

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 33. Amsterdam, 14 Augustus 1909. 6^e Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. ERNST COHEN, Een nieuwe besmettelijke ziekte van het Tin: de Forceerziekte. — Personalialia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

Een nieuwe besmettelijke ziekte van het Tin: de Forceerziekte ¹⁾

DOOR

ERNST COHEN.

1. Toen ik verleden jaar op de „Naturforscherversammlung“ te Keulen een overzicht gaf over mijne jongste onderzoekingen over het Tin (Nieuwe voorbeelden van *Tinpest*, *Museumziekte*, enz.) vestigde kollega GUIDO GOLDSCHMIEDT uit Praag mijn aandacht op een verschijnsel, dat door een zijner leerlingen, den helaas te vroeg ontslapen Dr. von HASSLINGER, waargenomen, en in een verhandeling onder den titel „*Ueber eine neue Form von Zinnpest*“, beschreven was²⁾. De heer GOLDSCHMIEDT verzocht mij die onderzoekingen weer ter hand te nemen, daar het von HASSLINGER, zooals aanstonds zal blijken, niet was gelukt een verklaring voor die verschijnsels te vinden.

Ik beschouw het als een aangenamen plicht ook op deze plaats den heer GOLDSCHMIEDT mijn dank te betuigen voor de mij gegeven opwekking en tevens voor de welwillendheid, waarmede hij alle objekten

¹⁾ Voordracht, gehouden op de Algemeene Vergadering der Nederl. Chem. Vereeniging te Gouda op 20 Juli 1909.

²⁾ Sitzungsberichte der k. Akademie der Wiss. in Wien; Math. Naturw. Klasse CXVII. Abt. IIb Juni 1908. Citaat naar oyerdruk.

uit de nalatenschap van Dr. VON HASSLINGER te mijner beschikking heeft gesteld.

2. Daar bij het herhalen der proeven van v. H. diens waarnemingen tot in bijzonderheden konden worden bevestigd, geef ik allereerst de beschrijving der feiten met v. H.'s eigen woorden weer. Tot beter overzicht heb ik de proeven, zoomede enkele zijner gevolgtrekkingen, van een nummer (tusschen haakjes) voorzien.

„Vor einiger Zeit machte ich an einem aus Weissblech verfertigten Luftkompressor, als ich denselben nach einer etwa zweijährigen Pause wieder einmal benützen wollte, die Wahrnehmung, dass derselbe nicht mehr dicht war.

Eine nähere Besichtigung lehrte, dass die Lötinähte, welche mit Zinn gelötet waren, sämtlich aufgerissen waren (vergelijk Fig. 1, die naar een photographie is gemaakt. De heer GOLDSCHMIEDT had mij ook den kompressor toegezonden. COHEN.) und eine kristallinische Beschaffenheit angenommen hatten und auch der Zinnüberzug des Eisenbleches wies auf der ganzen Oberfläche eine körnige Beschaffenheit und mattes Aussehen auf.

Eine Untersuchung unter dem Mikroskop zeigte nur, dass die Körner der Oberfläche auch kristallinische Struktur aufwiesen, doch gelang es mir nicht, festzustellen, welchem System die Kristalle angehörten.

Es war unter diesen Umständen naheliegend, daran zu denken, dass dieses Gefäss von der Zinnpest ergriffen sei und es sich also um die graue Modifikation des Zinns handle. Doch hatte diese Annahme von vornherein nicht viel Wahrscheinliches für sich, da das Gefäss die ganze Zeit über im Laboratorium aufbewahrt worden war und die mittlere Temperatur dieses Laboratoriums, welches ja im Winter geheizt ist, gewiss nicht unter 20° betragen konnte. Ich konstatierte daher zunächst mit Hilfe eines Maximum-Minimumthermometers die Temperaturgrenzen des Ortes, an welchem dieses Gefäss aufbewahrt war.

Es war dies im Winter, während das Laboratorium geheizt wurde, und ergab diese Bestimmung die Grenzen 16° und 45° . (1) Die hohe Temperatur von 45° ist dadurch zu erklären, dass der Aufbewahrungsort ein Brett unmittelbar unter der Zimmerdecke war, woselbst die Luft bei der Heizung durch einen eisernen Ofen natürlich sehr hohe Temperaturen annahm.

Um etwas weiteres über diese Sache zu erfahren, versuchte ich nun, andere Zinnstücke mit diesem Gefäss zu infizieren und dies gelang vortrefflich (2). Um einen Aufschluss darüber zu erhalten,

bei welcher Temperatur eventuell ein Umwandlungspunkt gefunden werden konnte, und um auf diese Weise dieses veränderte Zinn mit dem bekannten grauen Zinn vergleichen zu können, bewahrte ich einige frisch geimpfte Zinnstücke bei verschiedenen Temperaturen auf. Die Temperaturen waren etwa 7°, 19° und 37°.

Es erwies sich aber, dass bei allen diesen Temperaturen eine Umwandlung, von der Impfstelle beginnend, sich ziemlich kreisförmig fortpflanzte, und zwar betrug das Wachstum der auf diese Weise matt und körnig gewordenen Partie in den ersten Tagen zirka 3 bis 5 mm. pro Tag. Einen Einfluss der verschiedenen Temperaturen konnte ich dabei nicht konstatieren (3).

Dagegen war es auffällig, dass das Wachstum der matten Stellen am Zinn desto langsamer wurde, je weiter die betreffende Stelle von der Impfstelle entfernt war.

An den Rändern dieser Stellen konnte man immer deutlich einzelne Risse unterscheiden, die gegen die älteren Stellen zu immer dichter wurden und in einer gewissen Entfernung vom Rande einer solchen „Impfzone“ war dann das Zinn in kleinen Warzen vollständig kristallinisch, wie es das beigegebene Bild (Fig. 2) zeigt. Dieses ist eine im auffallenden Lichte bei zirka zehnfacher Vergrößerung aufgenommene Photographie.

Ich dachte nun daran, dass es sich hier möglicherweise um eine Kristallisation handeln könnte (4), sofern vielleicht die bisher untersuchten dünnen, gewalzten Zinnmembranen (Zinnüberzug auf Weissblech) keine kristallinische Struktur aufwiesen.

Um diese Frage zu entscheiden, goss ich aus reinem Zinn eine kleine, ebene Platte. Dieselbe zeigte natürlich nach dem Erstarren vollständig kristallinisches Gefüge. Nun polierte ich eine Seite derselben mittels eines Polierstahles und versuchte ob vielleicht diese polierte Fläche, welche ausserordentlich dünn auf kristallisiertem Zinn auflag, von unten her eine analoge Veränderung erleiden würde. Nachdem dies durch längere Zeit nicht der Fall war (5), wurde es versucht, diese Fläche mit etwas von meinem grauen Zinn zu impfen und bereits am nächsten Tage zeigte sich um die Impfstelle ein matter Fleck, der genau so wie dies früher für den auf Weissblech befindlichen Zinnüberzug beschrieben wurde, sich vergrösserte und auch genau das gleiche Aussehen zeigte (6).

Ein Versuch, sogenannte reine Zinnfolie (Stanniol), welche etwa 0.25 % Blei enthielt, zu infizieren, gelang vortrefflich und wurden hier genau dieselben Beobachtungen gemacht, wie früher angegeben (7).

Nur wäre hier zu bemerken, dass die Veränderungen nicht nur auf der infizierten Seite, sondern auch auf der Rückseite in gleicher Weise sichtbar waren. Die mattgewordenen Stücke fielen bei leichter Erschütterung aus dem Stanniolstück heraus und liessen sich solche Stückchen leicht mit dem Finger verreiben (8).

Erhitzte man ein von dieser Art Zinnpest ergriffenes Stückchen Zinn, so blieb das matte Aussehen bis zum Schmelzpunkt bestehen; nach erfolgter Schmelzung und Wiedererstarrung nahm das Zinn sein normales Aussehen wieder an (9). Ein Versuch, den Schmelzpunkt eines derartig veränderten Zinns zu bestimmen, ergab einen Wert von etwa 205° , wogegen nach der gleichen Methode der Schmelzpunkt der unveränderten Zinnfolie aus der unmittelbaren Umgebung einer solchen Impffzone zwischen 231° und 232° gefunden wurde. Doch möchte ich für die Richtigkeit dieser letzten Angabe nicht voll einstehen, da die mir zu Gebote stehenden Mengen veränderten Zinns sehr kleine waren und ich auch nicht die Sicherheit hatte, dass es sich in den zu den Schmelzpunktversuchen verwendeten Proben immer um ein bereits vollständig verändertes Zinn handelte oder ob nicht etwa ein Gemisch gewöhnlichen Zinns mit verändertem vorlag.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, ist es mir nicht gelungen, die beobachteten Erscheinungen auf uns bereits bekannte ähnliche zurückzuführen und auf diese Weise eine Erklärung dafür zu geben.

Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als meine Beobachtungen einfach in dieser deskriptiven Form mitzuteilen und möchte ich nur noch bemerken, dass ich gerne bereit bin, an Interessenten Probestückchen eines mit dieser neuen Form der „Zinnpest“ infizierten Zinns zu übersenden.”

Tot zoover de meedeelingen van VON HASSLINGER.

3. In de eerste plaats herhaalde ik de beschreven proeven. Brengt men ongeveer 50 milligram van zijn geïnfecteerd stannioolpoeder op een nieuwe blikken plaat, hierop een glazen plaat en dan ter bereiking van innig contact een gewicht van 200 gram, dan treedt bij kamertemperatuur reeds na één dag besmetting op, gelijk fig. 6, naar een photogram in natuurlijke grootte, doet zien. De plekken, die met het stanniool in aanraking zijn geweest, worden mat en kristallijn. Tracht men het stannioolpoeder door schudden van de blikken plaat te verwijderen, dan gelukt dit niet. Het poeder is, als 't ware, vastgekristalliseerd en moet met behulp van een scherp scheermes worden verwijderd.

4. Ik rolde nu om den kompressor van v. H. (een blikken bus van 40 cM. hoogte en 15 cM. doorsnede) een blad nieuw, glimmend stanniool, dat volgens analyse slechts uiterst geringe sporen lood en ijzer bevatte. Nadat het geheel gedurende twee dagen bij kamertemperatuur was blijven liggen, had het stanniool een diep ingrijpende verandering ondergaan, gelijk uit fig. 9 te zien is. (Reproductie naar een photograph, dat op $\frac{1}{4}$ van de natuurlijke grootte is opgenomen). Ook aan de achterzijde was het stanniool sterk geïnfekteerd.

5. Zeer frappant is ook de volgende proef: rolt men eenige (3 à 4) lagen stanniool om den kompressor heen, dan gaat de infectie reeds na drie dagen door al die lagen heen, d.w.z. de eerste werkt infekterend op de tweede, deze op de derde enz.

6. Ook bij 100° werd een proef uitgevoerd. Ik bracht een kleine hoeveelheid geïnfekteerd stanniool tusschen twee nieuwe blikken platen en rolde het geheel in asbestpapier. Nadat de platen gedurende 18 uren in een heetwaterstoom op 100° waren geweest, waren zij aan den kant, die met het stanniool in aanraking was geweest, in sterke mate mat en kristallijn geworden. (Fig. 8).

7. Daar volgens v. H.'s mededeeling (zie blz. 627) zijn stanniool ongeveer 0.25 proc. lood bevatte, kwam het er nog op aan te bewijzen, dat een chemische omzetting bij de beschreven verschijnsels niet in 't spel is. Dit werd als volgt bewezen¹⁾: Een blikken plaatje werd met loodblad bedekt en gedurende 10 uren op 100° gehouden. Er was geen verandering ingetreden. Verder bracht ik (bij dezelfde temperatuur) op een blikken plaatje een stuk geïnfekteerd stanniool van v. H. afkomstig en daarnaast een stukje van hetzelfde materiaal, dat niet geïnfekteerd was. Na afloop der proef was het blik alleen geïnfekteerd op de plaatsen, die met het besmette stanniool in aanraking waren geweest.

8. Bij het lezen der verhandeling van von HASSLINGER kreeg ik allereerst den indruk, dat wij hier te maken hebben met de vorming van het bij gewone temperatuur metastabiele *rhombische* tin. Tot goed begrip van deze opvatting is het noodig eenigszins uitvoerig op de eigenschappen van deze modifikatie in te gaan. Daarbij zal het noodzakelijk blijken enkele punten te herhalen, die reeds vroeger²⁾ werden behandeld.

9. Wordt gesmolten tin langzaam afgekoeld, dan vormt zich somtijds eene modifikatie, die een anderen kristalvorm bezit dan

1) De proef van § 4 wijst reeds in die richting.

2) Chemisch Weekblad 1, 37, (1904).

het algemeen bekende witte tin, dat tetragonaal is. De kristalvorm van die bijzondere modifikatie werd door TRECHMANN ¹⁾ en later door VON FOULLON ²⁾ bepaald. Zij vonden, dat zij tot het rhombische systeem behoort. Verder vond TRECHMANN, dat het spec. gew. van rhombisch tin bij 15°.8 6.55 is, terwijl dit voor tetragonaal tin bij 18° 7.28 bedraagt. In de literatuur wordt opgegeven, dat tetragonaal tin in de buurt van 200° plotseling broos wordt, terwijl TRECHMANN het rhombische tin als „brittle” beschrijft.

Verder lette men er op, dat in Engeland een technisch procédé in gebruik is ter bereiding van het z.g. „corn-tin” of „grain-tin”; men verhit tin tot in de buurt van het smeltpunt en laat het vervolgens op steenen platen vallen. Het materiaal springt dan tot stukken uiteen, die een basaltachtig uiterlijk hebben. Dit uiteenspringen wijst er op, dat tin in de buurt van het smeltpunt broos wordt.

Eindelijk worde hier nog gewezen op de meedeeling van WERIGIN, LEWKOJEFF en TAMMANN ³⁾, die, nadat zij de betrekking tusschen temperatuur en uitvloeisnelheid van het tin hebben bestudeerd, aldus resumeeren: „Von Interesse sind noch die beim Zinn bei 200° (und bei Thallium bei 183°) deutlich auftretenden Abnormitäten in der Temperaturabhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeiten. Beim Zinn fällt bei jener Temperatur plötzlich die Ausflussgeschwindigkeit und beim Thallium wächst dieselbe plötzlich. Der Grund hierfür kann nur in der Bildung einer neuen Kristallart, also im Auftreten eines Umwandlungspunktes gesucht werden. Vom Zinn ist bekannt, dass es bei 200° spröde und pulverisierbar wird. Genauer sind diese Umwandlungspunkte bisher nicht untersucht worden”. Ik heb in gemeenschap met Dr. E. GOLDSCHMIDT getracht die overgangstemperatuur langs dilatometrischen weg te bepalen, maar dit gelukte niet. ⁴⁾

Deze leemte in onze kennis werd nu eenigen tijd geleden door P. N. DEGENS ⁵⁾ aangevuld, wien het gelukte dit overgangspunt met behulp van een luchtdilatometer vast te leggen. Hij deelt daaromtrent het volgende mede: „Bij mijne reeds beschreven thermische bepalingen nam ik gedurende de afkoeling bij vele concentraties een sterk

1) The mineralogical Magaz. and Journ. of the min. Soc. 3, 186 (1880).

2) Verhandl. der k.k. geolog. Reichsanstalt 1881, Blz. 237.
Jahrb. der k.k. geolog. Reichsanstalt 1884, Blz. 367.

3) Drudes Ann. 10, 647, (1903).

4) Chem. Weekbl. 1, 437, (1904). Zeitschr. f. physik. Chemie, 50, 225 (1904).

5) Dissertatie Delft 1908. Uitgave van MORKS & GRUZE, Dordrecht 1908. Blz. 38 en 52.

knappend geluid waar, steeds bij 160° à 164° . Bij zuiver tin was dit zoo duidelijk en telkens bij precies dezelfde temperatuur (163°) terugkeerend, dat aan toevalligheid niet kon worden gedacht. Getracht heb ik eenig thermisch effect te konstateeren. Verschillende stukken tin van circa 200 gram werden hiertoe zoowel in luchtkastje, als in DEWAR'S vat en in VAN EYK'S toestel¹⁾ langzaam zoowel als snel, verhit en afgekoeld. De temperatuursverandering werd elke 5 sekunden door middel van een thermoelement en spiegelgalvanometer tot $\frac{1}{16}^{\circ}$ nauwkeurig afgelezen. Geen enkele maal echter werd een bepaald warmteëffekt gekonstateerd. Ten slotte gebruikte ik een stuk tin van circa 1.5 K.G. en plaatste het soldeerpunt van het thermoelement in het midden daarvan. Uit optredende onregelmatigheden in de afkoeling mocht evenwel tot niets worden besloten. Dat het knappende geluid toch een aanwijzing in de goede richting was, zal bij de bespreking van het dilatometrisch onderzoek blijken."

Omtrent het dilatometrisch onderzoek deelt DEGENS mede: „Nadat eerst de aandacht vooral op temperaturen van 170° tot 200° was gevestigd, waarbij echter nooit eenige storing in de regelmatige volumenverandering kon worden gekonstateerd, ontdekte ik deze eindelijk bij lagere temperatuur, n.l. bij circa 161° . Verschillende malen vond ik bij deze temperatuur, zoowel bij de stijgens als bij de dalende proef, eene plotselinge, zeer duidelijke volumenverandering (zie fig. 10 a en b). Soms echter bleef deze geheel achterwege. Zooals te verwachten was, werd de omzettingstemperatuur bij verhitting iets hooger gevonden dan bij afkoeling. Gemiddeld was die 161° . De omzetting kwam ook goed voor den dag, toen ik de temperatuur van het oliebad, welke geregeld werd door een kwik-

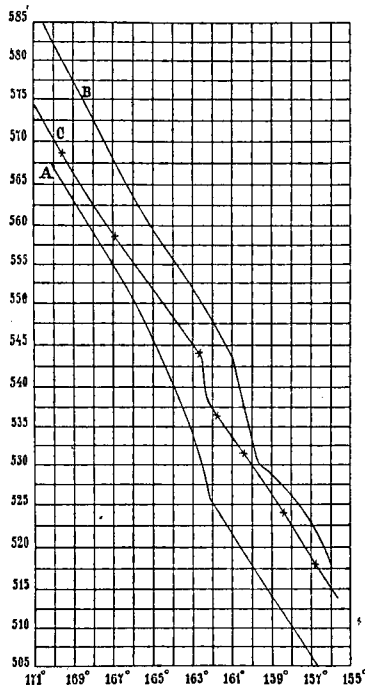


Fig. 10.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, 30, 430 (1899).

régulateur, van 186° af, onder gestadig roeren, in ruim 5 uren tijd, met intervallen, liet dalen tot 156° . De verschillende aflezingen zijn aangegeven in figuur 10 c.

Op grond van het hier geresumeerde materiaal, mogen wij als vaststaande aannemen, dat de overgangstemperatuur
tetragonaal tin \rightsquigarrow rhombisch tin
bij ongeveer 161° ligt.

Fig. 11 kan dan het gedrag van het tin schematisch voorstellen.¹⁾ De stippellijnen hebben betrekking op metastabiele toestanden; *bf* op het metastabiele, witte, tetragonale tin, *cg* op het metastabiele rhombische tin, *dh* op onderkoeld tin, terwijl *ab* betrekking heeft op grauw tin (tinpest), *cd* op rhombisch tin, *de* op gesmolten tin.

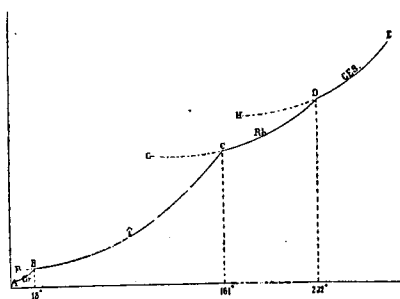


Fig. 11.

10. Het lag nu voor de hand het verschijnsel, door von HASSLINGER waargenomen, zoo op te vatten, dat het tin op blik zich oorspronkelijk in den (bij gewone temperatuur metastabielen) rhombischen vorm bevindt en op den duur in den meer stabielen, tetragonalen vorm is overgegaan. Principieel laten zich hiertegen geen bezwaren inbrengen, daar het immers van de wijze van afkoelen bij de fabricatie van het blik afhangt, of de rhombische vorm al dan niet optreedt. Met zekerheid valt daarover echter niets te zeggen, en ook de literatuur over de blikindustrie geeft geen licht.²⁾ Intusschen werd mij van bevriende, in deze zeer competente zijde meegedeeld: „Das Abkühlen der verzinneten Bleche erfolgt im Allgemeinen langsam, doch hat man auch den Versuch gemacht, durch einen darauf geleiteten kalten Luftstrom eine schnelle Abkühlung zu erzielen.”

De waarnemingen (1), (2), (3), (6), (7), (8) en (9) kunnen zonder meer door deze opvatting worden verklaard, en het verschijnsel, dat onder (5) beschreven werd, zou dan niets bijzonders meer hebben, daar wij immers niet weten, in welken kristalvorm het tin zich na

¹⁾ Deze figuur treedt thans in de plaats van Fig. 2. Chem. Weekblad 1, 437 (1904), waar de overgangstemperaturen niet juist konden worden opgegeven.

²⁾ STERCKEN, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses, 66, 313, 377 (1887).

GAERTNER, *ibid.* 67, 192 (1888).

het gieten der bedoelde plaat heeft afgezet, daar er niets wordt meegedeeld omtrent de wijze van afkoeling, enz. De mogelijkheid bestond, dat zich tetragonaal tin gevormd had en dan ware er geen reden geweest voor spontane verandering der gepolijste oppervlakte.

11. Een diepergaand onderzoek leerde mij echter, dat de boven (§ 10) gemaakte onderstelling onjuist is.

VON HASSLINGER had, teneinde een eventueel aanwezig overgangspunt te vinden, eenige nieuw geënte tinplaten bij 7°, 19 en 37° bewaard, maar vond, dat de infektie zich bij al deze temperaturen uitbreidde en een invloed dezer temperaturen niet kon worden gekonstateerd (3).

Ware nu mijn onderstelling juist, dat n.l. het verschijnsel is toe te schrijven aan den overgang: rhombisch tin \rightsquigarrow tetragonaal tin, dan zouden bij of boven die overgangstemperatuur de verschijnsels, door v. H. beschreven, niet meer moeten intreden.

12. Bij de zoo aanstonds te beschrijven proeven maakte ik gebruik van drie droogstoofjes met dubbelen wand, die met geschikte verhittingsvloeistoffen konden worden verwarmd. ¹⁾

13. Ten einde nu vast te stellen of de infektie ook bij, resp. boven de genoemde overgangstemperatuur (161°) intreedt, werden de volgende proeven uitgevoerd: Ik infekteerde bij 100° op de bovenbeschreven wijze een glimmende blikken plaat met besmet stanniool, dat van v. H. afkomstig was. Daarna werden het stannioolpoeder, de glazen plaat en het gewicht verwijderd; om de besmette plaats werd op de blikken plaat een streep met inkt getrokken, op de wijze, als fig. 3 (naar een photogram op ware grootte) doet zien. Daarna bracht ik de plaat in de droogstoof op 184°, dus op een temperatuur die 23 graden boven de overgangstemperatuur ligt. Reeds na een half uur was de infektie voortgegaan. Na 12 uren op die temperatuur geweest te zijn, had de plaat het voorkomen, als de figuur aangeeft.

De toestand, die in fig. 4 langs fotografischen weg is gefixeerd, trad in, toen een blikken plaat bij 176° gedurende eenige uren met geïnfecteerd stanniool van v. H. in aanraking was geweest. Bij 161° trad geheel hetzelfde verschijnsel in.

Werden de blikken platen, die uit dezelfde plaat gesneden waren, zonder meer op geheel dezelfde wijze behandeld, dan bleven zij onveranderd.

¹⁾ Waterglycerinevulling bij 100°; Aniline met kleine vlam bij 161°; Aniline met terugvloeijing bij 184°.

De beschreven proeven werden tallooze malen herhaald, steeds echter met hetzelfde resultaat.

14. Ook de volgende proef bewijst, dat temperaturen boven de genoemde overgangstemperatuur niet alleen niet schadelijk zijn voor het intreden der beschreven verschijnsels, maar dat deze zelfs onder die omstandigheden met groote snelheid verlopen.

Een geringe hoeveelheid van het geïnfecteerde stanniool werd in een klein glazen buisje gebracht. Men leidde gedurende een uur droog kooldioxyde in en smolt daarna het buisje dicht. Dit buisje werd nu in een oliebad op 180° à 190° gedurende 5 uren verhit.

Onderwijl werd een blikken plaat in de droogstoof op 184° verhit; men opent het glazen buisje en brengt het poeder snel op die plaat. Reeds na enkele uren is de plaat op de plekken, waar het stanniool er mede in aanraking is, sterk besmet.

Gebruikt men in plaats van blikken platen, platen van zuiver gegoten en gepolijst Banka-tin, dan zijn de verschijnsels geheel dezelfde.

Fig. 5 is de afbeelding van zulk een plaatje, dat bij 161° , fig. 7 van een plaat, die bij 184° geïnfecteerd werd.

Voert men dezelfde proeven uit in de onmiddellijke nabijheid (230°) van het smeltpunt van tin ($231-232^{\circ}$), dan blijven de verschijnsels geheel dezelfde.

Wij komen dus tot het resultaat, dat de beschreven verschijnsels hun oorsprong *niet* kunnen vinden in den overgang
rhombisch tin \rightsquigarrow tetragonaal tin.

15. Er moest dus naar een andere oorzaak worden gezocht.

Nu had von HASSLINGER reeds aan de mogelijkheid gedacht „dass es sich hier um eine Kristallisation handeln könnte (4), sofern vielleicht die bisher untersuchten dünnen, gewalzten Zinnmembranen (Zinnüberzug auf Weissblech) keine kristallinische Struktur aufwiesen“. De proef, die hij nam (5) om die mogelijkheid te toetsen, schijnt mij echter niet zeer doeltreffend. Toen hij een negatief resultaat vond, liet hij die onderstelling vallen. Ik heb het onderzoek juist in deze richting voortgezet en, naar ik meen, met positief resultaat.

16. Mijn punten van uitgang waren de volgende:

a. Bekend is het feit, dat een metaal, dat aan trek of druk heeft blootgestaan (wij zullen zulk een metaal „geforceerd“ noemen) een hoogere elektrolytische oplossingsdrukking heeft, dan wanneer zulks niet het geval is geweest. De onderzoekingen van HAMBURCHEN ¹⁾

¹⁾ Electrometallurgist and Electrochemist. 1. 73-75. Jahrbuch für Electrochemie 8, 224 (1902).

en vooral die van SPRING, ¹⁾ waarop ik in een latere verhandeling uitvoerig zal terugkomen, hebben ons een blik gegeven op de quantitative zijde van die verschijnsels. Buitendien weet een ieder, die zich op elektro-chemisch gebied heeft bewogen, hoe buitengewoon moeilijk het is twee elektromotorisch identieke elektroden van een „bewerkt” metaal te vervaardigen.

Het „geforceerde” materiaal bevindt zich, ceteris paribus, in metastabielen toestand ten opzichte van het niet-geforceerde, hetgeen volgt uit het feit, dat het eerstgenoemde in de cel: geforceerd metaal — oplossing van een zout van dat metaal — niet-geforceerd metaal de oplossingspool vormt. Wij kunnen ons nu voorstellen, dat de (spontaan verloopende) omzetting:

geforceerd metaal \rightleftharpoons niet-geforceerd metaal

ook bij gewone temperatuur verloopt, maar dan met zoo geringe snelheid, dat er in het algemeen een uiterst lange tijd noodig zou zijn om dien overgang te kunnen konstateeren.

Temperatuursverhooging zal de omzettingssnelheid verhoogen. Het ware nu denkbaar, dat „enten” met het metaal, dat onder de gegeven omstandigheden den meer stabielen vorm vormt, versnelling der omzetting zou teweeg brengen. De proeven, die zoo aanstonds beschreven zullen worden, hadden dan ook ten doel de juistheid dier opvatting te toetsen.

b. Het tweede punt van uitgang, dat zich onmiddellijk aan het eerste aansluit, is het volgende: In de metallurgische literatuur wordt meegedeeld, dat vele metalen en daaronder speciaal ook het tin, de eigenschap vertoonen te „rekristalliseeren” ²⁾; daarbij treedt niet een modifikatieverandering in, maar er heeft slechts een vergrooting der afzonderlijke kristalkorrels plaats. Gelijk alle reacties, verloopt ook deze sneller, naarmate de temperatuur hooger is. Op bijzonderheden hieromtrent kan ik hier niet verder doorgaan; ik verwijs dus naar de handboeken voor metallographie, maar wijs er tevens op, dat het woord „rekristallisatie” tot groote verwarring op dit gebied aanleiding geeft. Immers, naar de Heer H. BAUCKE, Chem. Ing. te Amsterdam, mij op mijn vraag daaromtrent welwillend meedeelde, wordt dit woord voor niet minder dan drie geheel verschillende groepen van verschijnsels gebruikt en wel: 1. Voor de omzetting in een anderen kristalvorm (polymorphe omzetting). 2. Voor het aangroeien van kleinere kristallen

¹⁾ Bulletin de l'Acad. roy. de Belgique. Classe des Sciences, No. 12. p. 1066. (1903). Citaat naar overdruk.

²⁾ Zie o.a. R. SCHENCK, Physikalische Chemie der Metalle, Halle 1908, Blz. 17.

tot grootere. 3. Voor den overgang van den amorphen tot den kristallijnen toestand. Teneinde hier tot een meer scherp omschreven gebruik van dit woord te komen, worde hier meedeelt: „*Gewalztes Zinn*. Durch Streckung zwischen Walzen wird an der Oberfläche das kristallinische Gefüge bis auf Spuren vertilgt. — Von Zinn, welches durch Schmelzen bei möglichst niedriger Temperatur und durch Abschrecken möglichst fein kristallinisch gemacht ist, können durch Hämmern und Walzen nahezu amorphe Plättchen von körnigem Gefüge hergestellt werden. Solche Plättchen zeigen in auffallender Weise die Erscheinung der *Rekristallisation* unterhalb des Schmelzpunktes. Werden polierte Platten in einem Luftbad erhitzt, so tritt bei 150° binnen einigen Minuten, bei 110° nach einer halben Stunde, Mattwerden der polierten Flächen ein. Dieselben erscheinen in schräg auffallendem Lichte gerunzelt und unter einer guten Lupe sieht man, bei etwa 10-facher Vergrößerung, ein hervorragendes Netzwerk, dessen Formen und Grössenverhältnisse an das Netzwerk von gegossenem Zinn erinnern. Vollständige Uebereinstimmung besteht indessen nicht, denn das Netzwerk des gegossenen Zinns ist vertieft, durch einsinken der Fugen zwischen den Kristallgruppen entstanden, während *Rekristallisation* ein hervorragendes Netzwerk liefert, durch vorspringende Kanten der neugebildeten Kristallplättchen hervor gebracht. Versuche an anderen Metallen und Legierungen haben gelehrt, dass hier nicht im strengen Sinne des Wortes von Neubildung die Rede sein kann, dass es sich wesentlich um Verschmelzung und Vergrößerung vorhandener *Kristallreste* handelt.”²⁾

17. Laatst men zich nu op dit standpunt, dan kunnen in verband met de feiten, die onder *a* in § 16 werden genoemd, alle verschijnsels, door HASSLINGER en door mij zelf waargenomen, op eenvoudige wijze worden verklaard. Buitendien ligt het voor de hand, de gevolgtrekking te maken, dat iedere oorzaak, die het aangroeien der kristallen bij gegeven temperatuur kan bevorderen, de beschreven verschijnsels des te sneller zal doen intreden.

Allereerst denkt men er dan aan door „enten” deze versnelling aan den dag te doen treden.

18. Om nu de onder *a* en *b* in § 16 gemaakte onderstelling op hare juistheid te onderzoeken, etste ik eenige blikken plaatjes met

¹⁾ Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Hamburg u. Leipzig 1894, Blz. 53. Ook aldaar blz. 6, 49 en 57.

²⁾ Vergelijk echter ook G. T. BEILBY, Engineering 22 Sept. 1905.

behulp van zoutzuur en kaliumchloraat. Laat men dit mengsel bij gewone temperatuur gedurende een minuut inwerken, dan verkrijgt men het z.g. *moiré métallique*. Daarna spoelde ik de plaatjes lang met water af en wreef ze met een zachten doek droog. Drukt men een dergelijk oppervlak op nieuw stanniool (ter bevordering van het contact geschiedde dit tusschen twee ijzeren platen van 6 m.M. dikte, die tegen elkaar geschroefd kunnen worden) en brengt men het geheel b.v. op 184°, dan treedt het verschijnsel van v. H. op. Het blinkende stanniool wordt mat, het is geïnfecteerd en kan op zijne beurt weer infekteerend werken.

Vervangt met het stanniool door eene nieuwe blinken plaat, dan treedt hetzelfde verschijnsel in.

Terloops worde opgemerkt, dat twee nieuwe blinken platen, die zonder meer aldus onder volkomen dezelfde omstandigheden werden behandeld, geheel onveranderd bleven.

19. Het resultaat dezer proef kan nu op grond der volgende overweging nog nader worden gecontroleerd. Is inderdaad de toestand van het tin (op het blik), die door etsen ontstaat, identiek met dien van het geïnfecteerde stannioolpoeder, dan moet dit laatste, ceteris paribus, op *moiré métallique* niet verder inwerken. De volgende proef bewijst, dat zulks inderdaad het geval is. Men brengt op het geëtste plaatje blik eenig geïnfecteerd stannioolpoeder, bedekt dit met een nieuwe blinken plaat en plaatst het geheel in de stoof bij 184°.

Na eenige uren is de nieuwe plaat sterk geïnfecteerd terwijl (zelfs na 24 uren) het *moiré* geheel onveranderd is gebleven.

20. Maar niet alleen door langs *chemischen* weg de „gepolijste” oppervlakte van het blik aan te tasten, verkrijgt men de beschreven verschijnsels. Ook langs *mechanischen* weg laat zich dit resultaat bereiken. Klopt men voorzichtig in schuine richting met een hamer op een nieuwe blinken plaat, zóó, dat de glimmende laag wordt weggenomen, dan bezitten de aldus ontstane matte plekken de eigenschap om infekteerend te werken. Drukt men de plaat op nieuw stanniool, dan treden reeds na enkele uren (bij 100°) de typische, kristallijne kernen op het stanniool op, die als centra van kristallisatie fungeeren; van daar af breidt de infectie zich dan verder uit.

21. Ook het resultaat der volgende proeven is geheel in overeenstemming met de reeds beschreven waarnemingen: men giet zuiver Bankatin in een vlakken ijzeren vorm en laat het metaal op een rustige plaats aan zich zelf over. Het oppervlak is dan sterk glanzend.

Brengt men het in aanraking met het besmette stannioolpoeder, dan treedt na korten tijd (bij 100°) de infectie in.

Wordt daarentegen de vorm met het gesmolten tin tijdens de stolling in voordurende trilling gehouden (men bereikt dit gemakkelijk door het aanbeeld, waarop de vorm staat, met een hamer zwak te slaan) dan vertoont het oppervlak (en tevens de breuk) van de aldus ontstane plaat dezelfde kristallijne, korrelige structuur als het geïnfecteerde tin. Dit oppervlak bezit dan ook de eigenschap zelf infekteerend op stanniool te werken.

22. Werpen we thans nogmaals een blik op het feitenmateriaal, dan komen wij tot de opvatting, dat „geforceerd” tin (gewalst tin, blik, stanniool) als een metastabiel systeem moet worden beschouwd, dat zich in rekristallisatie bevindt. Bij gewone temperatuur verloopt de overgang naar den meer stabielen vorm (de *stabiele* vorm bij gewone temperatuur is grauw tin!) met uiterst geringe snelheid. Deze stijgt echter enorm sterk, gelijk zulks bij alle dergelijke omzettingen het geval is, bij temperatuurverhooging. Maar niet alleen verhooging der temperatuur werkt versnellend; ook de aanraking (*Enten*) met den meer stabielen vorm verhoogt de snelheid zeer. In het kort: door „Enten” wordt de snelheid verhoogd, waarmede de bestaande metastabiele toestand van het geforceerde metaal den toestand tracht te bereiken, die onder de heerschende omstandigheden de meer stabiele is.

23. Dit feit maakt het mogelijk een groot aantal reeds van ouds bekende, tot dusverre min of meer raadselachtige verschijnsels, die speciaal ook voor de techniek van belang zijn, nader te onderzoeken, daar men het in de hand heeft door „enten” het omzettingsverschijnsel op ieder oogenblik te „grijpen”. Ik hoop later meer in het algemeen over „geforceerde” metalen het een en ander te kunnen mededeelen, maar wijs er reeds thans op, dat wij hier met verschijnsels te maken hebben, die bij metalen *zeer algemeen* voorkomen.

24. Dat zulks bij het tin veelvuldig het geval zal zijn, lijkt mij uiterst waarschijnlijk; ik heb echter nog niet de gelegenheid gevonden dit na te gaan; toch worde hier opgemerkt, dat ik in de werkplaats van mijn laboratorium een blikken doos vond, die infekteerend werkte. Het stanniool, dat ik met dit materiaal had geënt, was na enkele uren (bij 100°) besmet, waarbij de bovenbeschreven verschijnsels optraden. Of ook de veelvuldig voorkomende en zeer gevreesde aantasting der tinvoeringen van waterleidingbuizen, alsmede het

„verweeren” van spiegels enz. onder deze rubriek van verschijnsels thuis behooren, zal nader moeten worden onderzocht.

25. Toen ik de bovenbeschreven feiten aan mijn vriend Dr. C. HORTSEMA alhier meedeelde, vestigde hij mijne aandacht op de fraaie onderzoekingen van EWING en ROSENHAIN ¹⁾ over de kristalstructuur der metalen. Ook zij verstaan onder „*rekristallisatie*” het aangroeien der kristallen van metalen bij temperaturen ver beneden het smeltpunt. Op grond hunner zeer uitvoerige onderzoekingen over het lood komen zij o. m. tot het resultaat, dat „in lead which has been severely strained, re-crystallisation goes on at all temperatures from that of an ordinary room up to the meltingpoint.” De photogrammen, die zij aan hun verhandeling hebben toegevoegd en waarin men de structuurveranderingen ziet, die een geplet stuk lood bij kamertemperatuur met verloop van tijd (zes dagen tot zes maanden na het pletten) ondergaat, leveren daarvoor een sprekend bewijs, terwijl ook de direkte metingen aan de gevormde kristallen tot hetzelfde resultaat leidden.

26. Verder wijs ik er op, dat het thans, nu de oorzaak der verschijnsels, door VON HASSLINGER beschreven, is gevonden, minder doelmatig blijkt te zijn deze met den naam „een nieuwe vorm van tinpest” te betitelen, daar er immers van eenigen samenhang tusschen deze infectieziekte en tinpest niet sprake is. Daar de hier behandelde verschijnsels het gevolg zijn van de mechanische bewerking, waaraan het materiaal is blootgesteld geweest, zou de naam „*forceerziekte*” wellicht meer geschikt zijn.

27. Tenslotte worde er aan herinnerd, dat de beschreven infectie ook bij kamertemperatuur betrekkelijk snel intreedt.

Zoo bemerkte ik, dat mijn stannioolvoorraad tijdens het boven beschreven onderzoek besmet was geworden en reeds na eenige dagen moest ik een aantal bladen van het materiaal daaruit verwijderen, ten einde een uitbreiding der ziekte te voorkomen. Men zij er dus op bedacht zoo zindelijk mogelijk te werken, teneinde te voorkomen, dat kiemen op nieuw materiaal worden overgedragen.

Samenvatting.

1. In deze meedeeling werd aangetoond, dat de verschijnsels, door VON HASSLINGER onder den titel „*eine neue Form von Zinnpest*” vermeld, die, gelijk het punt van uitgang van het onderzoek bewijst, onder bepaalde omstandigheden kunnen leiden tot het onbruikbaar

¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. London. A 193, 353 (1900); 195, 279 (1900).

worden der aangetaste voorwerpen, moeten worden toegeschreven aan de mechanische bewerking, die die voorwerpen hebben ondergaan.

2. Er werd voorgesteld aan deze verschijnsels, die vermoedelijk bij alle metalen voorkomen, die aan sterke mechanische inwerkingen zijn blootgesteld geweest, den naam *forceerziekte* te geven.

3. Het intreden der *forceerziekte* van het tin wordt niet slechts door temperatuurverhoging, maar tevens door „*enten*” (infectie) versneld en wel in die mate, dat zij tengevolge daarvan reeds bij kamertemperatuur kan optreden.

4. Er werd aangetoond, dat de *forceerziekte* bij het tin zoowel langs *chemischen* als langs *mechanischen* weg kan worden gereproduceerd.

5. Alle verschijnsels, die door von HASSLINGER werden beschreven, worden van het nieuw verkregen standpunt op eenvoudige wijze verklaard; buitendien bleek het mogelijk nieuwe verschijnsels met behulp daarvan te voorspellen.

6. De „*forceerziekte*” van het tin staat niet in verband met de „*tinpest*”.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium, Juli 1909.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Tot assistent bij het onderwijs van den hoogleeraar Dr. A. SMITS, aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium der Universiteit van Amsterdam, is voor het studiejaar 1909/10 benoemd, de Heer G. P. BROUWER, aldaar.

Tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de H.B.S. te Schiedam is benoemd de Heer N. J. A. ROLDANUS.

Tot leeraar in de scheikunde bij het Hooger- en Middelbaar onderwijs te Deventer is, met ingang van 1 September, definitief benoemd Dr. W. MIDDELVELD VIERSSEN.

Bij de inschrijving op f900.000 5 pCt. 1e Hyp. obligatiën der Coöperatieve Beetwortelsuikerfabriek, te Dinteloord is het aangeboden bedrag eenige malen overteekend.

Correspondentie.

Lid N. C. V. Ontvangen boeken, brochures, enz., die tot de „Nederlandsche Bibliografie” behooren, worden alleen in die rubriek vermeld en niet in die van „Ontvangen boeken, brochures, enz.”

J. te A. Dank voor Uwe mededeeling. Wij zijn het met U eens, dat de rubriek „Personalia” later van geschiedkundig belang kan worden, maar dan moet zij ook zoo volledig mogelijk zijn.

Van 21 Augustus tot 20 September is Dr. L. TH. REICHER afwezig. Gedurende dien tijd is het adres der redactie uitsluitend bij Dr. W. P. JORISSEN, Wasstraat 37, Leiden.