

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned. Indië: H. VAN INGEN, Soerabara.

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

N<sup>o</sup>. 30.

Amsterdam, 23 April 1904.

1<sup>e</sup> Jaargang.

INHOUD: Prof. Dr. E. COHEN en Dr. E. GOLDSCHMIDT, De enantiotropie van het tin. — Dr. J. C. A. SIMON THOMAS, Genootschap ter bevordering der Natuur-, Genees- en Heelkunde te Amsterdam. — Nederl. Chemische Vereeniging. — Ingekomen boeken, separatafdrukken, enz. — Boekaankondiging. — Ingekomen verhandelingen. — Verbetering.

## De Enantiotropie van het Tin

DOOR

ERNST COHEN EN E. GOLDSCHMIDT.

1. De chaos, die in de chemische literatuur over de eigenschappen van het tin heerschte, waar het de verschillende modificaties betreft, waarin dit element kan voorkomen, is door de onderzoekingen over de enantiotrope omzetting <sup>1)</sup>

grauw tin  $\rightleftharpoons$  wit tin (overgangspunt 20° C.)

tot bescheidener afmetingen teruggebracht.

Intusschen bleef er nog het een en ander te doen over, aler van een verklaring van den samenhang tusschen een aantal waarnemingen, die in de literatuur beschreven zijn, gesproken kon worden. Die verklaring te vinden is het doel van het navolgend beschreven onderzoek.

2. Laat men de oudere literatuur op dit gebied de revue passeeren, dan vindt men behalve het grauwe tin als afzonderlijke modificaties van het tin genoemd:

<sup>1)</sup> ERNST COHEN en C. VAN ELJK: Kon. Akad. v. Wetenschappen, 24 Juni 1899. 12 October 1899; ERNST COHEN, *ibid.* 25 November 1899; 7 Maart 1900; 6 Juni 1900; 10 Jan. 1902; 9 Jan. 1902; Zeitschr. für physikal. Chemie **30**, 602 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 88 (1900); **36**, 513 (1901).

- a. Rhombisch tin.
- b. Tetragonaal tin.
- c. Tin, dat te voren gesmolten is geweest.

a. *Rhombisch Tin.*

Deze modifikatie werd het eerst door TRECHMANN <sup>1)</sup> gevonden. Niettegenstaande deze een uitvoerige kristallographische studie van zijn materiaal had gegeven, bestreed RAMMELSBERG <sup>2)</sup> het bestaan dezer modifikatie met de woorden: „Er hält sie für eine neue Form des Zinns und behauptet sie beständen (die Krystalle) aus fast reinem Zinn. Allein ihr Verhalten in der Hitze vor dem Lötrohr spricht dagegen und lässt der Vermutung Raum, dass sie eine Wolframlegierung seien”. Toen nu VON FOULLON <sup>3)</sup> in 1881 eveneens rhombisch tin had verkregen uit gesmolten tin, waarin *sporen* ijzer, koper en koolstof waren aangetoond, liet hij, ten einde RAMMELSBERG's bezwaren te ontzenuwen, dit materiaal nog eens onderzoeken door COBENZL, die zich speciaal met de studie van wolframlegeeringen had beziggehouden; bij dit onderzoek bleek, dat VON FOULLON met ten naastenbij zuiver tin had gewerkt en dat wolfram afwezig was. Het bestaan van rhombisch tin mogen wij dus als volkomen vaststaande beschouwen.

Het spec. gew. der rhombische modifikatie is volgens TRECHMANN:

6,525—6,557 bij 15°, 8 C.

waarschijnlijk iets hooger, daar TRECHMANN in zijn materiaal 1,1 proc. ijzer vond, benevens *sporen* zwavel, arseen en kobalt.

b. *Tetragonaal Tin.*

Deze modifikatie werd door MILLER <sup>4)</sup> in 1843 het eerst beschreven: „if however a feeble galvanic current, produced by one of DANIELLS constant cells weakly charged, be transmitted

<sup>1)</sup> The mineralogical magazine and Journal of the mining. Soc. **3**, 186 (1880).  
<sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber. 1880, 225. Handb. der kristall. physikal. Chemie, Leipzig 1881, 144.

<sup>3)</sup> Verhandl. der k. k. geologischen Reichsanstalt 1881, 237. Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt 1884, 367.

<sup>4)</sup> Phil. Magazine (3) **22**, 263 (1843).

through a solution of tin in hydrochloric acid, kept nearly saturated by suspending in the solution a piece of metallic tin connected with the copper element of the cell, in the course of four or five days perfect crystals may be obtained". Bij kristallografisch onderzoek bleken de gevormde kristallen tetragonaal te zijn.

Dat deze modifikatie ook onder andere omstandigheden kan ontstaan, bewees VON FOULLON's onderzoek ); uit een smelt van zuiver Bankatin hadden zich tetragonale kristallen gevormd. Ook preparaten, die VON FOULLON door SCHUCHARDT en SWATY waren ter hand gesteld, en die eveneens bij stolling van gesmolten tin waren ontstaan, bleken tetragonale kristallen van zuiver tin te zijn.

RAMMELSBERG <sup>2)</sup> bereidde eveneens tetragonaal tin langs galvanischen weg en sloot zich aan bij de opvatting, dat men hier met een speciale (tetragonale) modifikatie te maken heeft.

Voor onze latere beschouwingen is het van belang een overzicht te geven van de specifieke gewichten, door de verschillende auteurs voor het tetragonale tin gevonden.

	Spec. gew. van tetragonaal Tin.		
	MILLER . . . .	7.175	bij 10°.5 C.
	TRECHMANN . .	7.136	„ 15°.8 C.
	6.839	6.984	} waaruit hij een gemiddelde van 6.969 trekt bij 16°.0 C.
	6.850	6.988	
RAMMELSBERG	6.930	6.998	
	6.947	7.090	
	6.973	7.090	
	POHL . . . .	7.196	bij 16°.5 C.

*c. Tin, dat te voren gesmolten is geweest.*

RAMMELSBERG vond, dat tin, dat te voren gesmolten is geweest, een ander spec. gewicht vertoont dan de tot dusverre genoemde modifikaties; daaruit leidt hij af, dat er een bijzondere modifikatie bestaat, waaraan hij den naam gaf: „tin, dat te voren gesmolten is geweest”.

Het onderzochte tin was verkregen uit grauw tin en uit gal-

<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> l. c.

vanisch bereid (tetragonaal) metaal. De volgende tabel bevat RAMMELSBERG's bepalingen van het spec. gewicht.

	Spec. gew.		Temperatuur.
1. Verhitting van grauw tin op 190° (Banka-tin, afkomstig van PETRI <sup>1)</sup> ).	7.23		16° 0 C.
2. Smelting van elektrolytisch tin	7.243	7.306	} 16° 0 C.
	7.260	7.309	

MILLER <sup>2)</sup> vond voor het spec. gew. van elektrolytisch tin na smelting 7.290 (10°, 5 C.).

3. Uit het meegedeelde blijkt voldoende, hoe noodig het is, het materiaal aan kritiek te onderwerpen, om te trachten het geheel onder één gezichtspunt te brengen. Dit is nu inderdaad mogelijk.

4. In de eerste plaats scheen het ons noodzakelijk het specifiek gewicht van het gewone (witte) tin, nadat het eerst gesmolten was geweest, nauwkeurig te bepalen.

In het algemeen vindt men in de physische en chemische literatuur zeer uiteenlopende opgaven voor de specifieke gewichten van eenzelfde stof. <sup>3)</sup> Beperken wij ons hier tot de metalen, dan heeft men in de eerste plaats dikwijls met opgaven te doen, waarbij de temperatuur niet wordt vermeld. Deze laten wij geheel buiten beschouwing. Maar ook daar, waar de temperatuur wel vermeld wordt, loopen de verkregen cijfers soms enorm uiteen.

Veelal vindt dit zijn oorzaak in het feit, dat aan de bereiding van geheel *zuiver* materiaal niet de noodige aandacht is geschonken. Waar men kan aantoonen, dat de noodige maatregelen in die richting niet zijn genomen, kan men natuurlijk de aldus verkregen cijfers eveneens uitschakelen.

Zoo heeft b.v. MATTHIESSEN <sup>4)</sup> „käuferliches Zinn” met salpeterzuur behandeld en het ontstane tinoxyde met houtskool gereduceerd. Later is echter bekend geworden, dat bij de behandeling van tin met salpeterzuur de meeste verontreinigende metalen in het oxyde opgesloten worden; bij de reductie met kool blijven zij dus ook in het metaal aanwezig. Overweegt men, dat de aanwezig-

<sup>1)</sup> WIED. ANN. (2) 2, 304 (1877).    <sup>2)</sup> I. c.

<sup>3)</sup> Zie ook RUTGERS, Zeitschr. für physikal. Chemie 3, 289 (1889); id. 4, 189 (1889).

<sup>4)</sup> POGG. ANN. 110, 21 (1860).

heid van 0.1 proc. lood in tin reeds een stijging van één eenheid der 2e decimaal met zich brengt, dan blijkt, hoe noodig het is, bijzondere maatregelen te nemen. Bovendien is in het tin van den handel (ook in het z.g. „stannum purissimum”) meestal een zeker bedrag oxyde en oxydule aanwezig, waardoor het specifiek gewicht omlaag gedrukt wordt.

De volgende proeven illustreeren dit: zuiver tin (van MERCK) waarin vreemde metalen niet konden worden aangetoond, werd tot krullen gedraaid. Met behulp van den hieronder te beschrijven pyknometer werd het specifiek gewicht bij 15° 0 C. op 7.242 bepaald. Nadat het metaal in een drogen waterstofstroom (gereinigd met oplossingen van kaliumpermanganaat, pyrogallol in kali, loodacetaat, zwavelzuur) tot smelten verhit was, waarbij water ontweek, bleek het specifiek gewicht tot 7.254 (bij 15° 0 C.) gestegen te zijn.

In de literatuur vindt men opgegeven, dat het specifiek gewicht van metalen bij bepaalde temperatuur afhangt van de *voorgeschiedenis* van het materiaal, d. w. z. dat het verschillend zou zijn naargelang het metaal geplet, gehamerd, getrokken of gesmolten is. Dit nu is geenszins het geval, gelijk de onderzoekingen van SPRING <sup>1)</sup> hebben geleerd. Onder grooten druk (b.v. 20,000 atmosfeeren, gelijk bij SPRING's onderzoekingen) worden kleine gaatjes en holten, zoo die oorspronkelijk in het materiaal aanwezig zijn geweest, opgevuld, en heeft er in de meeste gevallen een uiterst geringe toename van het specifiek gewicht plaats, doch daarna is het specifiek gewicht konstant en verandert niet bij herhaling van de persing <sup>2)</sup>

Om de eene of andere der bovengenoemde redenen kunnen wij hier de waarden voor het specifiek gewicht van tin, in de literatuur voorkomende: 7.291 (BRISSON), 7.2911 (KUPFFER), 7.2905 (KARSTEN), 7.239 en 7.393 (ST. CLAIRE DEVILLE), 7.294, bij 12° 8 C. (MATTHIessen), 7.267 (bij 0°, QUINCKE), 7.3006 (bij 0°, VICENTINI en OMODEI), 7.25 (bij gewone temperatuur, E. WIEDEMANN) geheel buiten beschouwing laten. (Zie beneden). Veel vertrouwen

<sup>1)</sup> Wij kunnen hier op de bijzonderheden omtrent het vloeien van metalen niet nader ingaan en verwijzen daarvoor naar de in de volgende noot aangehaalde verhandeling van SPRING, waar ook literatuuropgaaf te vinden is. Zie SPRING's nieuwste onderzoek: *Journal de chimie physique* **1**, 594 (1904).

<sup>2)</sup> *Bulletin Acad. de Belgique* (3), **6**, 507 (1883), *ibid.* **11**, 1066 (1903), citaat naar overdruk. Ook *B. B.* **16**, 2723 (1883).

verdient een bepaling, die wij later gevonden hebben, bij 18° 0 C. door W. JAEGER en H. DIESELHORST <sup>1)</sup> in de physikalisch-technische Reichsanstalt uitgevoerd bij een onderzoek over de geleidbaarheid voor warmte en elektriciteit van eenige metalen.

JAEGER en DIESELHORST hebben na zeer nauwkeurige uitmeting en weging van een tinstaaaf (lengte 27.0 cm., doorsnede 2.552 cm<sup>2</sup>, gewicht 501.52 gram) het specifiek gewicht berekend en door hydrostatische weging gecontroleerd. Zij vinden daarvoor bij 18° 0 de waarde 7.28. Hun materiaal (gegoten tin) was van te voren op zijne zuiverheid onderzocht en bevatte *sporen* lood (0.03 proc.).

Wij hebben zelf ook het specifiek gewicht van tin onderzocht, dat wij zelf hadden gezuiverd. Uitgaande van het zeer zuiver preparaat, waarin (in 30 gram) een spoor lood kon worden aangetoond, hebben wij dit, ten einde de aanwezigheid van oxyd of oxydule uit te sluiten, in een buis van moeilijk smeltbaar Jena-glas onder verhitting tot smelten geoxydeerd (door overvoeren van lucht) en daarna gereduceerd. De waterstof, die hiervoor dienst deed, was bereid uit zuiver zink en zuiver zwavelzuur (toevoeging van eenige druppels platina-chloride) en werd, eer zij het geoxydeerde tin kon bereiken, gewasschen door alkalische pyrogalloloplossing, door loodacetaatoplossing en eindelijk door eenige flesschen zuiver sterk zwavelzuur.

Met behulp van een zoo aanstonds te beschrijven pyknometer werd het soortelijk gewicht van het aldus bereide metaal bepaald.

Wij vonden 7.290 bij 15° 0 C.

Na de bepaling van het specifiek gewicht werd het metaal gesmolten, opnieuw geoxydeerd en gereduceerd. Een herhaalde bepaling van het specifiek gewicht leverde 7.286 bij 15° 0 C.

Al deze bepalingen zijn gereduceerd op het luchtledig en op water van 4° C. De gebruikte thermometers waren gecorrigeerd naar een normaalthermometer, die door de physikalisch-technische Reichsanstalt te Charlottenburg was gecontroleerd.

Op grond van het bovenstaande zullen wij het specifiek gewicht van zuiver tin (dat gesmolten is geweest) op 7.28 bij 15° C. stellen.

<sup>1)</sup> *Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt*, **3**, 269 (1900). *Zeitschrift für anorg. Chemie* **29**, 177 (1902).

5. VON FOULLON heeft er bij het onderzoek van tetragonaal tin, dat uit gesmolten tin was ontstaan, op gewezen, dat in de aldus gevormde kristallen bolvormige ruimten voorkomen, die met lucht zijn gevuld en op het specifiek gewicht natuurlijk grooten invloed kunnen uitoefenen. Hij verklaart aldus de verschillen, die door MILLER, TRECHMANN, RAMMELSBURG en POHL voor die konstante zijn gevonden. Daarbij ziet VON FOULLON echter over het hoofd, dat het materiaal, door MILLER en RAMMELSBURG onderzocht, langs elektrolytischen weg was bereid, terwijl dat van TRECHMANN, POHL en hemzelfen uit gesmolten tin was verkregen.

Wij hebben nu de voor de hand liggende onderstelling getoetst of het specifiek gewicht der tetragonale modifikatie, langs galvanischen weg bereid, zoo laag uitvalt, doordien er tijdens de elektrolyse moederloog mechanisch wordt ingesloten, die zelfs door verhitting weinig of niet kan worden uitgedreven.<sup>1)</sup>

Te dien einde werd een oplossing van stannochloride in zoutzuur (20 gew. proc.  $\text{SnCl}_2$ , vreemde metalen konden in dit preparaat niet worden aangetoond) aan elektrolyse onderworpen. De anode bestond uit te voren gezuiverd tin. De tetragonale kristallen, die verkregen werden, werden eerst met verdund zoutzuur afgewasschen, daarna met water, totdat het zoutzuur verwijderd was (uitblijven reaktie met zilvernitraat), en eindelijk met alkohol en aether.

Na droging tot konstant gewicht in vacuo boven zwavelzuur werd het specifiek gewicht bij  $15^{\circ}.0$  C. bepaald. Dit laatste is een niet zoo eenvoudige manipulatie, daar men hier te doen heeft met een materiaal, dat tusschen de kristallen hardnekkig gassen vasthoudt.

Wij hebben voor dit doel een pyknometer gekonstrueerd, die, zooals ons later bleek, een (naar wij gelooven, verbeterde) modifikatie is van een apparaatje, door E. WIEDEMANN beschreven.<sup>2)</sup> A (fig. 1 op blz. 444) is een glazen fleschje (inhoud  $\pm 20$  cc.) met ingeslepen glazen stop B, die een kapillaire buis C bevat. Het einde der buis C is bij D volkomen vlak afgeslepen. Over het einde

<sup>1)</sup> Het insluiten van moederloog bij galvanostegische afzetting is een zeer belangrijk verschijnsel. Wij hopen hierop later in een ander geval nog terug te komen. Verg. ook TH. W. RICHARDS, Zeitschr. für physikal. Chemie **46**, 188 (1903).

<sup>2)</sup> WIED. Ann. **17**, 983 (1882). Zie ook SCHULTZE *ibid.* **28**, 144 (1886).

der buis past een glazen helm E met slijpstuk, dat in een buis overgaat, waarin zich de kraan F, het kookvat K en de buis H met kraan G bevinden.

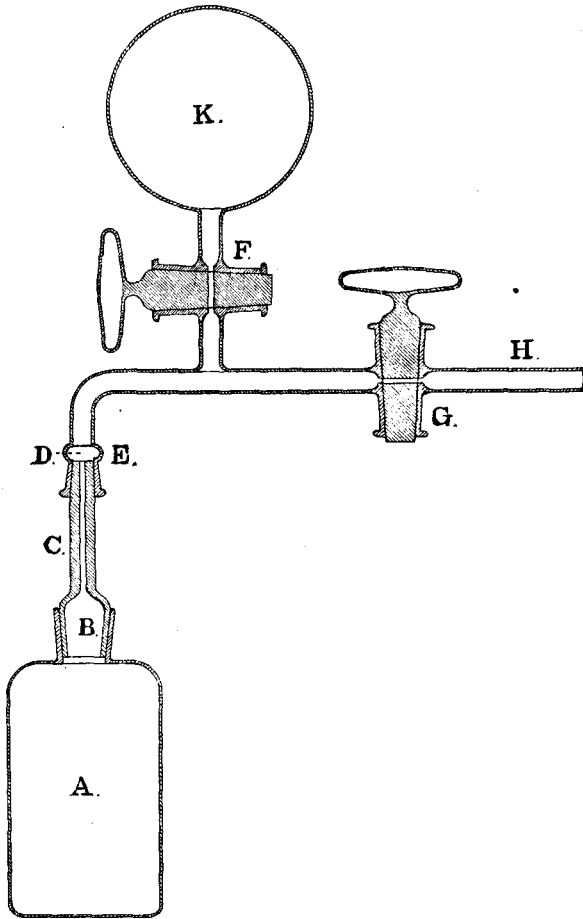


Fig. 1.

Wil men het specifiek gewicht van een stof (vooral voor poeder-  
vormige lichamen is het apparaatje gekonstrueerd) bepalen, dan  
wordt het stuk E F K G H van het fleschje afgenomen. Men vult  
K met een geschikte vloeistof, b.v. met water, sluit G en verbindt  
E met de luchtpomp. Nadat het water eenigen tijd in vacuo ge-  
kookt heeft en den bekenden metallischen klank doet hooren bij  
het slaan op den glaswand, wordt F gesloten en E van de lucht-  
pomp losgemaakt en op B geschoven.



Het fleschje is van te voren leeg gewogen. Men verbindt nu H met de luchtpomp, opent G en pompt A leeg. Na sluiting van G en openen van F zuigt A vol gasvrij water. Men plaatst A in een thermostaat (b.v.  $15^{\circ}0$  C.) en wacht tot er geen water meer uit de kapillair C treedt. Daarna wordt het overtollige water, dat op B ligt, met een stuk filtreerpapier weggenomen en na afdroging van het fleschje weegt men dit, gevuld met water.

Daarna neemt men de stop af, brengt het poeder, welks specifiek gewicht bepaald moet worden, in A, sluit weder met den stop, verbindt met A F K G H en pompt nu weder als vroeger bij H, totdat alle lucht uit het poeder verdwenen is, eventueel onder verwarming in een schaaltje met water van  $20$  à  $25^{\circ}$ . Daarna laat men, door opendraaien van F, weder gasvrij water in 't fleschje stroomen, plaatst dit als vroeger in de thermostaat bij  $15^{\circ}0$  enz. en weegt.

De volgende tabel geeft de verkregen resultaten weer.

Tabel 1.

N.D. <sub>100</sub>	Spec. gew. bij $15^{\circ}0$ C.
0.75	6.80
0.75	6.93
23.50	7.16
12.50	7.20

Hieruit blijkt, dat de waarden, door RAMMELSBERG e. a. gevonden voor het specifiek gewicht van tetragonaal tin, langs elektrolytischen weg bereid, geheel toevallige zijn, afhankelijk van de hoeveelheid ingesloten moederloog, die op hare beurt weder afhangt van de stroomdichtheid en temperatuur.

Hier, gelijk in tal van andere dergelijke gevallen, (wij herinneren hier slechts aan de onderzoekingen van LORD RAYLEIGH en MRS. SIDGWICK <sup>1)</sup>, waar insluitsels van zilvernitraatoplossing in de afgezette zilverkristallen zeer storend werken) kunnen de insluitsels slechts verwijderd worden door het metaal te smelten.

Wij hebben zulks in eenige gevallen uitgevoerd; het tetragonale tin werd in een drogen waterstofstroom gesmolten. Daarbij wordt  $\text{SnCl}_2$  uitgedreven, waarvan wij ons nader overtuigd hebben, en wel 0.3 tot 0.5 procent.

<sup>1)</sup> Phil. Trans. Royal Soc. **175**, 411 (1884).

Geheel zuiver tin is dus langs dezen weg niet te verkrijgen. Een eenvoudige berekening leert echter, dat, indien wij het bedrag der insluitsels in onze proeven op 0.4 proc.  $\text{SnCl}_2$  stellen (in werkelijkheid is er eenig water en  $\text{HCl}$  tevens aanwezig) het specifiek gewicht van het tetragonaal tin bij  $15^{\circ}\text{C}$ ., uit deze proeven afgeleid, 7.25 zou bedragen.

De uiteenlopende waarden voor het (elektrolytisch) tetragonale tin door vroegere waarnemers gevonden, vinden in het bovenstaande hun verklaring; er bestaat dus geen verschil tusschen het tetragonaal tin, door elektrolyse verkregen, en dat, hetwelk zich uit een smelt afzet. Hiermede vervalt de onderscheiding van RAMELSBERG in tin, dat te voren gesmolten is geworden, en wij mogen (in overeenstemming met VON FOULLON <sup>1)</sup>, doch op gronden, die aan de proef zijn getoetst) besluiten, dat tin, onder normale omstandigheden wat de temperatuur betreft, zij het, dat het langs galvanischen weg wordt bereid of uit gesmolten tin afkomstig is, steeds tetragonaal is.

6. Ten slotte rest ons, aan het rhombische tin zijn juiste plaats aan te wijzen. Daar het soms <sup>2)</sup>, d. w. z. bij voorzichtige afkoeling van gesmolten tin, ontstaat, ligt het vermoeden voor de hand, dat wij hier met een bij gewone temperatuur metastabielen vorm te doen hebben.

Nu vindt men verder in de oudere literatuur opgegeven, dat tin in de buurt van  $200^{\circ}\text{C}$ . plotseling broos wordt. Buitendien geeft TRECHMANN op, dat het door hem onderzochte rhombische tin „brittle” is. <sup>3)</sup>

Verder is het van belang er op te wijzen, dat een technisch procédé ter bereiding van tin (corn-tin, grain-tin) in Engeland in gebruik is, waarbij tin tot even beneden het smeltpunt wordt verhit en dan van groote hoogte op steenen platen wordt geworpen. Het metaal springt dan in stukken, die een bazaltachtig uiterlijk vertoonen. Het stukspringen wijst er op, dat het metaal, dat bij gewone temperatuur uiterst taai is, in de buurt van het smeltpunt broos geworden is. Eindelijk worde nog aangehaald, dat KALISCHER <sup>4)</sup> omtrent het tin zegt: „wird dasselbe (gewalztes Zinn) auf etwa  $200^{\circ}$  erwärmt, so unterscheidet sich die Kristal-

<sup>1)</sup> l. c. 370 en 383.

<sup>2)</sup> VON FOULLON l. c. 384.

<sup>3)</sup> l. c. 118 en 191.

<sup>4)</sup> BB. 15, 722 (1883).

lisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erwärmten Zinns, indem erstere das Aussehen gewinnt, welches man als moiré métallique bezeichent hat".

Al deze losse opmerkingen maakten het bestaan van een overgangspunt bij hooge temperatuur zeer waarschijnlijk en wij hebben daarom allereerst getracht langs dilatometrischen weg zulk een punt op te zoeken. Gelijk bekend is <sup>1)</sup>, geeft deze methode slechts daar resultaat, waar de omzetting (in casu tetragonaal tin  $\rightleftharpoons$  rhombisch tin) van een volume-verandering begeleid wordt. Nu zou men, uitgaande van het specifiek gewicht der beide modifikaties, 6.55 <sup>2)</sup> bij 15° 8 C. (TRECHMANN, zie blz. 438) en 7.28 bij 15° 0 C. zonder meer een sterke uitzetting bij den overgang tetragonaal tin  $\rightarrow$  rhombisch tin vewachten, doch deze conclusie zou voorbarig zijn, daar de volume-verandering bij het overgangspunt afhangt van het verschil in specifiek gewicht der beide modifikaties bij *die* temperatuur. De proef leert dan ook, dat de dilatometer geen aanwijzing geeft. Onzen dilatometer vulden wij met 30 gram zuiver (zelf bereid) tin. Als meetvloeistof gebruikten wij paraffine-olie, die bij  $\pm 330^\circ$  over tindraaisel gedestilleerd was. Het is, wanneer men bij hooge temperaturen werkt, absoluut noodzakelijk den dilatometer geheel lucht vrij te maken. De waterluchtpomp is hiervoor niet voldoende; wij gebruikten een GERYK olieluchtpomp en verwarmden onder het uitpompen (gedurende 1 uur) het geheel op 100°. Aldus werkend, heeft men later geen last meer van lucht- of gasbellen.

Tabel 2 bevat de verkregen cijfers.

Tabel 2.

Temperatuur.	Stand van den dilatometer.
175° 0	175
180° 0	180
185° 0	185
190° 0	190
200° 0	200
210° 0	210

De kromme, die den stand der oliezuil als functie van de tem-

<sup>1)</sup> Verg. o. a. HITTOFF, Pogg. Ann. **84**, 1 (1851); TAMMANN, Kristallisieren u. Schmelzen. Leipzig 1903, blz. 40.

<sup>2)</sup> Dit cijfer is volgens TRECHMANN zelfs beslist te laag!

<sup>3)</sup> DRUDES Ann. **10**, 647 (1903).

peratuur aangeeft, is blijkbaar volkomen recht, zoodat langs dezen weg de vraag onopgelost bleef.

Nu hebben echter WERIGIN, LEWKOJEFF en TAMMANN<sup>1)</sup> verleden jaar de afhankelijkheid der uitvloeisnelheid van eenige metalen van de temperatuur onderzocht. Onder die metalen komt ook het tin voor.

Naar aanleiding van de volgende cijfers, in tabel 3 neergelegd,

Tabel 3.

Temperatuur.	Uitvloeisnelheid.
162° 8	0.6 ± 0.3
173° 4	1.7 ± 0.3
183° 8	3.9 ± 0.0
193° 5	8.2 ± 0.1
203° 3	12.1 ± 2.1
204° 3	3.2 ± 0.3
214° 3	4.1 ± 0.5
224° 6	10.5 ± 0.4
235° 7	112.3

zeggen zij: „Von Interesse ist noch die beim Zinn bei 200° deutlich auftretende Abnormität in der Temperaturabhängigkeit der Ausflussgeschwindigkeit. Beim Zinn fällt bei jener Temperatur plötzlich die Ausflussgeschwindigkeit. 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, pulverisierbar wird. Genauer sind diese Umwandlungspunkte bisher nicht untersucht worden.”<sup>2)</sup>

7. Werpen wij thans een terugblik op het geheele gebied, dan kunnen wij het volgende overzicht opstellen:

- 20°
1. grauw tin  $\longleftrightarrow$  tetragonaal (wit) tin.

<sup>1)</sup> DRUDE's Annalen 10, 617, 1903.

<sup>2)</sup> Uit een tweede serie van cijfers, die in dezelfde verhandeling wordt gegeven, kan het overgangspunt niet worden gekonstrueerd, daar er niet voldoende gegevens voorhanden zijn. De Heer TAMMANN was zoo vriendelijk ons op aanvraag mee te deelen, dat voor iedere proef nieuw tin, dat nog niet verhit was geweest, in gebruik werd genomen.

2. tetragonaal tin  $\xrightleftharpoons{195^{\circ}}$  rhombisch tin.
3. rhombisch tin  $\xrightleftharpoons{231^{\circ}}$  gesmolten tin. <sup>1)</sup>

Brengen wij een willekeurige eigenschap van het tin als functie der temperatuur in een rechthoekig coördinatensysteem in teekening, dan ontstaat het volgend schema, fig. 2, dat nu een ge-

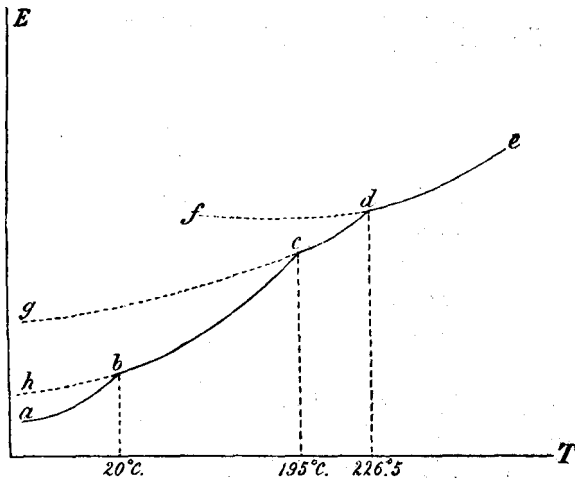


Fig. 2.

makkelijk overzicht geeft van al de verschijnselen, die de techniek en de oudere literatuur vermelden. De gestippelde gedeelten hebben betrekking op metastabiele toestanden, die echter door de verschillende auteurs gerealiseerd zijn.

*df* is dan onderkoeld gesmolten tin; *cg* de kromme, waarop het rhombisch tin van TRECHMANN en VON FOULLON zich bevond; *bh* de lijn, waarop zich onze geheele tinwereld bevindt (behoudens op warme dagen). De uitgetrokken lijnen *ab*, *bc*, *cd*, *de* behoeven nadere toelichting niet.

Utrecht, Maart 1904.

Laboratorium voor Algem. en Anorg. Chemie  
der Rijks-Universiteit.

<sup>1)</sup> Wij nemen hier *voorloopig* 231° als smeltpunt van het tin aan. De waarden hiervoor in de literatuur opgegeven, varieeren tusschen 222°.5 en 235°. Wij komen hierop later terug.

**Genootschap ter Bevordering der Natuur-, Genees- en  
Heelkunde te Amsterdam.**

*Vergadering der Natuurkundige Sectie op Vrijdag 15 April 1904.*

PROF. E. COHEN houdt eene voordracht over „Nieuwe onderzoekingen over de enantiotropie van het tin”, door hem en DR. E. GOLDSCHMIDT verricht, zie deze aflevering.

J. C. A. SIMON THOMAS.

**Nederlandsche Chemische Vereeniging.**

AANGENOMEN ALS LID:

DR. W. R. TROMP DE HAAS, Chef 3e Afd. van 's Lands Plantentuin, Buitenzorg.

CANDIDAAT-LEDEN.

DR. N. SCHOORL, Lector in de pharmaceutische en praktische scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam, 10 Frans Halsstraat, Haarlem. Voorgesteld door DR. L. TH. REICHER en DR. W. P. JORISSEN.

H. W. WOUDESTRA, chem. docts., Hoogewoerd 60, Leiden. Voorgesteld door DR. P. A. MEERBURG en DR. G. M. RUTTEN te Leiden.

ADRESVERANDERINGEN.

DR. D. P. HOYER, Parklaan 44, Rotterdam.

J. VAN LONKHUYZEN, T., Emmastraat 117, Vlaardingen.

Utrecht, }  
Den Haag, } 17 April '04.

Den 8en April werden aan de Leden der N. C. V. berichtkaarten toegezonden van den volgenden inhoud:

*L. S.*

Het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging heeft op zijne Vergadering van 2 April besloten, om, behoudens nadere goedkeuring der Leden, aan Directeuren der Maatschappij van Nijverheid namens de N. C. V. honderd gulden ter hand te stellen als bijdrage voor de technische zending naar St.-Louis. (Zie Chem. Weekblad, n<sup>o</sup>. 27, pag. 383.)

Leden, die zich met dit voorstel niet kunnen vereenigen, wordt

verzocht daarvan vóór den 12en April kennis te geven aan den Secretaris, JAN RUTTEN, Stationsweg 84, Den Haag.

Aangezien deze berichtkaart aan alle leden (behalve aan de Indische en aan enkele buitenlandsche) werd verzonden en slechts één der leden zich tegen het voorstel heeft verklaard, wordt dit geacht te zijn aangenomen en zal aan Directeuren der Mij. voor Nijverheid kennis gegeven worden van ons besluit.

Algem. Bestuur der Ned. Chem. Vereen.

ERNST COHEN, *Voorzitter.*

JAN RUTTEN, *Secretaris.*

De Heer H. C. PRINSEN GEERLIGS, Directeur van het proefstation voor Suikerriet in West-Java „Kagok” te Pekalongan, heeft zich bereid verklaard, de contributies der Leden van de Nederl. Chem. Vereeniging, die zich in Nederl. Oost-Indië bevinden, in ontvangst te nemen.

JAN RUTTEN, *Secretaris.*

Stationsweg 84, 's-Gravenhage.

### **Ingekomen boeken, separaatafdrukken, enz.**

J. W. BEEKMAN, Over aromatische Fluoorverbindingen, Academisch Proefschrift, Groningen.

### **Boekaankondiging.**

A. FINDLAY, The Phase Rule and its Applications, together with an Introduction to the Study of Physical Chemistry by Sir WILLIAM RAMSAY; LONGMANS, GREEN and Co., 39 Paternoster Row, London E. C., 1904, 64 en 313 pp., 118 fig., 5 sh.

Het was een gelukkig denkbeeld van RAMSAY deze uitgave van „Text-Books of Physical Chemistry”. Zij zal omvatten, behalve bovengenoemd werk: Stoichiometry by SIDNEY YOUNG, The relations between Chemical Constitution and Physical Properties by SAMUEL SMILES, Electro-Chemistry by R. A. LEHFELDT, Spectroscopy by E. C. C. BALY, Thermodynamics by F. G. DONNAN en Chemical Dynamics and Reactions by J. W. MELLOR. De splitsing in afzonderlijke boeken maakt het mogelijk, de geheele serie zoo goed als 't kan op peil te houden, daar omwerking en herdruk van elk deel onafhankelijk van de andere kan plaats vinden.

De prettig geschreven inleiding van RAMSAY wil niet slechts aangeven, wat al zoo onder het hoofd „physische chemie” gebracht moet worden, maar tevens een kort historisch overzicht van de voornaamste ontdekkingen op dit gebied.

FINDLAY's boek bevat niet eene mathematische behandeling van den phase-regel. Deze zal te vinden zijn in DONNAN's *Thermodynamics*. De bedoeling er van is, in hoofdzaak den eerstbeginnende zoover te brengen, dat hij de uitgebreidere behandeling van de onderdeelen elders met goed gevolg zal kunnen bestudeeren en hierin meenen wij, dat de schrijver goed geslaagd is. Nu BANCROFT's *Phase-Rule* al bijna 10 jaar oud is en het tweede deel van ROOZEBOOM's werk nog niet verschenen is, komt deze uitgave ook op een gunstig oogenblik.

En bovendien brengt toch het lezen of doorbladeren van een boek als dit steeds onderzoekingen tot onze kennis, die in den vorm van verhandelingen aan onze aandacht ontsnapt waren.

---

G. C. SCHMIDT, *Die Kathodenstralen*, Heft 2 der *Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien „Die Wissenschaft”*, Braunschweig, F. VIEWEG und Sohn, 1904, 120 pp., 50 fig., M. 3.

De splitsing der radiumstralen in drie deelen, waarvan één overeenkomt met de kathodestralen, heeft ook de aandacht van chemici meer op deze stralen gevestigd en voor hem is dan ook de kennismaking met deze brochure, die een helder overzicht van het onderwerp geeft, zeer aan te bevelen. De behandeling is zeer eenvoudig, niet-mathematisch; dat een literatuuroverzicht alleen aan het einde gegeven wordt en niet, zooals gebruikelijk, geregeld aan den voet der bladzijden, lijkt ons geen voordeel.

---

### Ingekomen verhandelingen.

P. A. MEERBURG, *Het stelsel: KJO<sub>2</sub>, HJO<sub>3</sub> en water bij 30°*.

UMBERTO PAOLI, *Toepassing van de galvanoplastie in het geval van niet-geleidende voorwerpen*.

---

### VERBETERING.

Op blz. 423 regel 6 van onderen staat 9.9  $\frac{0}{0}$ , lees 9.1  $\frac{0}{0}$ .  
 " " 423 " 8 " boven " C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, " C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.  
 " " 423 " 16 " " " C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, " C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.  
 " " 423 " 17 " " " C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, " C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>.