrichten, dat het optreden van spanning uitgesloten was, terwijl de uitzetting daarentegen zou kunnen blijven bestaan. Aangezien wij niets over de spanning in het ijs weten en daar deze bij iedere proef, afhankelijk van de wijze van bevriezen, zal varieeren, kunnen wij het slechts zoo waarschijnlijk mogelijk maken, dat de uitzetting geen gevolg van spanning is.

Daartoe deden wij naast elkaar in hetzelfde bad een zekere hoeveelheid water in een dilatometer zonder toluol bevrozen en eenzelfde hoeveelheid water in een tweede dilatometer van dezelfde afmetingen met toluol. In beide gevallen was het water onderkoeld tot -9° C.; toch konden wij in het eerste geval nooit een uitzetting con-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London A **40**, 544 (1886).

²⁾ Proc. Roy. Soc. London A **44**, 331 (1888).

³⁾ Proc. Roy. Soc. London A **49**, 323 (1891).

stateeren en in het laatste geval bijna altijd. Wij mogen toch wel aannemen, dat de kansen voor het optreden van spanning hier even groot waren, tenzij de toluol op onbekende wijze op de spanning invloed zou oefenen. Deden wij water bevrozen bij -3° C., dan verdween de uitzetting. Dit kan men zoowel uitleggen door aan te nemen, dat spanning niet optreedt, doordat het bevrozen nu veel langzamer geschiedt, als door te onderstellen, dat een nieuw gevormde ijsmodificatie niet meer aanwezig is, daar de temperatuur veel langer in de nabijheid van het smeltpunt blijft, waardoor dus, zoo zij in het begin mocht aanwezig geweest zijn, deze omgezet zou wezen.

Teneinde een zoo groot mogelijke spanning te verkrijgen, hebben wij druppels water in toluol, gekoeld tot -15° C., doen vallen. Inderdaad hoorden wij knappen in het ijs en aan vele druppels ontstonden uitsteeksels, die dus met groote kracht door de harde buitenkorst waren geperst. Wij konden van dit ijs echter geen uitzetting vaststellen. Water, geschud met toluol, hebben wij eveneens druppelsgewijze doen bevrozen en met het hieruit ontstane ijs namen wij één maal een geringe uitzetting van 0.001 cc /g water waar en in twee volgende proeven in het geheel niet.

Teneinde vast te stellen of de grootte der uitzetting samenhangt met de grootte van het aanrakingsoppervlak water-toluol, resp. water-dekaline, hebben wij een dilatometer gebruikt van een andere vorm, zoodanig, dat met eenzelfde hoeveelheid water als in de voorgaande proeven een twee maal zoo groot aanrakingsoppervlak verkregen werd. De grootte der uitzetting veranderde echter niet.

Tenslotte brachten wij in twee dilatometers van dezelfde afmetingen een gelijke hoeveelheid water onder toluol en onderkoelden dit geheel tot -3° C. Eén portie water entten wij met een stukje ijs, ontstaan door bevrozen van zuiver water en de tweede door plaatselijk de dilatometer één oogenblik sterk af te koelen op vast koolzuur. Ver-

volgens deden wij het water bevrozen bij -3° C. Nadat de geheele massa vast geworden was, koelden wij de dilatometers in een koudmakend mengsel van ijs en zout, terwijl de capillair aan de bol gesmolten werd. Daarna bepaalden wij het al of niet optreden van de uitzetting bij -0.3° C.

Deze proeven herhaalden wij eveneens door het water bij -5° C. te doen bevrozen.

In negen achtereenvolgende proeven konden wij nooit een uitzetting constateeren, wanneer het water geënt was met IJs I en in 7 gevallen wèl, indien het water op de andere wijze tot bevrozen was gebracht. De uitzetting was zeer gering, varieerende van 4 tot 8 mm of 0.008—0.0016 cc/g water, maar het verschijnsel bleef toch bestaan.

In deze proeven was de invloed van de dekaline of toluol even groot, zoodat spanning als gevolg van de aanwezigheid dier stoffen uitgesloten is.

I. IJs, ontstaan uit waterdamp.

Met behulp van een kapselpomp persten wij lucht door een hoeveelheid water in een kolfje, dat in een waterbad van $\pm 45^{\circ}$ C. was geplaatst. De lucht, gemengd met waterdamp, stroomde vervolgens door een glazen buis, omgeven door een koeler, (waardoor ook water van $\pm 45^{\circ}$ C. geleid werd om condensatie van waterdamp daar ter plaatse te voorkomen) en kwam tenslotte even boven het oppervlak van toluol, gekoeld tot $\pm -15^{\circ}$ C.; hier werd de waterdamp onmiddellijk vast. Deze toluol bevond zich in een glazen buis, waarin flink geroerd werd met een roerder van WITT om het ijs fijn verdeeld te houden.

Zoo konden wij in $1\frac{1}{2}$ uur 1 g ijs verkrijgen. Dit ijs zag er uit als sneeuw, was ondoorzichtig en zeer volumineus, zoodat wij maar telkens 1 g in de dilatometer konden

onderzoeken. In verschillende proeven konden wij geen uitzetting waarnemen.

Tenslotte vermengden wij de waterdamp met toluol-damp door de luchtstroom te vertakken; één gedeelte werd door het water geleid, het andere door toluol, waarna ze weer vereenigd werden. In drie achtereenvolgende proeven konden wij geen volumevermeerdering constateren, zoodat uit deze proeven volgt, dat uit waterdamp, onder deze omstandigheden, ijs ontstaat, dat niet uitzetting bij -0.3° C. vertoont.

J. Samenvatting der resultaten.

Uit de bovenbeschreven onderzoekingen volgt, dat, wanneer water bevroren wordt, vermengd met toluol of een der andere genoemde organische vloeistoffen, nadat het onderkoeld is geweest, het ontstane ijs bij constante temperatuur een volumevermeerdering vertoont. Deze wordt niet veroorzaakt door het optreden van spanning. Men kan het verschijnsel het best verklaren door aan te nemen, dat er naast IJs I een hoeveelheid van een andere ijssoort gevormd wordt, welke monotroop is met IJs I.

Het zou natuurlijk ook mogelijk kunnen zijn, dat er eerst een metastabiele verbinding ontstaat van water en de toegevoegde stof b.v. een toluolaat, maar dat lijkt niet zeer waarschijnlijk.

Daar dus langs dilatometrische weg een positief antwoord op de vraag, of er onder bepaalde omstandigheden naast IJs I een andere modificatie kan optreden, niet werd verkregen, hebben wij, gelijk in het volgend Hoofdstuk zal blijken, allereerst langs andere weg dit probleem bestudeerd.

HOOFDSTUK III.

BEREIDING VAN REGULAIR IJS.

A. *Algemeene opmerkingen.*

Aangezien wij wilden vaststellen of er een andere, regulaire, vorm van ijs bij gewone druk kan optreden, hebben wij het onderzoek van BARENDRECHT gedeeltelijk herhaald en uitgebreid.

In het eerste Hoofdstuk hebben wij reeds gezien, dat deze zuiver regulaire kristallen kon verkrijgen door een mengsel van $\pm 70\%$ aceetaldehyd en 30% water tot -50°C . af te koelen. Eveneens gelukte het hem goed gevormde kristallen naast hexagonaal ijs te verkrijgen door afkoeling van een mengsel van 90% allylalcohol en 10% water. Het was onze bedoeling van de uit deze verschillende oplosmiddelen ontstane kristallen röntgenfoto's op te nemen en deze onderling te vergelijken. Mochten die foto's identiek zijn, dan moest zulks eveneens het geval wezen met de opgenomen kristallen en zouden deze dus beide ijskristallen zijn.

Wij zullen nu allereerst beschrijven, hoe wij de regulaire kristallen bereid hebben, terwijl daarna de röntgenfoto's besproken zullen worden.

B. *Het bereiden van regulaire kristallen.*

Omdat aceetaldehyd snel polymeriseert, hebben wij het iedere keer voor het gebruik opnieuw bereid door paraldehyd met eenige druppels sterk H_2SO_4 te destilleeren ¹⁾.

¹⁾ R. HOLLMANN, Z. physik. Chem. **43**, 129 (1903).

Daarna voegden wij water toe, totdat de oplossing $\pm 70\%$ aldehyd bevatte. Bij afkoeling in een mengsel van alcohol en vast koolzuur tot -50°C . ontstonden er kristallen, die echter onder het polarisatiemicroscop dubbelbrekend bleken te zijn. In de aanvang gelukte het ons niet op deze wijze regulaire kristallen te verkrijgen.

Daar BARENDRECHT opgeeft, dat de menging van water met aldehyd voorzichtig moet geschieden, koelden wij vervolgens aceetaldehyd in een koudmakend mengsel van ijs en zout af en deden daarna langzaam water uit een buret toevloeien. Plotseling ontstonden er kristallen, die er geheel anders uitzagen dan de bovengenoemde; de eerste kristallen bleken regulair te zijn. De geheele massa zag er sponsachtig uit. Op deze wijze manipuleerend, ontstonden er bijna steeds regulaire kristallen. Het aldehyd hebben wij verwijderd door het bij lage druk te doen verdampen, terwijl de geheele massa op -25°C . werd gehouden. Er bleef een sneeuw witte stof achter, die tamelijk droog leek en geheel uit regulaire kristallen bleek te bestaan. Vervolgens brachten wij deze in een glazen bol, die in vast koolzuur stond; daarna smolten wij een capillair, welker doorsnede 1.5 mm bedroeg, aan die bol. Nu voegden wij gekoelde paraffine toe en bepaalden de stand van de meniscus bij -25.0°C . Plotseling begon de meniscus snel te stijgen. In 30 minuten bedroeg die stijging 100 mm.

Na afloop daarvan brachten wij de kristalletjes onder het polarisatiemicroscop om ze nader te beschouwen, maar dat gelukte niet tengevolge van de strooperigheid der paraffine bij de heerschende lage temperatuur.

Deze proef herhaalden wij met dekaline in plaats van paraffine; het verloop was geheel hetzelfde. Thans gelukte het, nadat de meniscus tot stilstand was gekomen, de kristallen onder het polarisatiemicroscop te brengen; ze bleken alle dubbelbrekend te zijn geworden.

Uit de bovenvermelde stijging blijkt, dat de omzetting van regulaire in dubbelbrekende kristallen met een groote volumetoeneming gepaard gaat.

Het beginsmeltpunt van de massa in de dilatometer bleek -7° C. te zijn, maar dit is natuurlijk nog veel te laag, daar zij nog een zekere hoeveelheid aldehyd bevatte.

Om nu langs verschillende wegen deze regulaire kristallen te bereiden, hebben wij eerst de vloeistoffen gebruikt, die BARENDRECHT opgeeft, n.l. allylalcohol, propylalcohol, isopropylalcohol en aethylalcohol.

Uit allylalcohol met 10 % water ontstonden bij $\pm -35^{\circ}$ C. in sommige gevallen fijne naaldjes, die regulair waren. Met het polarisatiemicroscop konden wij geen dubbelbreking vaststellen, terwijl BARENDRECHT in dit geval steeds het ontstaan van dubbelbrekende kristallen naast regulaire heeft waargenomen. Dikwijls hebben ook wij een mengsel der beide vormen kunnen constateeren, maar een andere keer ontstonden er uitsluitend dubbelbrekende of regulaire kristallen. Wij hebben niet kunnen vaststellen, wat de reden hiervan is, want zelfs in dezelfde oplossing ontstonden de eene keer uitsluitend regulaire kristallen, de andere keer een mengsel, terwijl de oplossing voor zoover men kon nagaan, op geheel dezelfde wijze behandeld was.

Terwijl bij aceetaldehyd-watmengsels het verwijderen van het aldehyd gelukt door dit laatste bij lage temperatuur in vacuo te doen verdampen, is zulks bij de mengsels met allylalcohol en de andere gebruikte alcoholen niet mogelijk, daar het kookpunt dier stoffen te hoog ligt. In deze gevallen sloegen wij de volgende weg in:

De kristallen werden afgezogen op een Jena glasfilter (*C*); afgekoeld tot -30° C. met behulp van een mengsel van alcohol en vast koolzuur (in *D*) (Zie Fig. 1).

Om tijdens het affiltreeren afzetting van gewoon ijs uit de in de lucht aanwezige waterdamp op de regulaire

kristallen te voorkomen, verbonden wij twee, in vast koolzuur geplaatste, vochtvangers *A* en *B* met de filterbuis. Na het afzuigen waren de kristallen regulair gebleven, maar ze waren niet zoo droog als de vorige.

Met propyl- en isopropylalcohol gelukte het ons eveneens regulaire kristallen te verkrijgen, maar er ontstonden dikwijls dubbelbrekende kristallen naast, vooral bij ge-

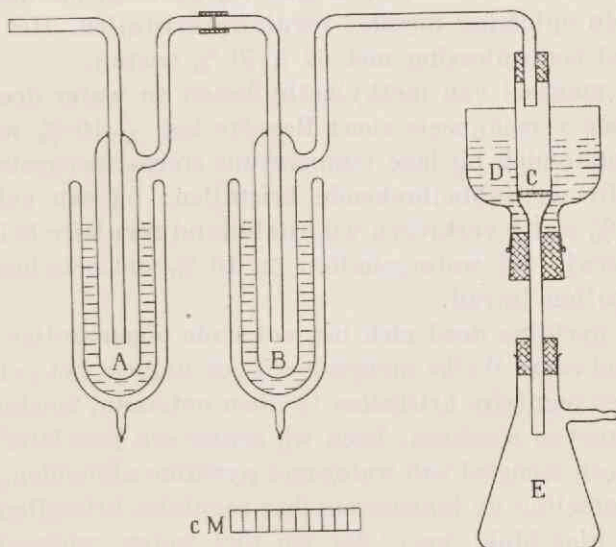


Fig. 1.

bruik van isopropylalcohol, terwijl wij met aethylalcohol alleen dubbelbrekende kristallen konden doen vormen.

Om regulaire kristallen te verkrijgen, moet men blijkbaar water gebruiken, waarin een hoog percentage van een organische vloeistof aanwezig is.

Daarom hebben wij naar andere vloeistoffen gezocht, die in water goed oplosbaar zijn, een laag smeltpunt hebben en liefst ook een laag kookpunt, zoodat ze later gemakkelijk door verdampen bij lage temperatuur konden

worden verwijderd. Om deze redenen hebben wij mengsels van water en resp. aceton, propylaldehyd, methylaethylketon en pyridine in studie genomen.

Met aceton en propylaldehyd kregen wij vrij gemakkelijk regulaire kristallen. Het gelukte echter lang niet altijd; soms verschenen er bij een reeks proeven uitsluitend dubbelbrekende, maar wanneer wij de oplossing gedurende de nacht lieten staan, verkregen wij de volgende dag uit dezelfde oplossing meestal regulaire kristallen. Het best voldeed een oplossing met 60 à 70 % aceton.

Het mengsel van methylaethylketon en water deed de volgende verschijnsels zien: Bevatte het ± 10 % water, dan ontstonden bij lage temperatuur steeds mengsels van regulaire en dubbelbrekende kristallen; bij een gehalte van 5 % water verkregen wij uitsluitend regulaire kristallen, terwijl bij watergehalten > 10 % ontmenging der vloeistoffen intrad.

Met pyridine deed zich het volgende eigenaardige verschijnsel voor: Welke mengsels wij ook namen, het gelukte ons niet regulaire kristallen te doen ontstaan, zoodat wij deze proeven staakten. Toen wij echter een jaar later toevallig een mengsel van water met pyridine afkoelden, traden plotseling de langgewenschte regulaire kristallen op.

Ook hier blijkt weer, dat wij niet weten, waaraan de vorming der regulaire kristallen moet worden toegeschreven.

De regulaire kristallen, verkregen met aceton, hebben wij eveneens in een dilatometer met toluol, resp. met dekaline gebracht; de omzetting had bij -25° C. weer plaats met een groote volumevermeerdering, terwijl er tevens veel gasbellen vrij kwamen.

Deze kristallen zijn niet bestendig, hoewel dat ook geheel verschillend is. Soms zetten ze in aanraking met toluol reeds om bij -25° C., maar het kwam ook voor, dat de omzetting eerst bij -12° C. zichtbaar werd.

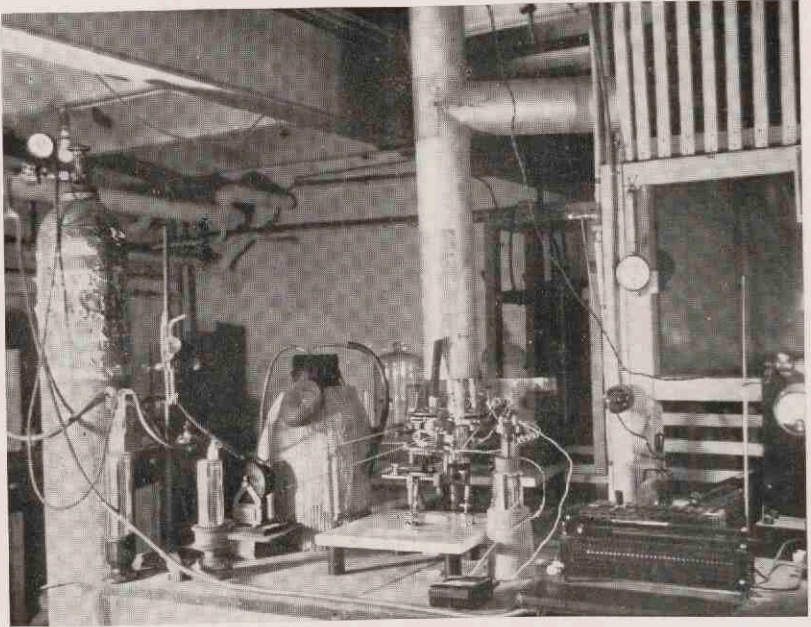


Fig. 2.

Het beginsmelpunt van al deze regulaire kristallen varieerde van -13° tot -7° C.

Het zou wel toevallig zijn, als al deze organische stoffen, die zelf meest monoklien of triklien kristalliseeren, regulaire hydraten zouden geven en dat deze tevens ongeveer hetzelfde smelpunt zouden bezitten, zoodat al deze verschijnsels er op wijzen, dat de regulaire kristallen uit ijs bestaan, al geven zij geen zekerheid daaromtrent.

C. Opneming van röntgenfoto's der regulaire kristallen.

Bij het röntgenonderzoek, dat thans zal worden beschreven, hebben de heeren Dr. J. C. L. FAVEJEE en J. DE WAEL chem. drs. mij hun zeer gewaardeerde hulp verleend, waarvoor ik hun bij dezen nogmaals dank zeg.

De foto's moesten opgenomen worden bij een lage temperatuur, $\pm -35^{\circ}$ C., teneinde omzetten of smelten van de kristallen te voorkomen. Deze lage temperatuur verkregen wij op de volgende wijze: een stikstofstroom gaat achtereenvolgens door twee, in vloeibare zuurstof geplaatste, vochtvangers en door een spiraal, die in een met vloeibare zuurstof gevuld DEWAR-vat staat. Hij treedt vervolgens een camera binnen en strijkt langs het praeparaatbuisje (zie Fig. 2). De temperatuur, geregeld door verandering der sterkte van de stikstofstroom, werd bepaald door middel van een thermo-element, waarvan één der soldeerplaatsen was aangebracht in de camera, onmiddellijk onder het praeparaatbuisje, terwijl de andere in smeltend ijs stond. Het thermo-element werd geijkt door op de plaats van het praeparaatbuisje een thermometer te plaatsen en voor de verschillende temperaturen de stroomsterkte van de thermostroom af te lezen op een galvanometer van MONAVI. (Zie voor technische bijzonderheden de dissertatie van J. C. L. FAVEJEE, Utrecht, 1935).

Daar ter bereiking van deze lage temperatuur een snelle stikstofstroom noodig was, hadden wij, ondanks de beide vochtvangers, veel last van verstopping van de spiraal door ijsvorming. Het bleek hier niet mogelijk de laatste sporen water uit de gebruikte stikstof te verwijderen. Daardoor konden wij nooit langer dan twee uur achtereen belichten.

De kristallen, welke voor de opneming dienst deden, werden bereid op de hierboven beschreven wijze (blz. 29) en zoo goed mogelijk gedroogd. Daarna brachten wij het materiaal over in het praeparaatbuisje, dat bevestigd was in een glazen buis met alcohol. Het geheel koelden wij af tot -70° C. Nadat de camera was afgekoeld tot -35° C., plaatsten wij het praeparaat er in. Wij konden dit dus niet eerst centreeren, zooals zulks behoort, maar deden dat op het oog, zoodra het praeparaat in de camera stond, waarbij de gloeidraad in de röntgenbuis als lichtbron dienst deed.

Gedurende de belichting werd het praeparaat met behulp van een synchroommotor gedraaid. Daar de kristallen in het praeparaatbuisje moesten worden gebracht, mocht dit niet al te nauw zijn. De doorsnede bedroeg ongeveer 1 mm.

De eerste foto's hebben wij opgenomen met een diafragma van 1 mm, omdat de foto's voorloopig alleen ter vergelijking gebruikt zouden worden. De belichtingstijd bedroeg dan slechts een half uur.

Later namen wij onze foto's op met een kleiner diafragma, nu van 0.5 mm, teneinde de lijnen te kunnen opmeten; hierdoor werd de belichtingstijd verlengd tot 2 uur.

De hier afgebeelde foto's zijn verkregen met het diafragma van 0.5 mm, behalve de derde. (Zie fig. 3).

De eerste foto heeft betrekking op regulaire kristallen uit een acetaldehyd-watermengsel verkregen. De tweede

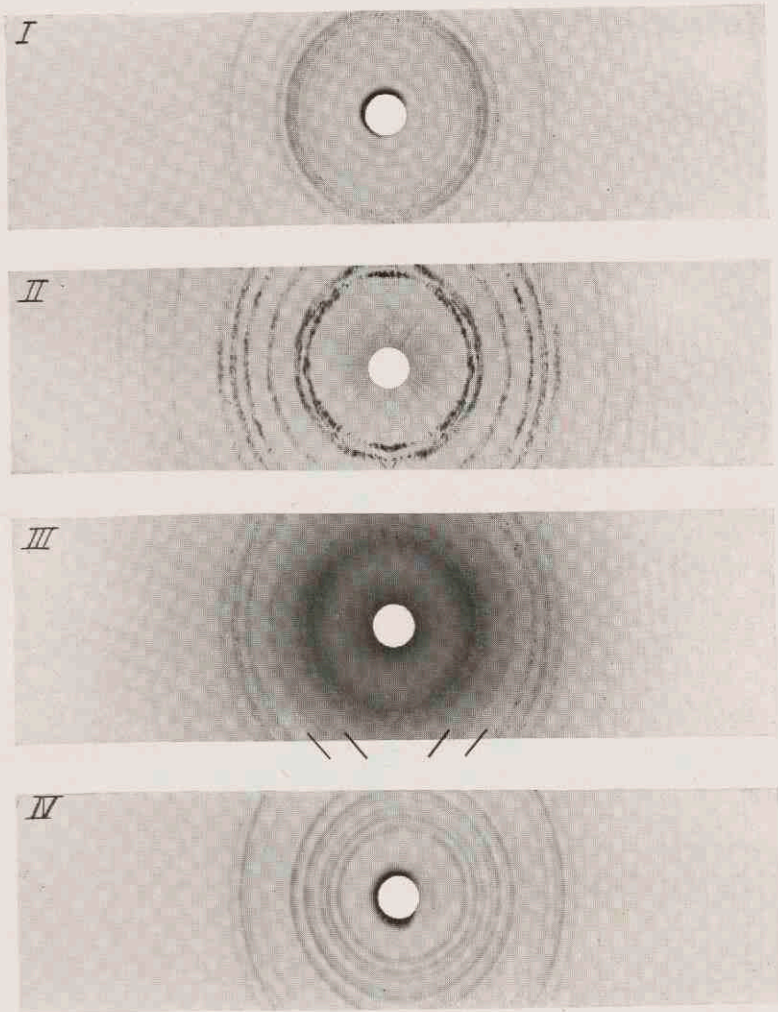


Fig. 3.

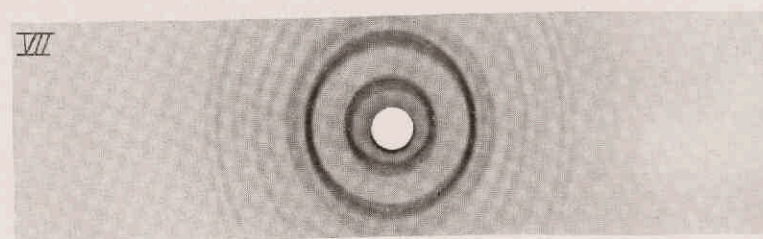
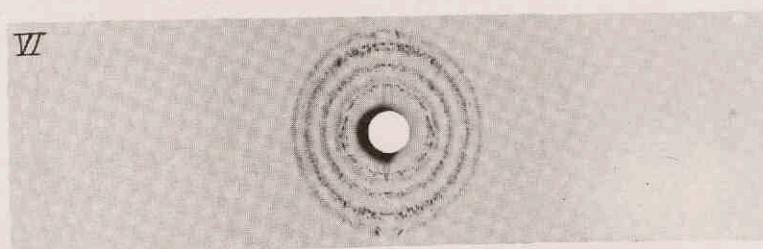
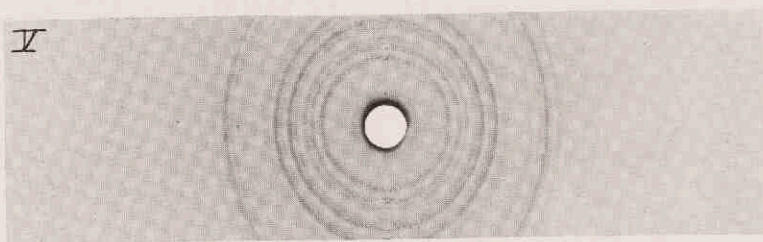


Fig. 4.

foto is van hexagonaal ijs afkomstig: deze verschilt geheel van de eerste.

Daarna hebben wij verschillende foto's opgenomen van regulaire kristallen, verkregen uit een allyl alcohol-water-mengsel, maar steeds ontstond er een foto van gewoon, hexagonaal, ijs: beschouwde men de kristallen na afloop der belichting onder het polarisatiemicroscop, dan bleken ze alle dubbelbrekend te zijn geworden.

Daar de mogelijkheid bestond, dat zich op de regulaire kristallen tijdens het overbrengen daarvan naar het praeparatbuisje, eenig hexagonaal ijs had afgezet, zoodat dit als entmateriaal van eventueel aanwezig regulair ijs zou hebben kunnen fungeeren, hebben wij de te fotografeeren kristallen in het praeparatbuisje zelf doen ontstaan. Ook dit leidde echter niet tot het doel.

Evenmin gelukte het ons foto's, afwijkende van die van hexagonaal ijs, te verkrijgen van de regulaire kristallen, die ontstaan waren in mengsels van water met resp. propylalcohol, isopropylalcohol, methylaethylketon en pyridine. Steeds was het resultaat een foto van gewoon ijs.

Waarschijnlijk heeft er zich in het begin al eenig gewoon ijs gevormd en zooals wij straks reeds gezien hebben, zijn de regulaire kristallen niet bestendig. Wij moeten echter aannemen, dat de röntgenstralen de omzetting bevorderen, want ter contrôle hebben wij regulaire kristallen in het praeparatbuisje gebracht en dit gedurende een paar uur, even lang als de röntgenopname duurde, zonder bestraling op -35° C. laten staan, waarna bleek, dat de kristallen regulair gebleven waren.

Wanneer wij deze foto's, waarvan er één afgebeeld is (No. III), nauwkeurig beschouwen, kunnen wij daarin toch een paar lijnen meer, of in elk geval veel duidelijker zien, dan op de foto van gewoon ijs. Deze lijnen zouden dus afkomstig zijn van de regulaire kristallen, vóór dat

ze alle omgezet waren. Zij zijn op alle foto's van de omgezette kristallen terug te vinden.

Foto No. IV is ontstaan bij het opnemen van de regulaire kristallen, verkregen uit water met aceton. Deze foto vertoont veel gelijkenis met foto No. I, wat de plaats der meeste lijnen betreft, maar er zijn ook groote verschillen, vooral in intensiteit.

Bovendien komen op foto No. I meer lijnen voor.

Toen wij deze foto zagen, dachten wij, dat er toch regulaire hydraten waren ontstaan, maar tot onze verbazing was foto No. V (Zie fig. 4) van de regulaire kristallen, verkregen met propylaldehyd, identiek met foto No. IV.

Daar nu van deze drie foto's twee gelijk waren, konden wij hieruit niet onmiddellijk de conclusie trekken, dat de regulaire kristallen uit ijs bestaan.

Bovendien kan men zich voorstellen, dat hydraten van propylaldehyd resp. van aceton dezelfde röntgenfoto geven, wanneer er moleculen van de organische stof met elkaar verbonden zijn.

Twee moleculen aceton kan men dan als volgt weer-
geven, omdat de waterstof geen lijnen geeft:

$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ en 2 moleculen propylaldehyd aldus:



$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$. Wanneer op deze wijze ketens zouden



ontstaan, zouden deze dus volkomen gelijk worden.

Al is het het meest waarschijnlijk, dat de kristallen uit ijs bestaan, wij wilden dat toch ook direct bewijzen en wel door het acetongehalte van de regulaire kristallen te bepalen.

D. Bepaling van het acetongehalte der regulaire kristallen.

Deze werden bereid uit een oplossing met $\pm 60\%$ aceton en zoo goed mogelijk van de moederloog bevrijd door afzuigen dezer laatste, waarbij de kristallen echter nooit geheel droog werden verkregen. Van deze kristallen wogen wij een bepaalde hoeveelheid af in gesloten weegfleschjes, waarin zich eenig water bevond en bepaalden vervolgens van de ontstane oplossing het acetongehalte met behulp van jodium en NaOH, zooals KOLTHOFF ¹⁾ zulks beschrijft.

De omzettingsvergelijking luidt:



Aan 10 cc. acetonoplossing, die niet sterker mag zijn dan 0.03 molair, voegt men toe 5 cc. 4 N. NaOH en 25 cc. 0.1 N. Joodoplossing, waarna men haar eenige tijd, het best gedurende een half uur, laat staan.

Daarna zuurt men met HCl aan en titreert de overmaat jodium terug met een 0.1 N. thiosulfaatoplossing.

Ter contrôle van deze methode hebben wij een 24.81 % acetonoplossing bereid; wij vonden op deze wijze de volgende waarden voor het acetongehalte: 25.0, 24.75 en 24.62.

Zoo vonden wij voor het acetongehalte van regulaire kristallen, ontstaan in een 60 % acetonoplossing resp. 26.61; 26.32; 25.23 en 29.0 %.

Ook hebben wij het acetongehalte bepaald der dubbelbrekende kristallen, die, eveneens uit een 60 % acetonoplossing ontstaan, op dezelfde wijze behandeld waren als de regulaire. Wij vonden daarvoor 27.4 resp. 25.2 %.

Het acetongehalte van dubbelbrekende kristallen, ontstaan in een 40 % acetonoplossing, bleek 21.2 % te bedragen.

¹⁾ Die Massanalyse II, 430, Berlin, 1928.

Daar de kristallen niet steeds even droog zijn, loopen de waarden van hun acetongehalte natuurlijk uiteen.

Omdat het percentage aceton in de kristallen van gewoon ijs en in de regulaire kristallen zoo weinig verschilde, was het het meest waarschijnlijk, dat wij in beide gevallen te doen hebben gehad met ingesloten en aanhangende aceton.

In geval van vorming van een hydraat, zou dit ten minste 12 molec. water moeten bevatten, daar in het hydraat $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \pm 21\%$ aceton gebonden is.

Nemen wij echter aan, dat de regulaire kristallen uit $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bestaan, dan zou er in dat geval slechts $\pm 5\%$ ingesloten en aanhangende aceton aanwezig zijn, terwijl het acetongehalte van hexagonaal ijs meer dan 20% zou bedragen. Dit is wel zeer onwaarschijnlijk.

Nu is het mogelijk langs röntgenografische weg vast te stellen, welke andere hydraten van aceton hier a priori kunnen worden uitgeschakeld.

Daarom zij reeds hier vermeld, dat wij de grootte van de elementaire cel uit de foto's berekend hebben. Het volume van de cel bedraagt 907.03×10^{-24} cc. Deze berekening en de bepaling der dichtheid wordt in het volgende Hoofdstuk behandeld (Zie blz. 53).

Wanneer wij aannemen, dat de regulaire kristallen uit $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bestaan, moeten er 2 moleculen in een cel voorkomen, daar de dichtheid ± 1 is. Wij kunnen dan de dichtheid berekenen, want één molecuul heeft een massa van:

$$\frac{274}{6.062 \times 10^{23}} = 45.2 \times 10^{-23} \text{ gram}$$

($\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 274$).

$$\text{De dichtheid is } \frac{2 \times 45.2 \times 10^{-23}}{90.703 \times 10^{-23}} = 0.997.$$

Op dezelfde wijze kan men de dichtheid van andere hydraten berekenen.

Zoo vindt men voor $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$: $d = 1.054$.
Voor $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$: $d = 0.895$.

Daar de omzetting van de regulaire kristallen in hexagonaal ijs met uitzetting gepaard gaat (zie blz. 32), wordt $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ onmiddellijk als mogelijkheid uitgeschakeld, omdat deze dichtheid (0.895) kleiner is dan die van hexagonaal ijs (0.917).

De dichtheid bedraagt bovendien ± 1.056 (zie blz. 53), zoodat alleen het hydraat $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ mogelijk is.

Om nu het percentage gebonden aceton in de kristallen te leeren kennen, moeten wij het percentage moederloog, dat daarin aanwezig is, bepalen. Daartoe hebben wij aan de acetonoplossing een kleurstof toegevoegd, n.l. ponceaurood resp. fuchsine.

De kristallen ontstonden in een oplossing van de volgende samenstelling: 2 cc. 0.01 % kleurstofoplossing + 6 cc. H_2O + 12 cc. aceton. Nadat de kristallen zich gevormd hadden, werd de bovenstaande vloeistof in een kolfje overgeperst. Van deze moederloog bepaalden wij het kleurstof- en acetongehalte. Daarna deden wij de kristallen smelten en stelden van de ontstane smelt eveneens het kleurstof- en acetongehalte vast. Uit de verhouding tusschen het kleurstofgehalte der moederloog en dat der smelt kan men het percentage moederloog in de kristallen berekenen. Daar tevens het acetongehalte van de moederloog bekend is, kan men vaststellen, hoeveel aceton in de kristallen op rekening der daarin aanwezige moederloog moet worden gesteld.

Het verschil van het percentage aceton in de gesmolten kristallen en de berekende hoeveelheid aceton geeft aan, hoeveel aceton er in de kristallen gebonden is.

Wij hebben twee verschillende kleurstoffen gebruikt,

teneinde een fout als gevolg eener specifieke werking der kleurstof buiten te sluiten.

De verhouding tusschen het kleurstofgehalte in de moederloog en in de smelt hebben wij direct bepaald met behulp van een colorimeter van ENGELMANN, afgebeeld in Fig. 5.

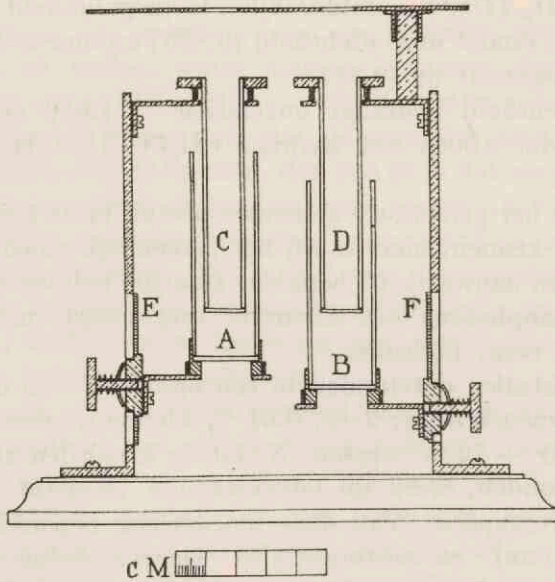


Fig. 5.

In de beide buisjes A en B, die een doorsnede hebben van ongeveer 1.5 cm, brengt men de twee te onderzoeken vloeistoffen. In deze buisjes passen twee andere C en D, die aan de onderkant afgesloten zijn met een glazen plaatje, met paraffine vastgekit. Paraffine was in dit geval het beste kitmiddel, daar andere gebruikelijke kitten op den duur oplossen in de gebruikte, vrij sterke, acetonoplossingen.

Het buisje A wordt vastgezet in een statiefje, het andere (B) kan men verschuiven, waardoor men de hoogte der

laag, door welke men heen ziet, veranderen kan. Men schuift nu B zoodanig op en neer, totdat men dezelfde kleur in beide buisjes waarneemt. De hoogte van de vloeistoflaag in A en B, welke zich tusschen de onderkant van C en A, resp. van D en B bevindt, kan men aflezen op de schaalverdeeling, die bij E en F is aangebracht.

Deze methode had voor ons het voordeel, dat men met kleine hoeveelheden werken kan. Er zij op gewezen, dat men een zoo gering mogelijke fout maakt, indien men aan het aceton-watremengsel, waaruit de kristallen zich zullen vormen, een zoodanige hoeveelheid kleurstof toevoegt, dat na afscheiding der kristallen, noch verdunning der moederloog, noch die der smelt vereischt wordt, om vloeistoffen te verkrijgen, welker kleur in de colorimeter direct kan worden vergeleken.

In Tabel 3 zijn twee waarden voor het percentage moederloog vermeld, daar de colorimetrische bepalingen eenigszins uiteenliepen.

Het scheiden van de kristallen en de vloeistof was moeilijk; afzuigen konden wij niet, daar er dan aceton verdampen zou. In de eerste proeven hebben wij 20 cc. oplossing gebruikt en de bovenstaande vloeistof konden wij toen vrij gemakkelijk overpersen. Dit moet snel geschieden, daar men anders kans loopt, dat er gewoon ijs op de regulaire kristallen ontstaat. De kristallen werden tegengehouden met behulp van een propje watten.

Later namen wij echter 50 cc. oplossing, omdat er het volgende bezwaar aan de gevolgdde methode is verbonden: Wanneer er in de oplossing ijs ontstaat, blijft de verhouding van het aceton- en kleurstofgehalte in de vloeistof constant; zoodra er echter een hydraat gevormd wordt, neemt de acetonconcentratie in de bovenstaande vloeistof minder snel toe dan de kleurstofconcentratie. De fout wordt klein, wanneer men veel vloeistof gebruikt en weinig kristallen doet ontstaan. Bij het werken met veel

grootere hoeveelheden hebben wij de vloeistof van de kristallen gescheiden met behulp van een koperen stamper, waarin kleine gaatjes geboord waren. Deze stamper werd omgeven met een lapje katoen en paste nauwkeurig in de buis, waarin de kristallen gevormd waren. Door de gaatjes perst men de vloeistof naar boven. De kristallen bleven op deze wijze natuurlijk vochtig, wat echter geen bezwaar was, omdat het percentage moederloog toch bepaald werd. Na het afpersen van de vloeistof onderzochten wij de kristallen altijd onder het polarisatiemicroscop, waarbij meermalen bleek, dat zij na deze behandeling omgezet waren, waardoor de proef waardeloos was.

In Tabel 3 vindt men in de eerste kolom de naam der gebruikte kleurstof, in de tweede het percentage moederloog in de kristallen, in de derde het acetongehalte der moederloog in %, in de vierde het percentage aceton, dat voor de kristallen was berekend (dus de aanhangende en ingesloten aceton samen) en in de vijfde kolom het percentage aceton, dat gevonden is in de gesmolten kristallen.

Daar er zooveel moederloog in de kristallen bleef, moesten wij veel minder gebonden aceton vinden, dan het hydraat zelf bevat, maar voor $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13 \text{ aq.}$ moet er bij een hoeveelheid moederloog van 75 % toch ± 5 % aceton overblijven.

Uit de tabel blijkt, dat dat nooit het geval is geweest. De afwijkingen zijn zoowel positief als negatief, zoodat hiermede bewezen is, dat deze regulaire kristallen niet uit $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot 13 \text{ aq.}$ of uit een ander hydraat kunnen bestaan.

De laatste twee bepalingen hebben wij verricht met hexagonaal ijs om vast te stellen, hoe groot de afwijking dan zou zijn. Wij zien uit de Tabel, dat er geen verschil bestaat met de voorafgaande bepalingen.

Wij hebben nu dus bewezen, dat de regulaire kristallen, verkregen met aceton, uit ijs bestaan, maar dit geldt

Tabel 3.

Naam der gebruikte kleurstof	Percentage moederloog in %	Acetongeh. moederloog in %	Berekend ingesl. aceton in %	Gevonden acetongeh. der smelt in %	Vershil in %	Hoeveelheid gebruikte oplossing	Kristallen
Ponceaurood	69.9	55.3	38.6	38.5	-0.1	20 cc.	regulair
Ponceaurood	71.3	55.3	39.4	38.5	-0.9	20 "	"
Ponceaurood	75.0	58.1	43.6	44.7	+1.1	20 cc.	regulair
Fuchsine ...	76.9	58.1	44.7	44.7	0.0	20 "	"
Fuchsine ...	63.8	62.7	40.0	40.6	+0.6	20 cc.	regulair
Ponceaurood	66.7	62.7	41.8	40.6	-1.2	20 "	"
Ponceaurood	85.1	53.4	45.5	44.4	-1.1	50 cc.	regulair
Fuchsine ...	87.0	53.4	46.5	44.4	-2.1	50 "	"
Fuchsine ...	46.6	68.1	31.9	29.8	-2.1	50 cc.	regulair
Ponceaurood	43.7	68.1	29.8	29.8	0.0	50 "	"
Ponceaurood	90.9	29.2	26.5	24.8	-1.7	50 cc.	dubbelbrekend
Ponceaurood	87.0	29.2	25.4	24.8	-0.6	50 "	"
Ponceaurood	93.0	36.0	33.4	34.2	+0.8	50 cc.	dubbelbrekend
Ponceaurood	95.0	36.0	34.3	34.2	-0.1	50 "	"

niet zonder meer voor al de andere regulaire kristallen.

Ter contrôle hebben wij deze zelfde methode toegepast op de regulaire kristallen, verkregen met pyridine.

E. Bepaling van het pyridinegehalte van de regulaire kristallen.

Deze proeven hadden volkomen hetzelfde verloop als die met aceton, alleen bleken hier veel meer moeilijkheden aan verbonden te zijn. De kristallen, met pyridine verkregen, zetten blijkbaar zeer snel om, want dikwijls, wanneer de vloeistof afgeperst was, waren zij dubbelbrekend geworden. Daarom persten wij zoo voorzichtig mogelijk af, waardoor het moederlooggehalte meestal veel te groot werd. Wij hebben getracht de vloeistof bij -30° C. af te zuigen, maar dat duurde veel te lang en was bovendien ook niet afdoende.

Het is hieraan toe te schrijven, dat er slechts een klein aantal proeven gelukt is. De resultaten zijn in Tabel 4 verenigd.

Het pyridinegehalte bepaalden wij door titratie met HCl, waarbij wij als indicator gebruikten een mengsel van één deel 0.1 % oplossing van dimethylgeel in alcohol en één deel 0.1 % oplossing van methyleenblauw in dezelfde vloeistof. De kleuromslag is van groen tot lichtblauw-violet. Deze methode was voor ons voldoende nauwkeurig, zooals uit de volgende proeven blijkt; wij hebben een oplossing bereid met 24.71 % pyridine en vonden daarvoor resp. 24.76; 24.69; 24.64; 24.65; 24.69 en 24.57 % pyridine.

Uit Tabel 4 blijkt, dat deze regulaire kristallen eveneens uit ijs bestaan.

F. Resultaten van het onderzoek.

Wij hebben dus nu bewezen, dat de regulaire kristallen, verkregen met aceton resp. met pyridine, uit ijs bestaan.

Tabel 4.

Naam der gebruikte kleurstof	Percentage moederloog in %	Pyrid.geh. moederloog in %	Berekend ingesl. pyridine in %	Gevonden pyrid.geh. in %	Vershil in %	Hoeveelheid gebruikte oplossing	Kristallen
Fuchsine	83.3	58.2	48.5	48.2	-0.3	50 cc.	regulair
Fuchsine	78.0	61.0	47.5	45.3	-2.2	50 cc.	regulair
Fuchsine	73.3	66.3	48.6	48.7	+0.1	50 cc.	regulair
	71.7	66.3	47.5	48.7	+1.2	50 "	"
Ponceaurood . .	83.7	68.0	56.9	57.3	+0.4	50 cc.	regulair
Ponceaurood . .	80.0	60.7	48.5	48.7	+0.2	50 cc.	regulair

Daar de regulaire kristallen, verkregen met propylaldehyd, dezelfde röntgenfoto leveren als die, verkregen met aceton, bestaan eerstgenoemde dus eveneens uit ijs.

Het ligt nu voor de hand aan te nemen, dat ook de kristallen, gevormd uit de mengsels van water met propyl-, isopropyl- resp. allylalcohol en met methylaethylketon regulair ijs zijn, terwijl er waarschijnlijk nog talloze andere vloeistoffen bestaan, die eveneens regulair ijs leveren.

Terloops zij hier nog vermeld, dat de regulaire kristallen, verkregen met propyl- en isopropylalcohol in eenzelfde vloeistof zweven als de regulaire kristallen, verkregen uit aceton- resp. pyridine-watermengsels, zoodat de dichtheid van al deze kristallen dezelfde is.

Een moeilijkheid levert thans nog de röntgenfoto der regulaire kristallen, verkregen met acetaldehyd.

Wij hebben de lijnen gemeten en vergeleken met die der foto's No. IV en V. Zeer veel lijnen zijn eenigszins verschoven, maar een enkele ontbreekt, een enkele is er te veel, zoodat wij veronderstellen, dat er een mengsel is ontstaan, waarin twee stoffen voorkomen. Dit zou in het geheel niet verwonderlijk zijn, daar bekend is, dat acetaldehyd allerlei polymerisaties vertoont. Wij geven bij wijze van voorbeeld een foto (No. VI fig. 4) van paraldehyd en een van metaldehyd (No. VII). In deze foto's zien wij in het midden lijnen, die, wat plaats betreft, wel overeen kunnen komen met de lijnen, welke in foto No. I te veel zijn. Bovendien zagen wij bij afkoeling van acetaldehyd wel eens fijne naaldjes, welke wellicht aanleiding gaven tot de genoemde afwijking. Nader onderzoek in deze richting is gewenscht.

HOOFDSTUK IV.

BEREKENING DER STRUCTUUR VAN REGULAIR IJS.

A. *Bepaling van de grootte der elementaire cel.*

Voor de berekening der structuur van het regulaire ijs hebben wij gebruik gemaakt van de twee beste röntgenfoto's, die wij verkregen hadden. Deze waren de beide foto's van ijs, ontstaan uit water-aceton, resp. uit water-propylaldehydmengsels (No. IV en V), welke immers identiek waren.

Te voren worde opgemerkt, dat, wanneer men deze foto's vergelijkt met die, zooals zij bij andere stoffen gebruikt worden voor de berekening der structuur, men onmiddellijk ziet, dat wij met onze foto's nooit dezelfde nauwkeurigheid kunnen bereiken:

Ten eerste zijn de lijnen veel te breed.

Ten einde dit te verbeteren, zouden wij een kleiner diafragma en een nauwer praeparatbuisje hebben moeten gebruiken. Daardoor zou echter de belichtingstijd sterk toenemen, maar, zooals uit het vorige Hoofdstuk gebleken is, kostte het reeds veel moeite de temperatuur onafgebroken gedurende twee uur laag te houden, zoodat wij met onze apparatuur zeker niet langer konden belichten.

Een tweede bezwaar is, dat wij het praeparat niet op de gewone wijze konden centreeren, doordat het praeparatbuisje, gevuld met regulaire kristallen, steeds tot -35° C. gekoeld moest blijven.

Terwijl wij ons voorstellen later de experimenteele techniek te verbeteren en de metingen met grooter nauwkeurigheid te herhalen, stellen wij ons hier met de op boven beschreven wijze verkregen foto's tevreden.

De afstand tusschen de lijnen hebben wij gemeten op een $\frac{1}{4}$ mm schaal, aangezien de lijnen te zwak en te breed waren voor metingen met behulp van een comparateur op de wijze, zooals FAVEJEE ¹⁾ beschrijft. Vervolgens hebben wij een correctie aangebracht voor de krimpung van de film en voor de excentriciteit van de camera.

In Tabel 5 staat in de eerste twee kolommen de waarde van $\sin^2\theta$, berekend uit de beide foto's. Wij namen de gemiddelde waarde daarvan voor het bepalen van de ribbe der elementaire cel met behulp van de formule:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \Sigma h^2.$$

De indiceering van de vlakken verrichtten wij op de gebruikelijke wijze door graphisch $\log \sin^2\theta$ uit te zetten, evenals de logarithmen van de som der quadraten $h^2 + k^2 + l^2$ en deze zoo langs elkaar te verschuiven, totdat de overeenstemming het grootst was.

Met zekerheid konden wij de indices tot en met 400 aangeven, zoodat wij deze gebruikt hebben om met de methode der kleinste quadraten de gemeenschappelijke factor $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ te bepalen.

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = 0.00632$$

$$a = 9.68 \text{ \AA}$$

Om het aantal moleculen per cel te kunnen berekenen, moesten wij nu eerst de dichtheid van het regulaire ijs ten naastenbij kennen.

¹⁾ Diss. J. C. I. FAVEJEE, Utrecht (1935).

Tabel 5.

$\sin^2\theta$ uit foto met acetone	$\sin^2\theta$ uit foto met propylaldehyd	gem. $\sin^2\theta$	h k l	ber. $\sin^2\theta$
0.0060	0.0062	0.0061	100	0.0063
0.0234	0.0239	0.0236	200	0.0252
0.0314	0.0315	0.0315	210	0.0316
0.0376	0.0384	0.0380	211	0.0379
0.0477	0.0472	0.0474	220	0.0506
0.0532	0.0553	0.0543	{ 300 } { 221 }	0.0569
0.0630	0.0627	0.0628	310	0.0632
0.0695	0.0702	0.0698	311	0.0695
0.0821	0.0788	0.0788	222	0.0758
	0.0825	0.0823	320	0.0822
	0.0881	0.0881	321	0.0885
0.1031	0.1021	0.1026	400	0.1011
0.1177	0.1185			
0.1330	0.1337			
0.1431	0.1463			
0.1668	0.1666			
0.2674				
0.2980				

B. Bepaling van de dichtheid van regulair ijs volgens ANDREAE.

Een der weinige methoden, welke ons in staat stelt de dichtheid eener vaste stof met nauwkeurigheid te bepalen is die van ANDREAE ¹⁾. Deze methode kunnen wij hier niet zoo zonder meer toepassen, omdat in ons geval zoowel water als acetone verdampen kan.

Wij hadden ons de gang der bepaling als volgt voorgesteld:

¹⁾ Z. physik. Chem. **82**, 109 (1913).

In een dilatometer, waarvan het volume bij -30° C. bepaald is, brengen wij een bekende hoeveelheid water en een bekende hoeveelheid aceton. Daarna wordt de dilatometer afgekoeld, opdat er regulaire kristallen gevormd kunnen worden. Vervolgens bepalen wij het volume van de kristal massa en de bovenstaande vloeistof bij -30° C.

Wij moeten er natuurlijk voor zorgen, dat wij zooveel vloeistof in de dilatometer brengen, dat de meniscus na het uitkristalliseeren in de capillair komt te staan.

Wanneer wij eerst nog de oplosbaarheid van het regulaire ijs in aceton bij -30° C. bepaald hebben en tevens de dichtheid van de verzadigde oplossing bij die temperatuur, hebben wij de noodige gegevens om de dichtheid van het regulaire ijs te kunnen berekenen.

Stel het gewicht van het water gelijk aan m_1 , dat van de aceton gelijk aan m_2 , het volume van de kristal massa en de vloeistof gelijk aan V , de dichtheid van de verzadigde oplossing gelijk aan d en het percentage aceton in de verzadigde oplossing bij -30° C. gelijk aan a .

In m_2 g aceton blijft $m_2 \frac{100 - a}{a}$ g H_2O opgelost.

Er is dus $m_1 - m_2 \frac{100 - a}{a}$ g ijs ontstaan.

Het volume van de bovenstaande verzadigde oplossing

$$= \frac{m_1 + m_2 \frac{100 - a}{a}}{d}.$$

Het volume van de regulaire kristallen is:

$$V - \frac{m_1 + m_2 \frac{100 - a}{a}}{d}.$$

De dichtheid van het ijs wordt dan tenslotte:

$$d = \frac{m_1 - m_2 \frac{100 - a}{a}}{V - \frac{m_2 + m_2 \frac{100 - a}{a}}{d}}$$

De oplosbaarheid en de dichtheid der verzadigde oplossing hebben wij op de bekende wijze bepaald, hetgeen zonder al te veel moeite gelukte, daar er hier geen groote nauwkeurigheid vereischt werd.

De proef zelf leverde echter een onoverkomenlijk bezwaar op. Het voordeel van de methode van ANDREAE is, dat de hierbij gevormde kristallen geen lucht bevatten en daarom hadden wij ondersteld, dat in ons geval, wanneer wij de kristallen doen ontstaan in uitgekookt water en uitgekookte aceton, deze eveneens luchtvrij zouden zijn. Het tegendeel bleek echter bij het smelten van de kristallen, toen de eene gasbel na de andere uit de vloeistof opsteeg. Hoe het mogelijk was, dat, niettegenstaande de genomen voorzorgen, een zoo groote hoeveelheid gas aanwezig was, is ons niet duidelijk geworden; de methode werd echter in dit geval onbruikbaar.

C. Bepaling van de dichtheid van regulair ijs volgens de zweefmethode.

Tenslotte hebben wij een voorloopige waarde voor de dichtheid van regulair ijs volgens de zweefmethode vastgesteld.

De vloeistoffen, welke men hiervoor kan gebruiken, moesten natuurlijk bij -30° C. vloeibaar blijven en mochten bij deze temperatuur ook niet visceus worden. Verder moesten ze aan de eisch voldoen, dat ze de omzetting van regulair in hexagonaal ijs niet bevorderen en evenmin mocht het ijs er in oplossen.

Het best voldeed een mengsel van hoog kokende petroleum (kpt. 212—255°, $d_4^{30} = 0.8024$) en CCl_4 .

De ijskristalletjes werden gemaakt in een mengsel van acetone en water (Zie blz. 32).

Ook bij de zweefmethode werkt ingesloten lucht storend, maar wij gingen van de gedachte uit, dat de grootere kristallen de grootste hoeveelheid lucht zouden bevatten en de kleine geen of heel weinig. Wij moesten dus een mengsel zoeken, waarin de grootere kristallen stijgen, maar waarin enkele kleinere blijven zweven. Zoodra dit het geval is, weten wij, dat de dichtheid van regulair ijs zeker zoo groot moet zijn als de dichtheid van het mengsel. Hieruit blijkt wel, dat wij de dichtheid op deze wijze slechts zeer ten naastenbij kunnen bepalen.

Voor ons was de nauwkeurigheid dezer methode echter voldoende, aangezien het er ons alleen om te doen was het aantal moleculen per cel te kunnen berekenen. Later kan men dan immers met behulp van de röntgenfoto's de dichtheid nauwkeuriger te weten komen.

Wij gingen nu als volgt te werk: een glazen vat, inhoud ± 6 liter, diende als thermostaat. Het was gevuld met alcohol, waarvan door toevoeging van kleine stukjes vast koolzuur de temperatuur op -30°C . binnen 0.5°C . constant gehouden werd. Het vat stond in een kistje, in welks voor- en achterwand in het midden een opening was gemaakt. Achter de laatste werd een elektrische lamp geplaatst, zoodat wij de beweging van de kristallen in een glazen buis, welke in de thermostaat stond, konden waarnemen met behulp van een kijker, welks oculair van kruisdraden voorzien was.

De eerste drie mengsels hadden respectievelijk een dichtheid van 1.14, 1.11 en 1.07. In het eerste mengsel stegen alle kristalletjes snel, in het tweede veel langzamer, terwijl, wat het laatste betreft, men niet met zekerheid kon vaststellen in welke richting de beweging

plaats vond. Wij leidden hieruit af, dat de dichtheid niet veel van 1.07 zou verschillen.

De dichtheden van de volgende drie mengsels waren 1.09, 1.07 en 1.03.

In het eerste mengsel stegen de kristallen allen langzaam en in het laatste stegen de grootere kristallen, maar er zonken vele kleine, zoodat de gezochte dichtheid grooter moet zijn dan 1.03.

Vervolgens deden wij de dichtheden van de mengsels steeds meer tot elkaar naderen, maar het was moeilijk vast te stellen in welk mengsel de kristalletjes juist niet meer zonken.

Na vele waarnemingen bleek een mengsel van 31.9 g hoogkokende petroleum en 21.7 g CCl_4 het best te voldoen. De kleine kristallen zonken niet op de bodem, maar bleven door de geheele oplossing verspreid. Bovenop dreven een massa grootere kristallen, waarin men (in sommige) de luchtbelletjes met het bloote oog kon zien.

De dichtheid van dit mengsel hebben wij bij -30°C . bepaald. Wij vonden daarvoor 1.056 en 1.057. Met deze waarde voor de dichtheid van regulair ijs hebben wij het aantal moleculen per cel berekend.

D. Berekening van het aantal moleculen per cel.

De ribbe van de elementaire cel is 9.68 Å en het volume van de cel is dan 907.03×10^{-24} cc.

Daar het moleculair gewicht van water 18 bedraagt, heeft één molecuul een massa van $\frac{18}{6.062 \times 10^{23}} = 2.969 \times 10^{-23}$.

De dichtheid van het regulaire ijs is 1.056; de cel bevat dus $\frac{1.056 \times 907.03 \times 10^{-24}}{2.969 \times 10^{-23}} = 32.25$ moleculen.

Wij nemen hiervoor: 32.

Omgekeerd kunnen wij nu de dichtheid van het regulaire ijs berekenen. Zij bedraagt $\frac{32 \times 2.969}{90.703} = 1.048$ (bij -35°C).

E. Berekening van de structuur.

Wij kunnen alleen de plaatsen van de 32 zuurstofionen te weten komen, omdat het waterstofion geen electronen meer bezit en dus niet meewerkt aan het totstandkomen van het röntgendiagram. Indien wij geen ionenrooster aannemen, mogen wij feitelijk de invloed der waterstof niet geheel verwaarloozen, al blijft ze veel geringer dan die van de zuurstof.

Om de ruimtgroep te vinden, waartoe het kristal behoort, moeten wij nagaan of er regelmatigheden bij de intensiteiten optreden, daar elke groep immers door de aanwezigheid van symmetrie-elementen uitdoovingen van bepaalde reflecties veroorzaakt.

Wanneer wij in Tabel 5 nagaan, welke reflecties ontbreken, missen wij alleen 110 en 111 (ze zijn heel zwak te zien) en misschien ook 222. Daar wij de indices na 400 niet met zekerheid konden vaststellen, laten wij deze voorloopig rusten. Tot 400 zijn verder alle reflecties aanwezig. Hieruit volgt, dat alleen de ruimtgroepen $T^1 - P23$; $T_h^1 - Pm3$; $T_d^1 - P43m$; $O^1 - P43$ en $O_h^1 - Pm3m$ mogelijk zijn.

In geen van deze groepen komen echter 32 gelijkwaardige punten voor, zoodat wij de 32 zuurstofionen ook in groepen moeten splitsen.

Men kan 32 verdeelen in $24 + 8$, $2 \times 12 + 8$ of $24 + 2 \times 4$ enz.

Ook volgens de „Regel der Sparsamkeit” van PAULING, die tot uitdrukking brengt, dat het aantal kristalchemisch ongelijkwaardige componenten in een kristal meestal klein

is, is de verdeeling in $24 + 8$ het meest waarschijnlijk, zoodat wij alleen dit geval uitwerken.

Dit is natuurlijk louter een veronderstelling en de structuur, die wij straks zullen geven, is dan ook slechts een mogelijkheid. Wij kunnen nooit bewijzen, dat het ijs beslist deze structuur heeft.

Door deze hypothese vervallen de ruimtegroepen $T_d^1 - P43m$ en $T^1 - P23$, aangezien hierin 24 en 8 gelijkwaardige punten niet mogelijk zijn, zoodat alleen de groepen $T_h^1 - Pm3$; $O^1 - P43$ en $O_h^1 - Pm3m$ overblijven.

Wij beginnen met de groep $O_h^1 - Pm3m$, die de hoogste symmetrie heeft.

De acht gelijkwaardige ionen moeten liggen op de 4 diagonalen en in elk octant ligt er dus 1.

De 24 ionen kunnen wij echter nog op 3 wijzen plaatsen ¹⁾, n.l.:

$$1e. \text{ oyz; zoy; yzo; ozy; yoz; zyo;}$$

$$\overline{\text{oyz}}; \overline{\text{zoy}}; \overline{\text{yzo}}; \overline{\text{ozy}}; \overline{\text{yoz}}; \overline{\text{zyo}};$$

$$\overline{\text{oyz}}; \overline{\text{zoy}}; \overline{\text{yzo}}; \overline{\text{ozy}}; \overline{\text{yoz}}; \overline{\text{zyo}};$$

$$\overline{\text{oyz}}; \overline{\text{zoy}}; \overline{\text{yzo}}; \overline{\text{ozy}}; \overline{\text{yoz}}; \overline{\text{zyo}}.$$

$$2e. \frac{1}{2}\text{ yz; } z\frac{1}{2}\text{ y; } yz\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\text{ zy; } y\frac{1}{2}\text{ z; } zy\frac{1}{2};$$

$$\frac{1}{2}\overline{\text{yz}}; z\frac{1}{2}\overline{\text{y}}; \overline{\text{yz}}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\overline{\text{zy}}; \overline{\text{y}}\frac{1}{2}\overline{\text{z}}; \overline{\text{zy}}\frac{1}{2};$$

$$\frac{1}{2}\text{ yz; } z\frac{1}{2}\text{ y; } yz\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\overline{\text{zy}}; \overline{\text{y}}\frac{1}{2}\overline{\text{z}}; \overline{\text{zy}}\frac{1}{2};$$

$$\frac{1}{2}\overline{\text{yz}}; z\frac{1}{2}\overline{\text{y}}; \overline{\text{yz}}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\overline{\text{zy}}; \overline{\text{y}}\frac{1}{2}\overline{\text{z}}; \overline{\text{zy}}\frac{1}{2}.$$

$$3e. \text{ xxz; xzx; zxx; } \overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}};$$

$$\overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}}; \overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}};$$

$$\overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}}; \overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}};$$

$$\overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}}; \overline{\text{xxz}}; \overline{\text{xzx}}; \overline{\text{zxx}}.$$

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin, 1935, blz. 353.

Beschouwen wij deze drie gevallen nader, dan zien wij, dat bij de eerste en tweede schikking telkens 6 ionen bij elkaar komen te liggen. In 4 octanten zou dan één zuurstofion geplaatst zijn en in de 4 andere octanten groepjes van 6 ionen en één ion, hetgeen zeer onwaarschijnlijk is.

In het derde geval krijgen wij in elk octant groepjes van 3 ionen en 1, hetgeen heel goed mogelijk is, zoodat wij van de groep $O_h^1 - Pm3m$ alleen met deze plaatsing der O-ionen de intensiteiten berekend hebben en wel met behulp van de volgende formule:

$$I \sim \nu S^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times f_{O^{-2}} A e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}.$$

ν is de vlakkenaanalfactor, S de structuurfactor, θ de glanshoek, $f_{O^{-2}}$ is de verstrooiingsfactor voor een zuurstofion, A de absorptiecoëfficiënt en $e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ een temperatuurfactor.

De vlakkenaanalfactor is bekend en staat in de tweede kolom van Tabel 7 (blz. 59).

Wanneer wij de coördinaten van de 24 gelijkwaardige punten en de 8 punten respectievelijk $x_1 x_1 z_1$ en $x_2 x_2 x_2$ noemen, vindt men voor de structuurfactor:

$$S = 8 (\cos 2\pi h x_1 \times \cos 2\pi k x_1 \times \cos 2\pi l z_1 + \cos 2\pi l x_1 \times \cos 2\pi h x_1 \times \cos 2\pi k z_1 + \cos 2\pi k x_1 \times \cos 2\pi l x_1 \times \cos 2\pi h z_1 + \cos 2\pi h x_2 \times \cos 2\pi k x_2 \times \cos 2\pi l x_2).$$

θ hebben wij berekend uit de foto's.

Het verstrooiend vermogen der ionen, dat afhankelijk is van θ , hebben wij graphisch afgeleid uit de Tabellen van HARTREE ¹⁾.

De absorptie is bij benadering evenredig met θ en daar wij alleen de intensiteiten van de verschillende lijnen

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin, 1935, blz. 571.

willen vergelijken, hebben wij voor de absorptie θ ingevuld.

De formule van DEBYE—WALLER voor B luidt:

$$B = \frac{6h^2}{mk\Theta} \frac{\Phi(x)}{x} + 1/4.$$

Hierin is m de massa van het atoom, h de constante van PLANCK, k de constante van BOLTZMANN, Θ de karakteristieke temperatuur van het kristal ($\Theta = \frac{hv_{\max}}{k}$)

en $x = \frac{\Theta}{T}$, waarin T de absolute temperatuur voorstelt.

De functie $\Phi(x)$ is bekend, maar Θ niet. Θ varieert voor zachte kristallen van 80—300 en stijgt tot 2340 voor diamant ¹⁾.

Wij hebben B voor 3 verschillende waarden van Θ uitgerekend.

Voor $\Theta = 100$	$B = 17.2 \times 10^{-16}$
$\Theta = 200$	$B = 4.3 \times 10^{-16}$
$\Theta = 300$	$B = 1.99 \times 10^{-16}$

In Tabel 6 is $e^{-B} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2$ voor de verschillende reflecties aangegeven.

De beste overeenstemming tusschen de berekende en de geschatte intensiteiten vonden wij voor $\Theta = 200$, zoodat wij deze waarde gebruikt hebben voor de berekening van de temperatuurfactor.

Daar onze foto's niet sterker waren, zijn wij met de berekening van de intensiteiten niet verder gegaan dan 500.

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin 1935, blz. 570.

Tabel 6.

h k l	$e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ $B=1.99 \times 10^{-16}$	$e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ $B=4.3 \times 10^{-16}$	$e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$ $B=17.2 \times 10^{-16}$
100	0.995	0.99	0.95
110	0.990	0.98	0.91
111	0.985	0.97	0.87
200	0.980	0.96	0.84
210	0.975	0.94	0.79
211	0.970	0.93	0.76
220	0.960	0.91	0.71
300	0.955	0.90	0.68
310	0.950	0.89	0.63
311	0.940	0.88	0.61
222	0.935	0.87	0.58
320	0.930	0.86	0.55
321	0.925	0.85	0.53
400	0.915	0.83	0.48
410	0.910	0.82	0.46
411	0.905	0.81	0.44
331	0.905	0.80	0.42
420	0.900	0.79	0.40
421	0.895	0.79	0.38
332	0.890	0.78	0.36
422	0.880	0.76	0.33
500	0.875	0.75	0.32
510	0.870	0.74	0.30
511	0.865	0.73	0.29

Voor $x_1 = 0.184$, $z_1 = 0.385$ en $x_2 = 0.330$ vonden wij een behoorlijke overeenstemming tusschen de berekende en de geschatte intensiteiten, zooals uit Tabel 7 te zien is.

Tabel 7.

h k l	ν	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \theta \times f_{O-2}$	Berekende intensiteit	Geschatte intensiteit
100	6	237.0	166	z
110	12	156.8	45	zzz
111	8	119.7	80	zzz
200	6	101.9	1176	s
210	24	80.6	342	s
211	24	71.1	101	m
220	12	59.1	122	m—z
300	6	52.7	345	zs
221	24			
310	24	47.4	6	z
311	24	42.3	480	zs
222	8	39.0	—	—
320	24	36.0	88	zz—z
321	24	33.5	80	zz—z
400	6	29.7	275	} zz
410	24	26.4	90	
322				
411	24	24.7	30	—
330	12			
331	24	23.2	570	} z
420	24	22.7	200	
421	24	21.0	—	—
332	24	20.9	24	—
422	24	19.3	108	z—zz
500	6	18.4	286	s
430	24			

Nog duidelijker blijkt dit uit de volgende grafiek (Fig. 6), waarin de ordinaten naar boven de berekende en naar beneden de geschatte intensiteiten aangeven. Op de horizontale as is θ uitgezet.

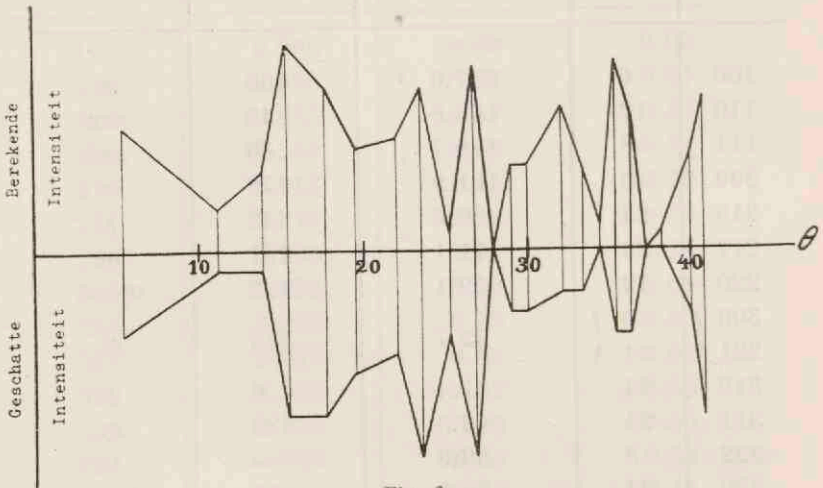


Fig. 6.

Misschien moeten later de parameters nog iets gewijzigd worden, wanneer de verdere reflecties bekend zijn, maar veel zal dat aan het model niet veranderen.

Wij hebben dezelfde berekeningen met de twee andere ruimtgroepen uitgevoerd, n.l. met $T_h^1 - Pm3$ en $O^1 - P43$, maar konden niet hetzelfde of een beter resultaat verkrijgen, zoodat wij aannemen, dat $O_h^1 - Pm3m$ de juiste groep is.

F. Bespreking van het model.

Hierboven (blz. 56) hebben wij reeds gezien, dat in elk octant van de elementaire cel $3 + 1$ zuurstofionen komen te liggen. Nu de coördinaten van de verschillende punten bekend zijn, kunnen wij de afstand van de verschillende

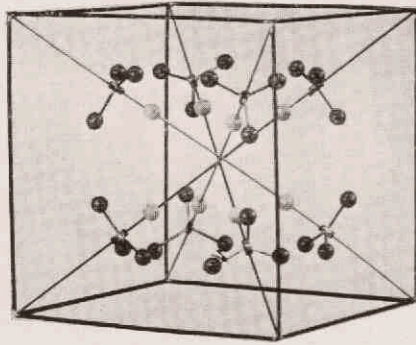


Fig. 7.

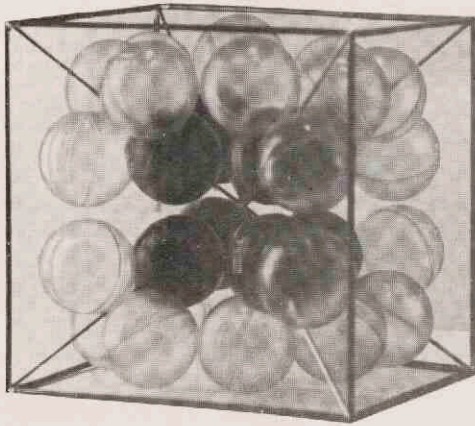


Fig. 8.

ionen tot elkaar berekenen. De drie gelijkwaardige zuurstofionen, waarvan de coördinaten resp. (0.184; 0.184; 0.385); (0.184; 0.385; 0.184) en (0.385; 0.184; 0.184) bedragen, liggen op de omtrek van een cirkel, welks vlak \perp staat op de lichaamsdiagonaal. De afstand tusschen 2 van deze ionen = $\sqrt{2 \times (0.385 - 0.184)^2 \times 9.68} = 2.71 \text{ \AA}$ (de ribbe van de elementaire cel = 9.68 \AA). Daar de ionen een gelijkzijdige driehoek vormen, is de straal van de cirkel gelijk aan $\frac{2.71}{\sqrt{3}} = 1.55 \text{ \AA}$. Met deze gegevens kan

men de plaats van het middelpunt van de cirkel berekenen en dit blijkt ongeveer op $\frac{1}{4}$ van de diagonaal te liggen.

De acht gelijkwaardige zuurstofionen, welker coördinaten (0.330; 0.330; 0.330) zijn, liggen ongeveer op een $\frac{1}{3}$ van de lichaamsdiagonaal.

In de eerste foto (Fig. 7) geven de donkere bolletjes de plaats aan van de middelpunten der 24 gelijkwaardige zuurstofionen en de lichte die der overige 8 ionen.

Volgens v. GOLDSCHMIDT en PAULING ¹⁾ is de straal van een zuurstofion 1.32 resp. 1.40, zoodat de drie gelijkwaardige ionen vrijwel tegen elkaar liggen.

De afstand van het vierde ion tot elk dier ionen is kleiner, n.l. 2.12 \AA . Dit ion moet dus met een groote kracht door de drie anderen worden aangetrokken.

De tweede foto (Fig. 8) geeft een beeld van de vulling der ruimte. Thans stellen de lichte bollen de 24 gelijkwaardige zuurstofionen voor.

Uit de foto ziet men, dat er telkens groepjes van 4 zuurstofionen bij elkaar liggen, want de afstand tusschen 2 groepen is veel grooter dan die van deze 4 onderling. Dit leidt tot de onderstelling, dat regulair ijs is opgebouwd uit $(\text{H}_2\text{O})_4$.

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Berlin, 611 (1935), blz. 611.

Dergelijke tetraëders van zuurstof komen meer voor, o.a. in orthosilicaten en spinellen.

Over de plaats der waterstofionen kan men niets met zekerheid zeggen; ze moeten alleen een regulaire symmetrie hebben.

Beschouwt men het model nauwkeuriger, dan rijst de vraag, hoe het mogelijk is, dat de vier zuurstofionen, die elkaar toch sterk afstooten, bijeen kunnen blijven. In de overeenkomstige gevallen van silicaten en spinellen is zulks verklaarbaar, doordat in het centrum van de tetraëders bij silicaten zich het Si-ion en bij spinellen het Mg-ion bevindt. Dit wekt het vermoeden, dat ook hier in het midden van de zuurstoftetraëders één of meer positieve ionen geplaatst moeten zijn, men zou b.v. kunnen denken aan 4 waterstofionen. Tegen deze onderstelling pleit, dat dan de moeilijkheid optreedt, dat de waterstofionen elkaar afstooten. Een oplossing zou gevonden kunnen worden in deze zin, dat drie H-ionen met drie gelijkwaardige O-ionen dipolen vormen, terwijl een vierde H-ion zóó is geplaatst, dat een tegengestelde dipool ontstaat in het vierde O-ion, zoodanig, dat dit laatste door de drie andere aangetrokken wordt en daarbij ook deze drie samenhoudt.

Natuurlijk moet men dan ook rekening houden met de vraag of er plaats is voor de bedoelde H-ionen. Daarbij moge echter gewezen worden op de waarschijnlijkheid, dat het H-ion in het O-ion kan doordringen, zoodat het ontstane OH-ion niet veel grooter is, dan het O-ion zelf.

Wat de plaats der overige H-ionen betreft: voor deze kan men ruimte vinden in de kuiltjes der tetraëders. Deze plaatsing zal invloed hebben op de richting der dipolen, maar zal aan het geheele bouwsel een grootere sterkte kunnen verleen.

Zóó beschouwd, komen wij tot een bouw uit H- en OH-ionen.

Tenslotte willen wij er nog nadrukkelijk op wijzen, dat dit laatste slechts een hypothese is, terwijl bovendien tevens nog niet vaststaat, dat regulair ijs een ionen-rooster bezit.

HOOFDSTUK V.

VERKLARING VAN DE VOLUMEVERANDERING.

Uit het dilatometrisch en röntgenografisch onderzoek van ijs, ontstaan uit water onder toluol, kunnen wij niet besluiten of de stof, die zich naast IJs I gevormd heeft, een andere ijsmodificatie, dan wel een toluolaat is.

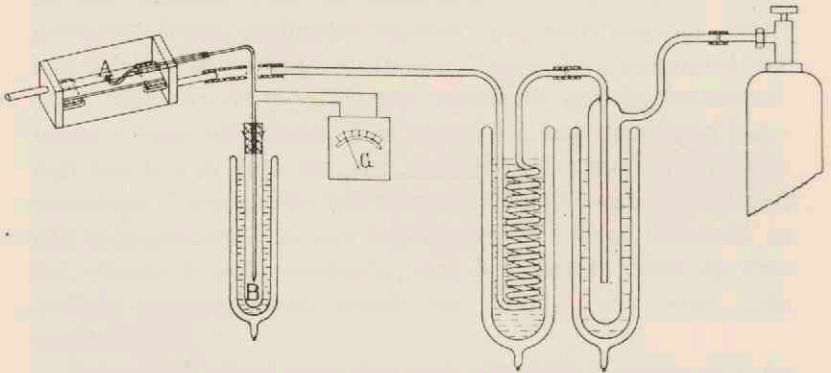


Fig. 9.

Wij hebben het ijs nu onder het polarisatiemicroscop bestudeerd, teneinde vast te stellen of bij hogere temperatuur, b.v. bij -2° C., een verandering van modificatie zou optreden. Wij deden een druppel water (geschud met toluol) op een glazen plaatje in een afgesloten koude ruimte bevriezen (zie Fig. 9). De verschillende lage temperaturen, die voor deze proeven vereischt werden, verkregen wij door middel van een koude stikstofstroom (Zie blz. 33). De temperatuur van het ijs bepaalden wij

met behulp van een thermo-element, waarvan één der soldeerpunten in het te onderzoeken ijs was geplaatst (in A) en het andere in smeltend ijs (in B). De sterkte van de thermostroom lazen wij af op een galvanometer van MONAVI. Het glazen koelkastje werd op de objecttafel van het microscoop geplaatst, zoodat wij het ijs gedurende lange tijd en bij verschillende temperaturen konden waarnemen. Het ijs, dat zich op de buitenkant van het glazen kastje vormde uit de waterdamp der atmosfeer, verwijderden wij met alcohol. Het water, vermengd met toluol, bevroor bij $\pm -10^{\circ}$ C. Vervolgens namen wij het ontstane ijs gedurende een half uur bij $\pm -2^{\circ}$ C. waar. Wij durfden niet gedurende zoo lange tijd bij hoogere temperatuur werken, daar wij vreesden, dat de temperatuur plaatselijk stijgen kon; in dat geval zou er misschien een klein gedeelte van het ijs gaan smelten, wat eveneens met kleursverandering gepaard zou gaan.

Een enkele maal zagen wij bij -2° C. een klein gedeelte van ons praeparaat van kleur veranderen, terwijl het grootste gedeelte zijn oorspronkelijke kleur hield; maar dikwijls bleef het beeld geheel onveranderd.

Onze proeven werden eerst met succes bekroond, toen wij een dun laagje water deden bevriezen. Verschillende malen namen wij waar, dat zich in dit geval een regulair kristal te midden van het hexagonale ijs vormde. Bij draaien om de verticale as behield dat kristal zijn roode kleur. (Wij werkten met gekruiste nicols en een gipsplaatje rood 1e orde).

Aangezien men dat verschijnsel ook zou waarnemen, indien een hexagonaal kristal toevallig \perp op de optische as zou staan en deze tevens verticaal was, hebben wij het praeparaat gekanteld. Daar de kleur steeds onveranderd bleef, is dus het beschouwde kristal regulair geweest.

Ditzelfde verschijnsel hebben wij geconstateerd bij ijs, ontstaan uit water, vermengd met dekaline.

Toen wij echter zuiver water hadden doen bevroren, hebben wij slechts éénmaal een kleursverandering waargenomen, maar nooit een regulair gedeelte.

Aangezien wij bij ijs, ontstaan uit zuiver water, in de dilatometer nooit een uitzetting bij constante temperatuur hebben waargenomen, daarentegen wèl bij ijs, ontstaan uit water, vermengd met toluol, resp. met dekaline, is het nu dus zeer waarschijnlijk, dat deze volumevermeerdering veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van regulaire kristallen naast IJs I. Deze regulaire stof kunnen wij natuurlijk niet uit de ijsmassa isoleeren, zoodat wij nooit kunnen bewijzen, dat de genoemde regulaire kristallen identiek zijn met het regulaire ijs, dat wij bereid hebben uit water-acetonmengsels.

Vergelijken wij echter de omstandigheden, waaronder het regulaire ijs en het ijs uit water onder toluol gevormd wordt, dan zien wij deze overeenkomst, dat in beide gevallen ijs ontstaan is uit water, vermengd met een organische stof.

Bij het bereiden van de regulaire kristallen hebben wij ondervonden, dat, naarmate de oplossing minder van de organische vloeistof bevatte, de kans voor het optreden van hexagonaal ijs grooter werd.

Toluol en dekaline lossen uiterst weinig in water op en dientengevolge konden wij in ijs, ontstaan uit water-toluol, resp. water-dekalinemengsels, slechts geringe hoeveelheden van het regulaire ijs verwachten.

Nemen wij nu aan, dat zich in de dilatometer inderdaad eenig regulair ijs met een dichtheid van 1.048 naast IJs I gevormd heeft, dan volgt uit de grootte der uitzetting, dat er in de aanvang ± 2.5 % der regulaire modificatie aanwezig is geweest.

Dit kleine percentage verklaart tevens het feit, dat de röntgenfoto's (blz. 17) geen resultaat opleverden ¹⁾.

¹⁾ N. H. KOLKMEYER, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **36**, 1084 (1927).

De onderstelling van TAMMANN ¹⁾, dat hij uitsluitend een ijsmodificatie, verschillend van IJs I, had doen ontstaan uit water onder toluol, is dus niet juist. Ofschoon wij het niet exact kunnen bewijzen, is het het meest waarschijnlijk, dat er in dat geval naast IJs I een geringe hoeveelheid van een regulaire ijsmodificatie is ontstaan. Deze laatste komt vermoedelijk overeen met het door ons gevonden regulaire ijs, dat men b.v. bereiden kan uit aceton-watremengsels. Aan dit regulaire ijs geven wij de naam *IJs IV*.

¹⁾ Z. physik. Chem. **72**, 609 (1910).

HOOFDSTUK VI.

HET VOORKOMEN VAN REGULAIR IJS IN DE NATUUR.

Verschillende soorten water, zooals deze in de natuur voorkomen, n.l. regenwater, grachtwater en rivierwater, hebben wij in een dilatometer doen bevriezen.

Op de vroeger beschreven wijze (zie blz. 14), onderzochten wij, of dit ijs, evenals het uit water onder toluol gevormde, uitzetting vertoonde bij constante temperaturen (-0.3° resp. -0.5° C.).

Bij ijs, ontstaan uit regenwater, namen wij niet of een zeer geringe uitzetting waar. Zij bedroeg hier maximaal 0.001 cc/g water.

Het grachtwater, verkregen uit de Catharijnesingel te Utrecht, was natuurlijk verontreinigd. Verschillende hoeveelheden deden wij daarvan bevriezen en steeds zagen wij een uitzetting, die nu eens groot en dan weer klein was. Zij bedroeg maximaal 0.004 cc/g water.

Tenslotte hebben wij ijs, ontstaan uit Waal-water onderzocht. Zooals te verwachten was, namen wij hier eveneens een uitzetting waar en wel 0.005 cc/g water.

Vervolgens hebben wij deze praeparaten onder het polarisatiemicroscop bestudeerd. Een enkele maal zagen wij ook hier de vorming van een geringe hoeveelheid der regulaire modificatie.

In deze proeven is het water vrij sterk onderkoeld geweest. In de natuur kan in hiervoor gunstige omstandigheden eveneens regulair ijs ontstaan.

Tevens is gebleken, dat dit niet stabiel is, vooral in de nabijheid van het nulpunt, zoodat men ongetwijfeld

zelden regulair ijs in de natuur zal aantreffen. Toch zal men in proeven, waar ijs een rol speelt, rekening moeten houden met de mogelijkheid van het aanwezig zijn van deze vorm.

Verschillende onderzoekers hebben in de natuur ijskristallen waargenomen, die zeker niet tot het hexagonale stelsel behoorden, daarentegen op rechthoekige parallelepipedalen geleken.

Foto's van deze kuben zijn o.a. opgenomen door BENTLEY ¹⁾ en door HALLBERG.

Deze foto's zijn gereproduceerd door DOBROWOLSKI ²⁾, die daarbij tevens andere onderzoekers vermeldt, welke die kuben ook meenen waargenomen te hebben. Daar deze kuben nooit onder het polarisatiemicroscop bestudeerd zijn, kan men niet met zekerheid zeggen, dat deze kristallen inderdaad regulair zijn geweest. Nu echter bewezen is, dat onder bepaalde omstandigheden regulair ijs kan ontstaan, is het zeer waarschijnlijk, dat men met deze in de natuur gevormde kuben, regulair ijs in handen heeft gehad.

Deze winter waren wij éénmaal in de gelegenheid sneeuw onder het polarisatiemicroscop te bestudeeren. Eenige keeren namen wij een zeer klein regulair kristalletje waar.

Dat BRUNNER en NICHOLS (Zie blz. 3 en 4) een grootere dichtheid vonden voor natuurlijk ijs, kort na zijn ontstaan, dan voor kunstmatig bereid ijs, is nu zeer begrijpelijk, evenals het feit, dat volgens NICHOLS de dichtheid van natuurlijk ijs, dat een jaar bewaard is gebleven, overeenkomt met die van in het laboratorium, uit zuiver water bereid, materiaal.

¹⁾ Monthly Weather Review, 1907.

²⁾ Arkiv Kemi, Mineral, Geol. **6**, No. 7, 1 (1916).

V.

GUNNAR HÄGG houdt bij zijn theorie over glasvorming te weinig rekening met de eigenschappen van het glas zelf.

J. Chem. Phys. **3**, 42 (1935).

VI.

Wanneer twee stoffen een onbekende verbinding vormen, kan men, indien de dichtheid van die verbinding bepaald is, met behulp van röntgenfoto's in sommige gevallen uitmaken, welke formule men aan die verbinding moet toekennen.

VII.

De correctie, die N. ZELJAKOFF, A. STEFANOWSKY en J. HURGIN aanbrengen bij berekening der intensiteiten van röntgeninterferenties volgens de methode van DEBYE-SCHERRER, kan niet in alle gevallen toegepast worden.

Z. physik. **98**, 68 (1935).

VIII.

Voor de substantiviteit van een kleurstof is een lange keten van doorlopende geconjugeerde dubbele bindingen vereischt.

J. prakt. Chem. **144**, 69 (1935).

D
Ut

19