

ANQ



# DE INGENIEUR.

529

Orgaan

VAN HET KON. INSTITUUT VAN INGENIEURS — VAN DE VEREENIGING VAN DELFTSCHE INGENIEURS.

Weekblad gewijd aan de techniek en de economie van Openbare Werken en Nijverheid.

Het Koninklijk Instituut van Ingenieurs en de Vereeniging van Delftsche Ingenieurs stellen zich in geen deelen verantwoordelijk voor de denkbeelden in de onderscheiden bijdragen ontwikkeld of toegelicht.

Commissie van Toezicht: W. F. LEEMANS c. i., oud-hoofdinspecteur-generaal van den Rijks-Waterstaat, te 's-Gravenhage, *president*; E. H. STIELTJES c. i., lid van den Raad van Toezicht op de Spoorwegdiensten, te 's-Gravenhage, *secretaris*; J. C. DIJXHOORN w. i., hoogleeraar in de Werktuigbouwkunde aan de Technische Hoogeschool, te Delft.

Verantwoordelijk Hoofdredacteur: R. A. VAN SANDICK c. i.

<p><b>Prijs per Jaargang:</b></p> <p><i>Franco per post.</i></p> <p>Voor Nederland . . . . . f 10.—</p> <p>Voor het Buitenland met vooruitbetaling . . . . . 15.—</p> <p>Men abonneert zich voor een jaargang (1 Jan.—31 Dec.).</p> <p>Over het bedrag der abonnemenen in Nederland wordt <i>halfjaarlijks</i> door de Administratie beschikt.</p> <p>Afzonderlijke nummers, Binnenland, 50 cents. — Buitenland, 60 cents. — Bewijsnummers 25 cents.</p>	<p><b>Verschijnt elken Zaterdag.</b></p> <p>Stukken en mededeelingen, boeken, brochures, enz. te richten aan den <i>Hoofdredacteur: Dingenis</i>, Lange Voorhout, te 's-Gravenhage, (Telefoon: 2170).</p> <p>Voor ABONNEMENTEN zich te wenden tot de ADMINISTRATIE van dit Blad, Paveljoensgracht No. 17 &amp; 19 te 's-Gravenhage.</p> <p>ADVERTENTIEN in te zenden aan de ADMINISTRATIE van dit Blad, Paveljoensgracht No. 17 &amp; 19, te 's-Gravenhage, F. J. BELINFANTE, voorheen A. D. SCHINKEL, (Telefoon 2036).</p> <p>Afzonderlijke Nummers worden — voor zoover de voorraad strekt — het eerst aan Abonnés geleverd.</p> <p>'s-Gravenhage, 25 Juli 1908.</p>	<p><b>Prijs der Advertentiën:</b></p> <p>Per regel . . . . . f 0.25</p> <p>Groote letters naar plaatsruimte.</p> <p>Abonnementen volgens afzonderlijke overeenkomst.</p> <p>Advertentiën van Aanbestedingen f 0.15 per regel.</p> <p>Idem bij 2<sup>e</sup> en 3<sup>e</sup> plaatsing f 0.10 per regel.</p> <p>Bij abonnement op Advertentiën worden bewijsnummers <i>gratis</i> toegezonden.</p> <p>Over het bedrag der Abonnemenen op advertentiën wordt driemaandelijks beschikt.</p>
--	--	---

**INHOUD.**

Officieel: Vereeniging van Delftsche Ingenieurs: Algemeene Vergadering op 5 Sept. 1908. — Kon. Inst. van Ingenieurs: Afd. voor Werktuig- en Scheepsbouw. Tinpest of Museumziekte. Voordracht van Prof. Dr. ERNST COHEN (met afbeeldingen). Redactioneel: Nieuw peilgereedschap voor de opneming van vooroevers aan zeedijken, door Jhr. R. R. L. DE MURALT (met afbeeldingen). — Golslijtage van rails, door J. J. F. PENNINK. — Eeestvergadering van het Kon. Inst. van Ingenieurs (met afbeeldingen). — Boekbespreking: Elektr. Zeitschrift afl. 28. — Weerkundige waarnemingen. — Rivierberichten. — Binnenlandsche berichten. — Officieele berichten. — Officieele berichten uit Indië. — Personalía. — Open betrekkingen. — Gezochte betrekkingen. — Erratum.

Dit nummer heeft 20 bladzijden.

**OFFICIEEL GEDEELTE.**

**VEREENIGING VAN DELFTSCHE INGENIEURS.**

**Voorloopig Bericht.**

Aan de leden wordt bekend gemaakt, dat de v.a.s. Algemeene Zomervergadering zal gehouden worden op Zaterdag 5 September 1908 te Dordrecht.

*De Secretaris,*  
P. J. VAN VOORST VADER.

**KONINKLIJK INSTITUUT VAN INGENIEURS.**

**AFDEELING VOOR WERKTUIG- EN SCHEEPSBOUW.**

**Tinpest en Museumziekte.**

Voordracht gehouden in de vergadering der Afdeeling voor Werktuig- en Scheepsbouw, van 2 Mei 1908,

DOOR  
Prof. ERNST COHEN.  
(Met afbeeldingen.)

In de volgende meedeeling stel ik mij voor een beknopt overzicht te geven van de onderzoekingen, die ik sedert 1899, gedeeltelijk in gemeenschap met Dr. C. VAN ELJK en Dr. E.

GOLDSCHMIDT, heb uitgevoerd om een inzicht te krijgen in de verschillende allotrope toestanden, waarin het tin kan voorkomen. Een aantal nieuwe waarnemingen, die in de laatste maanden werden gedaan, nadat de heer H. BAUCKE chem. ing. opnieuw mijn belangstelling voor de bedoelde verschijnsels had opgewekt, zullen daaraan worden toegevoegd. (1)

Gelijk uit het volgende zal blijken, bezitten de allotrope modificaties van het tin niet slechts eigenschappen, die hun studie van anorganisch en physisch-chemisch standpunt zeer aantrekkelijk maken, maar bezit het probleem ook een technisch belangrijke zijde: „wetenschap en toegepaste wetenschap zijn met elkaar saamgegroeid gelijk de boom met zijne vruchten” heeft JOHN TYNDALL eens gezegd.

O. L. ERDMANN deelde in 1851 aan de Königl. Gesellschaft der Wissenschaften te Leipzig het een en ander mede over een verandering in de structuur van tin, die hij aan oude orgelpijpen der kerk te Zeitz had waargenomen. Die verandering, die tot het algeheel uiteenvallen der pijpen geleid had, was naar zijne meening toe te schrijven aan de trillingen, waaraan het metaal der pijpen was blootgesteld geweest.

Gedurende langen tijd werd op die meedeeling niet verder gelet, totdat achttien jaren later FRITZSCHE te Petersburg opnieuw de aandacht daarop vestigde.

Daar de waarnemingen van FRITZSCHE, in 1868 te Petersburg gedaan, althans in groote trekken, geheel met die van mij en mijn medewerkers overeenstemmen, geef ik allereerst de merkwaardige beschrijving van den Russischen chemicus in zijn eigen woorden hier weer:

Im Februar des Jahres 1868 wurde mir vom Chef eines hiesigen Handlungshauses die Mittheilung gemacht, dass von einer Portion Blöcken von Banca-Zinn viele in einem Lagerraum des Zollgebäudes zerfallen seien. Es war mir dunkel erinnerlich, dass vor einer Reihe von Jahren eine bedeutende Portion gegossener zinnerner Uniformknöpfe, welche für das Militär angefertigt und in einem Kronsmagazine aufbewahrt worden waren, sich bei einer Revision nicht mehr als solche vorgefunden hatten, sondern an ihrer Stelle nur eine formlose zerfallene Masse angetroffen und eine Untersuchung über diesen ganz unerklärlichen Vorfall eingeleitet worden war. Da mir nicht bekannt geworden war, ob diese

(1) Voor de uitvoerige mededeelingen verwijs ik naar mijn handelingen in *Zeitschrift für physikal. Chemie*, 30, 601 (1899); 33, 57 (1900); 35, 588 (1900); 36, 513 (1901); 48, 243 (1904); 50, 225 (1904); *Chemisch Weekblad* 1, 437 (1904); 2, 450 (1905). Men vindt daar uitvoerige literatuuropgaven.

Bibl. Tu Delft, verklaard 89%



Untersuchung damals zu irgend einem Resultate geführt hatte, nahm ich sofort das jetzt zerfallene gefundene Zinn an Ort und Stelle in Augenschein und fand, dass, während eine Anzahl der Blöcke noch vollkommen ihre normale Beschaffenheit zeigte, eine andere Anzahl derselben eine mehr oder weniger tief eingreifende Veränderung in ihrer Struktur erlitten hatte.

Von Anfang an hatte sich mir die Meinung aufgedrängt, dass der Grund von der Strukturveränderung, welche das in Rede stehende Zinn erlitten hatte, in der ausnahmsweise niederen Temperatur zu suchen sei, welche im Winter 1867/1868 in St. Petersburg geherrscht hatte. (Es war die Temperatur am 26 Januar bis auf  $-38^{\circ}$  gesunken!). Dies veranlasste mich im Mai 1869 Zinn einer künstlichen, unter dem Erstarrungspunkte des Quecksilbers liegenden Kälte auszusetzen, und ich hatte die Freude, bald zu finden, dass bei dieser Temperatur das Zinn eine Strukturveränderung erleidet, welche ganz der im Frühjahr 1868 gefundenen entsprach, und bei den Erkundigungen, welche ich in der Zwischenzeit darüber einzuziehen mich bemühte, in wie weit die beobachtete Strukturveränderung der Zinnblöcke anderen Personen bekannt sei, waren mir mancherlei Umstände mitgeteilt worden. So hatte z. B. eine einem anderen hiesigen Handlungshause gehörige Portion Banca-Zinn im Winter 1867/1868 eine ganz gleiche Veränderung als die oben erwähnte erlitten, und von dem Chef desselben wurde mir mitgeteilt, dass das Zerfallen des Banca-Zinns in strenger Kälte eine namentlich dem Dienstpersonale bei den Niederlagen von Zinn bekannte Tatsache sei, weshalb dem durch strenge Kälte zerfallenen Zinn der Name... (1), zu deutsch durch *verstreubares Zinn* zu übersetzen, beigelegt worden sei. Ein Chef einer Moskowischen Drogenhandlung, dessen Bekanntheit ich bei seinem Hiersein machte, erzählte mir, dass er das Zerfallen des Banca-Zinns in grosser Kälte mehrmals in seinem Aufenthalte auf dem jährlichen grossen Winterjahrmärkte in Irbit persönlich zu sehen Gelegenheit gehabt habe, dass es sich dabei aufblähe und aus den infolge dessen entstehenden Warzen kleine Tröpfchen hervorträten, welche an damit in Berührung gebrachten blanken Kupfermünzen wie Quecksilber hängen blieben, was als ein unstreitbarer Beweis eines Gehaltes des Banca-Zinns an Quecksilber zu betrachten sei.

Nach dieser historischen Einleitung gehe ich zur Beschreibung des besonderen Zustandes über, in welchem ich das veränderte Zinn fand. Während, wie ich bereits angeführt habe, eine Anzahl Blöcke noch in vollkommen unverändertem Zustande sich befanden, hatten andere eine mehr oder tief gehende Veränderung erlitten. Diese letzteren besaßen eine bröckliche Beschaffenheit, entweder war an einzelnen, oberflächlichen Stellen, welche sich sogleich dadurch kenntlich machten, dass an ihnen ein warziges Auftreiben der Oberfläche stattgefunden hatte, oder dass auf einem grösseren Teile der Oberfläche des Blockes, mehr oder weniger tief in sein Inneres eindringend, grössere Auftreibungen der noch einigen Zusammenhang bewahrenden Oberfläche sichtbar waren. Andere Blöcke dagegen hatten entweder unter gänzlichem Verluste ihres metallischen Glanzes durch ihre ganze Masse ein mattes Aussehen und eine stralig stengliche Beschaffenheit angenommen oder zeigten nur äusserlich eine kristallinisch erscheinende Struktur, besaßen aber innerlich noch ihre metallische Beschaffenheit, was man beim Zersägen sogleich erkannte. Die ganz durch und durch eine veränderte Struktur zeigenden Blöcke stellten teilweise ein körniges, sandartiges Pulver dar, teilweise aber bildeten sie noch lose zusammenhängende Stücke von allen Dimensionen bis zur Faustgrösse von faseriger Beschaffenheit. Bei diesem (einer künstlichen Kälte ausgesetzt gewesenen Stückchen Zinn) sieht man, dass die Einwirkung der Kälte an einzelnen Punkten angefangen und von diesen aus sich unter warzenartiger Auftreibung und unter Auftretung der stenglichen Struktur weiter verbreitet hat; wo dann zwei solche Zentra zusammenstiessen, bildeten sich auf der Grenze derselben Spalten, nach denen sich eine Trennung leicht bewerkstelligen liess, und man sah dann, dass auf den Grenzen sich flächenartige, aber ganz unregelmässige und rauhe Ausbreitungen gebildet hatten, welche gleichsam ein mosaikartiges Aussehen zeigten.

Die entschieden graue, von dem gewöhnlichen metallischen Glanze des Zinns sehr bestimmt verschiedene Farbe des durch die Kälte in seiner Stuktur veränderten Zinns erleidet eine sehr auffallende Veränderung durch Erwärmung. Schon beim Uebergiessen mit heissem Wasser sieht man die dunkelgraue Farbe in eine viel hellere übergehen, welche der des gewöhnlichen Zinns sehr nahe kommt, es ist aber gleichgiltig, ob trockene oder feuchte Wärme auf das grau gewordene Zinn einwirkt, und weder Wasser noch Wasserdampf spielen bei der Farbenveränderung irgend eine Rolle. Als ein mit sandartig zerfallenem, dunkelgrauem Zinn ausgefülltes Stöpselglas in einem Wasserbad erwärmt worden war und dabei eine viel hellere Farbe angenommen hatte, beobachtete ich eine nicht unbedeutende Verminderung des Volumens, welches das Pulver vor dem Erwärmen eingenommen hatte. Ich setzte nun das auf diese Weise ein geringeres Volumen eingenommen habende, weisser gewordene Zinn wieder einer unter dem Erstarrungspunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur aus und erhielt dabei das interessante Resultat, dass dasselbe wieder eine eben so dunkle Farbe annahm, als sie vor dem Erwärmen gewesen war, und dass

(1) Hier staat een Russisch woord.

das vorher sich leicht aus dem Glasrohr, in welchem ich die Erkältung vornahm, ausschütten lassende Zinnpulver nun damit umgekehrt werden konnte, ohne dass es herausfiel. Dies war wahrscheinlich eine Folge einer wiederingetretenen Volumenvergrösserung, indem die Körner nun einen gegenseitigen Druck auf einander ausübten, und dadurch ihre leichte Verschiebbarkeit gegen einander gehindert worden war.

Erhitzt man das in seiner Struktur auf die beschriebene Weise veränderte Zinn bis zum Schmelzen, so bleibt eine nicht unbedeutende Menge in oxydiertem Zustande zurück, was wiederum als eine Folge seiner zerklüfteten Beschaffenheit zu betrachten ist. Das geschmolzene Zinn nimmt beim Erkalten vollkommen das gewöhnliche Aussehen des Zinns an, und setzt man solches einer hinreichend niederen Temperatur aus, so erleidet es wieder dieselbe Veränderung wie früher, ausser wenn es beim Schmelzen mit anderen Metallen verunreinigt worden sein sollte.

Door de welwillendheid van den heer H. BAUCKE, chem. ing. te Amsterdam, ben ik in staat hier *in natura* een blok Bankatinn van  $\pm 25$  Kg. te vertoonen, dat de zoeven beschreven verschijnsels vertoont. (Zie fig. 1; fig 2 geeft, ter vergelijking, een volkomen gaaf schuittje Banka-tin weer). Het gekorrodeerde blok is door een firma te Moskou naar Nederland teruggezonden, teneinde het te doen onderzoeken, daar men blijkbaar aan verontreiniging van het materiaal geloofde.

Uit de tabel op blz. 536 blijkt, dat zoowel het grauwe tin, dat er bij kilo's afgevalen is, als het nog onaangetast gebleven deel, zuiver tin is (99.96 pCt. Sn.).

Het is nu interessant na te gaan, welke meeningen achter-

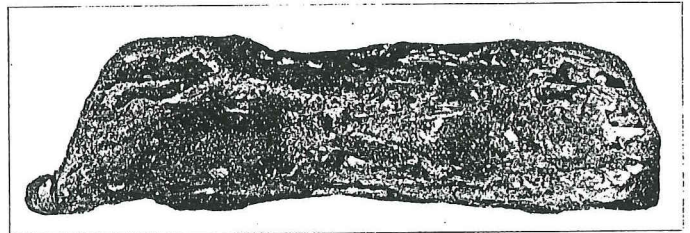


Fig. 1.

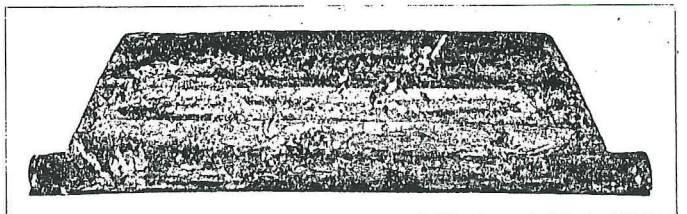


Fig. 2.

eenvolgens werden uitgesproken door latere onderzoekers, die de bovenbeschreven verschijnsels eveneens onder de oogen kregen.

LEWALD (1) gelooft, dat alleen tin, dat in den vorm van blokken is gegoten, de eigenschap bezit bij sterke koude uiteen te vallen. Hij schrijft het verschijnsel toe aan een spanning in de oppervlakte, die ontstaan zou bij het gieten en het daarop volgende snelle afkoelen der blokken.

Dat deze opvatting niet juist kan zijn, volgt onmiddellijk uit de meedeeling van FRITZSCHE, dat het grauwe tin in poedervorm weder in dezen vorm kan worden overgevoerd, nadat het door verwarmen in de witte, algemeen bekende modifikatie veranderd was.

RAMMELSBURG (2) bepaalde het spec. gew. van het tin, dat in de koude uiteengevallen was (monster, afkomstig van FRITZSCHE, en vond daarvoor 7.195; na het smelten was het op 7.310 gestegen. Temperatuur-opgaven ontbreken.

OUDEMANS (3) deelde in 1871 aan de Akademie van Wetenschappen te Amsterdam mede, dat een lading tin, die 's winters van Rotterdam naar Moskou was verzonden, daar geheel in poedervorm aankwam.

(1) *Dinglers polytechn. Journ.* 196, 369 (1870).

(2) *Ber. d. d. Chem. Gesellschaft.* 3, 724 (1870).

(3) *Proc. verb. Kon. Akad. v. Wet. te A'dam.* Vergad. 28 Okt. 1871.



Daar het niet gelukte de massa samen te smelten, meende men, dat er bedrog was gepleegd. OUDEMANS, die het onderzoek uitvoerde, komt tot de conclusie, dat de structuurverandering alleen 't gevolg kan zijn van trillingen en groote koude, of, wat hij als minder waarschijnlijk beschouwt, van een dier werkingen afzonderlijk.

WALTZ (1) deed meedeeling over twee schuitjes Banka-tin, waarvan er een in een regeeringsmagazijn der Vereenigde Staten uiteengevallen was; bij 't tweede schuitje was de omzetting tot de ribben beperkt gebleven.

PETRI (2) nam hetzelfde waar in het Pyrotechnisch laboratorium te Spandau en wel aan dunne tinnen platen en aan schuitjes Billiton-tin. De magazijnen waren geheel droog; het metaal bevatte slechts sporen van vreemde metalen, geen zwavel of phosphor en geen tinoyd. Gedurende den tijd, dat de blokken aldaar bewaard werden, was er geen strenge vorst ingetreden. Bij gewone temperatuur ging het uiteenvallen ongestoord verder.

SCHERTEL (3) nam de beschreven disgregatie waar aan een medaille en aan een aantal ringen, die in een houten doos drie à vier eeuwen in een nis in den dom te Freiberg ingeseld geweest waren.

Toen er tegen de doos gestooten werd, vielen de medaille en de ringen in een aantal stukken uiteen. De kleur was roodachtig loodgrijs; het metaal was zeer zuiver en bevatte slechts sporen ijzer en zwavel. Door sterken druk of slag, zoomede bij het overgieten met heet water kwam de lichtere kleur weer voor den dag.

SCHERTEL bepaalde het spec gew. van het grauwe tin bij 19° op 5.79, na verwarming en afkoeling op 19° op 7.304. Bovendien onderzocht hij nog een monster grauwe tin, dat van FRITZSCHE afkomstig was; hij vond 6.011 bij 19°, na verwarming 7.24—7.27. SCHERTEL zegt nu verder: „Het verschil in spec. gew. van het te Freiberg gevonden tin en van het uiteengevallen Banka-tin loopt duidelijk in 't oog. Ik ben niet in staat dit verschil te verklaren, dat ook op andere wijze gekonstateerd kan worden. Een toevallige waarneming leidde mij er toe, om de temperatuur meer nauwkeurig vast te stellen, bij welke de grauwe modifikatie in de witte overgaat. Een monster van het uiteengevallen Banka-tin werd in een kookkolf, die van een terugvloekoeler voorzien was, aan de dampen van kokenden, watervrijen aether blootgesteld. Het tin werd langzamerhand lichter van kleur en toen het na 1½ uur uit den damp werd genomen, was het spec. gew. op 7.23 gestegen. Hierna werd een hoeveelheid grauwe tin van Freiberg op dezelfde wijze in aetherdamp verwarmd, na drie uren werd het spec. gew. bepaald. Het was nog 5.77 en ook in de kleur viel geen verandering waar te nemen.

„Toen ik in plaats van aether acetone gebruikte, kon men reeds eer dit ging koken, bij + 50° het optreden der lichtere kleur waarnemen, en nadat het tin gedurende korten tijd op 59° was geweest, had het spec. gew. de waarde 7.29 aangenomen. De grauwe modifikatie was elektronegatief tegen de witte in verdunde kaliloog, in zoutzuur en in zwavelzuur, daarentegen elektropositief in verdund salpeterzuur. Het grauwe tin is dus eenigszins passief.”

SCHAUM (4) heeft er reeds in zijn verhandeling „Ueber die Arten der Isomerie” op gewezen, dat de waargenomen omkeering van het potentiaalverschil onmogelijk is, daar een dussdanige omkeering tot de konstruktie van een perpetuum mobile zou leiden.

Hij schrijft SCHERTELS waarneming toe aan fouten in de gebruikte meetmethoden, waarbij de aanwezigheid van sporen oxyd tot groote verschillen kan leiden.

In het jaar 1880 hield RAMMELSBURG (5) zich nogmaals bezig met dit onderzoek, daar SCHERTEL er op gewezen had, dat het tin van FRITZSCHE, waarvan RAMMELSBURG het spec. gew. bepaald had, waarschijnlijk reeds gedeeltelijk in wit tin was overgegaan, eer RAMMELSBURG zijn bepalingen uitvoerde.

RAMMELSBURG beschouwde dit vermoeden als juist, daar hij, zonder op den invloed van heet water te letten, het tin voor het wegen met water verwarmd had, om de lucht uit het poeder te verdrijven. Nu werd vastgesteld, dat het spec.

gew. van het grauwe tin (FRITZSCHE), dat SCHERTEL aan RAMMELSBURG gezonden had, bij 16° 6.8—7.2 bedroeg. Na afkoeling gedurende 24 uren op —24° was het tot 5.826—5.868 (16°) gedaald.

Na verwarming op 100°, later op 200° zette het zich om en had nu het spec. gew. 6.80—6.834 bij 16°.

RAMMELSBURG gaf verder het volgende tabelletje:

Temperatuur 16°.

Grauw tin uit Spandau (PETRI)	5.957.
na ½ uur op 165° . . . . .	6.683.
nog 1 uur op 190° . . . . .	7.23.
Grauw tin uit Freiberg . . . . .	5.770—5.809—5.821 gemiddeld 5.80.
na verwarmen op 200° . . . . .	6.874—6.886—6.968 gemiddeld 6.91.

Gewoon tin (verkregen door smelten van tin, dat langs galvanischen weg was verkregen).	7.243—7.360 7.260—7.309	} gemidd. 7.279.
--	----------------------------	------------------

RAMMELSBURG deelt verder mee, dat het langs elektrolytischen weg verkregen tin bij afkoeling noch in uiterlijk, noch in spec. gew. verandert.

Ten slotte resumeert RAMMELSBURG aldus: „De reden tot het uiteenvallen en grauwe worden kan ook niet, gelijk PETRI reeds heeft opgemerkt, uitsluitend aan sterke afkoeling worden toegeschreven; want, welke ook de oorzaak bij het tin uit Freiberg geweest is, groote koude was het zeker niet. Reeds 30 jaren geleden vestigde O. L. ERDMANN de aandacht op een dergelijke verandering van oude orgelpijpen, die 4 pCt. lood bevatten, en sprak het vermoeden uit, dat de trillingen, waaraan het metaal in den loop der tijden had blootgestaan, de oorzaak zouden zijn. Ik vond het spec. gew. van een dergelijke legering 7.355 en nadat zij in een koudmakend mengsel gelegen had, 7.388, dus onveranderd”.

MARKOWNIKOFF (1) deed waarnemingen aan voorwerpen, die sporen antimoon en 0.3 pCt. lood bevatten. Zij waren gedurende langen tijd op lage temperatuur gehouden. Hij vond, dat wanneer de vorming van grauwe tin bij lage temperatuur was ingetreden, zij ook bij gewone temperatuur voortgaat. Daar de verandering niet bij alle voorwerpen, die tegelijkertijd gegoten waren, intrad, gelooft hij, dat o. a. de afkoelingsnelheid na het gieten op het later uiteenvallen invloed uitoefent.

EMELJANOW (2) vertoonde op het Russische Natuur- en Geneeskundig Congres te Moskou een tinner pijp, uit Siberië afkomstig, die dezelfde verandering had ondergaan. Zij was zóó bros, dat zij gedeeltelijk geheel uiteengevallen was.

Van 200 dergelijke pijpen, die voor het gieten van kaarsen werden gebruikt en die allen onder dezelfde omstandigheden gedurende 20 jaren in de buitenlucht hadden gelegen, waren er slechts dertig veranderd en dan nog wel in zeer verschillende mate.

EDV. HJELT (3) deelde in 1890 en 1892 het een en ander mee over het uiteenvallen van orgelpijpen in drie kerken in Finland. 's Winters werd daar niet gestookt. In een der beschreven gevallen waren niet minder dan 25 pijpen geheel verwoest. Ook het uiteenvallen van schuitjes tin komt in Finland voor. Buitendien spreekt hij van het uiteenvallen van een tinnen pijp van een wagen voor spuitwatertransport en van een theekan. Hij vond het spec. gew. van het grauwe tin (geheel zuiver tin) 5.73, na verwarmen in water 7.0. Temperaturen geeft hij niet op. HJELT heeft dezelfde meening als MARKOWNIKOFF.

HOEVELER (4) gelooft niet, dat HJELT's opvatting juist is, daar hij bij een legering van 80 pCt. wit metaal (50 pCt. tin, 1 pCt. antimoon, 4 pCt. koper, 29 pCt. lood met 20 pCt. aluminium) in een gelijkmatig verwarmd vertrek na eenige weken dezelfde disgregatie zag intreden.

Op de 65ste Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte te Neurenberg (1893) deelde H. STOCKMEIER (5) het een en ander mede over de disgregatie, die het dak van de

(1) *Deutsche Industrie Zeitung* 1872, 468. *Wagners Jahresbericht* 1873, 207.

(2) *Journ. f. prakt. Chem.* 19, 322 (1879).

(3) *Wied. Ann.* (2) 2, 304 (1877).

(4) *Habilitationsschrift*, Marburg 1897; *Liebigs Ann.* 308, 18 (1899). Zie ook LEHMANN, *Molekularphysik* 1, 182 (1888).

(5) *Berl. Akad. Ber.* 1880, 225.

(1) *Journ. russ. phys. chem. Gesellsch.* 1881, 358. *Bulletin Soc. chim. Paris* (2), 37, 347 (1882).

(2) *Chemiker Zeitung* 1890, 1, 145 (Referaat).

(3) *Öfversigt af Finska Vetensk. Soc. Förhandl.* 32 (1890). *Chemiker Zeitung* 16, 1197 (1892).

(4) *Chemiker Zeitung* 16, 1339 (1892).

(5) *Verhandl. der Gesellsch. deutscher Naturf. und Aerzte, Nürnberg* 1893, 97.



post te Rotenburg a. d. T., dat uit gegoten tinnen platen bestaat, vertoont.

Ook hier bleek omzetting van het witte tin in de grauwe modifikatie te zijn ingetreden. STOCKMEIER schrijft het verschijnsel toe aan de groote koude, die in die streek kort geleden overheerscht heeft. Het tin bevatte 0.2 pCt. verontreiniging (lood, arseen, bismuth en antimoon.)

Toen men tot STOCKMEIER de vraag richtte, waarom het tinnen dak van den naast de post gelegen toren van het raadhuys niet was aangetast, terwijl dat toch aan dezelfde invloeden was blootgesteld geweest, wees hij er op, dat dit dak uit gewalste tinnen platen bestond en dat volgens LEWALD wèl het gegoten tin, niet het gewalste tin de omzetting vertoont.

Dat LEWALDS verklaring niet juist is, hebben wij reeds boven gezien en uit hetgeen volgt zal blijken, dat STOCKMEIERS opvatting in strijd is met de feiten.

Hij vond voor het spec. gew. van het grauwe tin 5.8466, voor het onveranderd gebleven, witte tin bij dezelfde temperatuur 7.2984.

In zijn reeds boven genoemde verhandeling beschrijft SCHAUM eenige proeven, die ten doel hadden de temperatuur te bepalen, bij welke het witte tin in de grauwe modifikatie overgaat. Hij werkte met monsters, die van FRITZSCHE en van HJELT afkomstig waren en bovendien met een hoeveelheid, die hij uit Rotenburg a. d. T. ontvangen had. Het gelukte hem niet die temperatuur vast te stellen.

Terwijl FRITZSCHE het witte tin door afkoeling op ongeveer  $-40^{\circ}$  C. gedurende eenige uren in den grauwen vorm omzette, mislukten de proeven van SCHAUM, die de afkoeling bij  $-80^{\circ}$  C. of in vloeibare lucht uitvoerde. Ook toen hij wit tin in aanraking met grauwe tin gedurende vijf maanden op  $-7^{\circ}$  C. hield, trad er geen omzetting in.

Bij het electrolyseeren van een tinchloruuroplossing bij ongeveer  $+10^{\circ}$  C., waarbij een elektrode van grauwe tin dienst deed, verkreeg hij geen resultaat.

Dr. VAN DER PLAATS te Utrecht deelde ons indertijd het volgende mede:

„In 1884 vielen in de werkplaats der firma, die te Utrecht de waterleidingsbuizen met een tinvoering voorziet, eenige blokken Banka-tin geheel uiteen. Men dacht, dat dit verschijnsel aan verontreiniging van het materiaal toe te schrijven was. De analyse toonde aan, dat het uit 99.97 pCt. tin bestond. Bij het samensmelten met Cyaankalium of borax ontstond wit tin. De zaak werd niet nader onderzocht.”

Dr. VAN DER PLAATS vernam van den heer CORNETS DE GROOT, die vroeger chef der Indische tinmijnen geweest was, dat deze het verschijnsel kende: „Wij kennen een eenvoudig middel tot regeneratie van het tin: Wij stellen het aan de zon bloot; in het licht verdwijnen de grauwe plekken!”

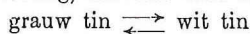
Het voorafgaande geeft den stand van zaken weer op het oogenblik, toen ik het onderzoek in 1899 opvatte. Gelijk men ziet, zijn de meeningen der verschillende auteurs zeer uiteenlopend.

Sommigen van hen gelooven, dat het noodzakelijk is het tin aan trillingen bloot te stellen om de omzetting te doen intreden, anderen zijn de meening toegedaan, dat de gekombineerde werking van koude en trilling vereischt wordt. Daar verder in enkele gevallen van een aantal voorwerpen, die schijnbaar onder dezelfde omstandigheden verkeerden, sommige wèl, andere daarentegen niet werden omgezet, zelfs wanneer zij uit hetzelfde materiaal waren gegoten, ontstond de meening, dat de afkoelingsnelheid na het gieten een rol zou spelen.

Voor zoover er waarnemingen waren uitgevoerd om de temperatuur te bepalen, bij welke het grauwe tin in het witte overging, loopden de opgaven daaromtrent ver uiteen:  $35^{\circ}$ ,  $39^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$  en daarboven.

Wij begonnen ons onderzoek met eenige proeven om die temperatuur scherp te bepalen, doch hadden niet meer dan 25 gram grauwe tin te onzer beschikking, dat Prof. HJELT te Helsingfors ons welwillend had afgestaan.

Daar de boven meegedeelde onderzoekingen van FRITZSCHE er op wezen, dat de omzetting een enantiotrope moest zijn, dat er dus een overgangstemperatuur (1) zou bestaan voor de omkeerbare omzetting, die men door het schema



(1) Zie over het begrip «Overgangstemperatuur» bv. ERNST COHEN, *Vorträge für Aerzte über Physikalische Chemie*, 2. Aufl. Leipzig 1907.

zou kunnen voorstellen, trachtten wij die overgangstemperatuur te bepalen met behulp eener methode, die slechts geringe hoeveelheden materiaal eischt. Wij volgden daartoe de elektrische methode, die ik vroeger (1) voor andere gevallen had uitgewerkt en konstrueerden een overgangselement van den vorm, dien fig. 3 voorstelt; twee glazen buisjes van 2 cM. doorsnede en 7 cM. hoogte, staan door een zijbuis met elkaar in verbinding. In beide beenen brachten wij eenige grammen grauwe tin en plaatsten in ieder been een platinadraad, die met het tin in innig contact werd gebracht. In beide beenen en in 't verbindingsstuk werd een ongeveer 10 pCt. pinkzoutoplossing gegoten. De beide beenen werden daarna met een goed sluitende, elastieken stop afgesloten.

Daarna werd de elektromotorische kracht van het element volgens de kompensatie-methode van POGENDORFF gemeten. Daar de elektroden in het beschreven element identiek zijn, moet die E.K. nul zijn. Toch vertoont zulk een element ten gevolge der heterogeniteit van het materiaal steeds een geringe E.K. Zij bleek kleiner dan 0.00017 volt te zijn.

Nu werd het eene been van 't element gedurende eenige minuten in kokend water gedompeld, terwijl het andere op gewone temperatuur werd gehouden. De omslag in wit tin trad in het verwarmde been in. Daarna werd de E.K. van het element bij verschillende temperaturen ( $5^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,

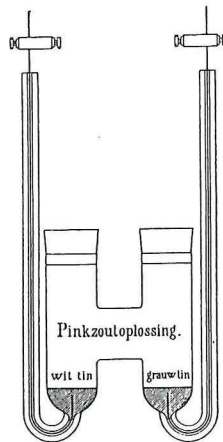


Fig. 3.

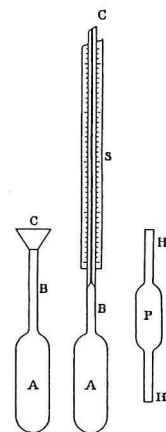
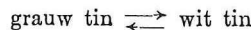


Fig. 4.

$25^{\circ}$ ) opnieuw bepaald. Zij bleek bij ongeveer  $+20^{\circ}$  C. nul te zijn, waaruit volgt, dat de overgangstemperatuur der omzetting



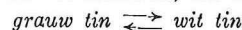
bij ongeveer  $+20^{\circ}$  C. ligt.

Bij deze bepaling bleek echter tevens, en dit is van groot gewicht, dat de overgang grauwe tin  $\rightarrow$  wit tin veel sneller plaats vindt, wanneer het grauwe tin zich in aanraking bevindt met een pinkzoutoplossing, dan wanneer zulks niet het geval is.

De reden hiervoor is gemakkelijk aan te geven; op deze plaats zal ik daarop echter niet nader ingaan, maar slechts verwijzen naar mijn verhandeling in *Zeitschrift für physikalische Chemie*, waar dit punt uitvoerig wordt behandeld.

Het lag nu voor de hand om te onderzoeken, of de pinkzoutoplossing ook de omzetting wit tin  $\rightarrow$  grauwe tin versnelt, dus ook hier als katalysator werkt. Mocht zulks het geval zijn, dan zou men het geheel in de hand hebben het witte tin in de grauwe modifikatie om te zetten. Om dit uit te maken, werden twee kleine fleschjes a en b met wit tin (vijfseel) gevuld. Aan den inhoud van a werden eenige druppels pinkzoutoplossing toegevoegd, aan dien van b niets. Beide fleschjes werden gedurende 24 uren op  $-15^{\circ}$  gehouden. Terwijl de inhoud van b onveranderd gebleven was, had die van a zich geheel in grauwe tin omgezet.

Wij komen dus tot het resultaat, dat de omzetting



in beide richtingen door de aanwezigheid van een pinkzoutoplossing wordt versneld.

(1) *Zeitschrift für physikal. Chemie* 30, 623 (1899).



Na deze uitkomst verkregen te hebben, werd de omzetting ook langs dilatometrischen weg bestudeerd. Wij vullen een glazen reservoirtje *A*, fig. 4 (1 à 2 cc. inhoud) met hals *B*, die trechtervormig verwijfd is (*C*), met grauw tin, snijden den hals *B* gedeeltelijk af, en smelten er een kapillaire buis *BC* aan. Achter die buis bevestigen wij een porceleinen millimeterschaal.

Daarna wordt de nog aanwezige ruimte in *A* benevens een deel van de kapillaire buis met een vloeistof aangevuld, die niet op het tin inwerkt bij de temperaturen, bij welke wij gaan werken. Wij kiezen hier bijv. petroleum. Teneinde die vulling uit te voeren, brengen wij met behulp van een stuk dikwandige kaoutchoucuis *C* met een pipetje *HPH* in verbinding, waarin zich petroleum bevindt. Aan den kant, waar zich in de figuur het pijltje bevindt, wordt nu met de waterluchtpomp gezogen, zoodat de lucht uit *A*, *BC* en *P* verwijderd wordt. Daarna verbreken wij de verbinding met de luchtpomp; de petroleum loopt nu uit *H* naar *A* en vult de ruimten tusschen het daar aanwezige tinpoeder geheel op. Staat de vloeistof na de vulling in de kapillaire buis *BC* te hoog, dan brengen wij in die buis bij *C* een uiterst fijn uitgetrokken kapillairtje, dat aan de waterluchtpomp verbonden wordt. Door zuiging verwijderd men nu zooveel petroleum uit de buis, dat de vloeistof daarin een geschikten stand inneemt.

Nu verwarmen wij den dilatometer eenigen tijd een aantal graden boven de vermoedelijke overgangstemperatuur, b.v. op 25°, zoodat een deel van het grauwe tin zich in de witte modifikatie omzet. Daarna wordt de dilatometer b.v. op 21° gebracht en in een thermostaat op die temperatuur gehouden. Na eenigen tijd is het petroleum-niveau gedaald. Dit bewijst, dat 21° boven de overgangstemperatuur van het grauwe tin ligt, want het specifiek volume van het witte tin is geringer dan dat van het grauwe.

Nu brengen wij den dilatometer in een thermostaat, die b.v. op 15° wordt gehouden en laten hem daarin gedurende eenige uren. Er trede stijging in, dan is 15° beneden de gezochte overgangstemperatuur gelegen.

Door veranderen der temperatuur vinden wij eindelijk een zoodanige, waarbij, ook na langen tijd, het niveau praktisch niet verandert: die temperatuur is dan de gezochte overgangstemperatuur. Bij die temperatuur zijn de beide modifikaties naast elkaar bestaanbaar, is er evenwicht tusschen de beide vormen van het tin.

Wij vulden een dilatometer (inhoud 2 cc.) met een mengsel van grauw en wit tin en vulden het instrument verder met pinkzoutoplossing aan. Wij vonden:

Temperatuur.	Tijd in uren.	Stijging der vloeistof in de kapillair in mm.	Stijging per uur in mm.
- 5°.0	23	104	4.5
0°.0	20	48	2.4
+ 5°.0	17	2	0.1
10°.0	13	0.9	0.0
15°.0	11	0.0	0.0
17°.0	23	0.0	0.0
20°.0	24.5	- 2.0	- 0.1

Hieruit volgt, in goede overeenstemming met de elektrische bepaling, dat de overgangstemperatuur in de buurt van + 20° C. ligt.

Door de welwillendheid van den heer H. BAUCKE chem. ing. te Amsterdam, ben ik enkele maanden geleden in het bezit gekomen van zeer groote hoeveelheden grauw tin (zie beneden), zoodat ik de onderzoekingen van 1899, die toen slechts met uiterst geringe hoeveelheden (enkele grammen) materiaal konden worden uitgevoerd, op groote schaal kon herhalen. Een dilatometer, gevuld met ongeveer 50 gr. grauw en 50 gr. wit tin, leverde de volgende waarnemingen:

Temperatuur 18°		
Tijd in uren.	Stijging der vloeistof in de kapillair in mm.	Stijging per uur in mm.
600	- 25	- 0.04
Temp. 19°.9		
120	+ 12	+ 0.10

Hieruit volgt, dat de overgangstemperatuur in de onmiddellijke nabijheid van + 18° C. ligt.

Daar nu alle tinnen voorwerpen, die wij in het dagelijksch leven kennen, in de witte modifikatie voorkomen, kunnen wij uit onze waarnemingen reeds aanstonds het interessante

besluit trekken, dat onze geheele tinwereld zich steeds, met uitzondering van een enkelen warmen dag, in metastabielen toestand bevindt.

Het gebruik van den dilatometer stelde ons tevens in staat de temperatuur te bepalen, bij welke de overgang

wit tin → grauw tin

met de grootste snelheid verloopt. Deze temperatuur nader vast te leggen was van groot belang, want, kende men haar, dan zou men ter bereiding van groote hoeveelheden grauw tin den overgang wit tin → grauw tin bij die temperatuur moeten doen plaats hebben. Nu vertoont in 't algemeen de snelheid, waarmede metastabiele systemen (gelijk b.v. onderkoelde systemen beneden hun smeltemperatuur) zich omzetten, meestal een maximum, wanneer men haar als temperatuurfunctie voorstelt. Ook uit dit oogpunt was het interessant na te gaan, of hier een dergelijk maximum van snelheid zou optreden. Daarbij dient er dan op gelet te worden, dat de snelheid van dergelijke omzettingen grooter is, als de systemen reeds meer dan eens de omzetting hebben doorgemaakt.

Na hetgeen zooeven is gezegd, ligt het voor de hand, dat bij de dilatometrische bepaling der omzettingssnelheid steeds hetzelfde materiaal bij alle temperaturen dient te worden gebruikt.

Vergelijkbare resultaten bij verschillende temperaturen kunnen slechts dan worden verkregen, als men er voor zorgt, dat de hoeveelheid, die zich bij iedere temperatuur omzet, vergeleken bij de totale hoeveelheid, die in den dilatometer aanwezig is, zeer gering is, m. a. w., dat de hoeveelheid, die de omzetting ondergaat, bij alle temperaturen konstant blijft. Zorgt men er voor, dat aan deze voorwaarde wordt voldaan, dan is de volumeverandering per tijdseenheid van het systeem dat zich omzet, zoomede de daarmee evenredige verandering in den stand der vloeistof in den dilatometer, een maat voor de snelheid der omzetting.

Gebruikt men een eenigszins groote hoeveelheid tin, benevens een zeer nauwe kapillair en laat men de omzetting bij iedere temperatuur slechts korten tijd plaats vinden, dan is aan de boven gestelde voorwaarden voldaan. Als meetvloeistof gebruiken wij in den dilatometer een alcoholische pinkzoutoplossing, die ook bij zeer lage temperatuur niet befrist.

Aldus werd gevonden:

Tijd in minuten.	Hoogte der vloeistof in de kapillair v/d dilatometer in mm.	$\frac{\Delta h}{\Delta t}$
Temperatuur — 83°.		
0	100.2	2.3
1	102.5	2.5
2	105.0	2.5
3	107.5	2.5
4	110.0	2.5
5	112.5	2.5
6	115.0	2.6
8	120.2	2.8
9	123.0	2.7
10	125.7	
Gemiddelde stijging per minuut 2.5 mm.		
Temperatuur — 48°.		
0	244.0	5.0
1	249.0	4.5
2	253.5	4.5
3	258.0	5.0
4	263.0	4.0
5	267.0	4.0
6	271.0	4.0
8	279.0	
Gemiddelde stijging per minuut 4.5 mm.		
Temperatuur — 13°.		
0	232.	0.40
3	233.2	0.45
7	235.0	0.44
12	237.2	0.43
15	238.5	0.50
24	243.0	0.33
30	245.0	
Gemiddelde stijging per minuut 0.4 mm.		
Temperatuur — 5°.		
0	82	0.07
1200	167	
Gemiddelde stijging per minuut 0.07 mm.		



	Temperatuur 0°.		} Gemiddelde stijging per minuut 0.04 mm.
0	186	0.04	
1230	234		

Konstrueert men met behulp van deze gegevens een lijn, welke ordinaten snelheden voorstellen, terwijl op de abcissen de tijd wordt gemeten, dan ontstaat de kromme in fig. 5,

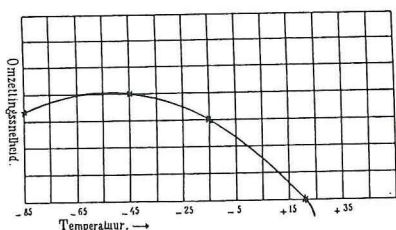


Fig. 5.

die duidelijk doet zien, dat er bij ongeveer  $-48^\circ$  een maximum intreedt. Voor de praktijk onzer proeven volgt hieruit, dat men bij  $-48^\circ$  C. zal moeten werken om een bepaalde hoeveelheid wit tin zoo snel mogelijk in grauw tin om te zetten. Nu wordt reeds aanstonds duidelijk, waarom SCHAUM (zie blz. 532) in vloeibare lucht geen resultaten verkreeg. Bij die temperatuur is de omzettingssnelheid zoo gering geworden, dat er praktisch eerst na ontzettend langen tijd omzetting zou kunnen worden gekonstateerd.

De proeven, die wij bij 't begin onzer onderzoekingen hadden genomen en waarbij zeer lage temperaturen ( $-80^\circ$ ) werden gebruikt om de omzetting te doen geschieden, hadden dan ook geen resultaat geleverd. Voortaan werkten wij bij belangrijk minder lage temperaturen en bereikten dan in

betrekkelijk korten tijd het gewenschte resultaat, wanneer buitendien nog een pinkzoutoplossing benevens een geringe hoeveelheid grauw tin als katalysator was toegevoegd (1).

Over de toevoeging van grauw tin als katalysator nog een enkel woord. Het is bekend, dat bij omzettingen als deze, toevoeging van de modifikatie, die men wil doen ontstaan, de omzetting versnelt. Zoo wordt bv. bij den overgang van vloeibaar water beneden zijn overgangspunt ( $0^\circ$ ) in ijs de omzetting, die onder bepaalde omstandigheden lang kan uitblijven, onmiddellijk ingeleid door inwerpen van een ijskristal. Men vindt dit steeds daar, waar van z.g. vertragingverschijnsels kwestie is. De reden, dat de vertraging op zoodanige wijze wordt opgeheven, kent men niet, al worden door sommigen verklaringen (?) daarvoor gegeven.

Voor bijzonderheden, die betrekking hebben op de snelheid van overgang bij verschillende temperaturen, moet ik verwijzen op mijn verhandeling in *Zeitschrift für physikalische Chemie* 35, 595 (1900).

Met behulp der boven genoemde katalysatoren zette ik een stuk Banka-tin gedeeltelijk om, door het gedurende ongeveer 3 weken op  $-5^\circ$  C. te houden. Fig. 6 doet zien, hoe het blok er na dien tijd uitzag. Het is bezaaid met grauwe wratten. Hoe zijn die wratten ontstaan? Het spec. gew. van het witte tin is (bij  $18^\circ$ ) 7.28, dat van het grauwe, volgens bepalingen, die ik in den laatsten tijd met Dr. OLIE heb uitgevoerd, = 5.75 ( $18^\circ$ ). Bij den overgang der witte modifikatie in de grauwe neemt dus het volume met  $\pm 30$  pCt. toe, het metaal zwelt op en scheurt ten slotte. Gaat de omzetting steeds verder, dan verliest het metaal zijn samenhang geheel en valt tot een zeer fijn poeder uiteen, zóó fijn, dat het, met water opgeschud, zelfs door een filter loopt, dat in staat is bariumsulfaat tegen te houden.

Het gevolg van het feit, dat de overgangstemperatuur bij  $+18^\circ$  ligt, is, dat de omzetting wit tin  $\rightarrow$  grauw tin bij

(1) Zie over bijzonderheden, *Zeitschr. f. physikal. Chemie* 30, 619 (1899).

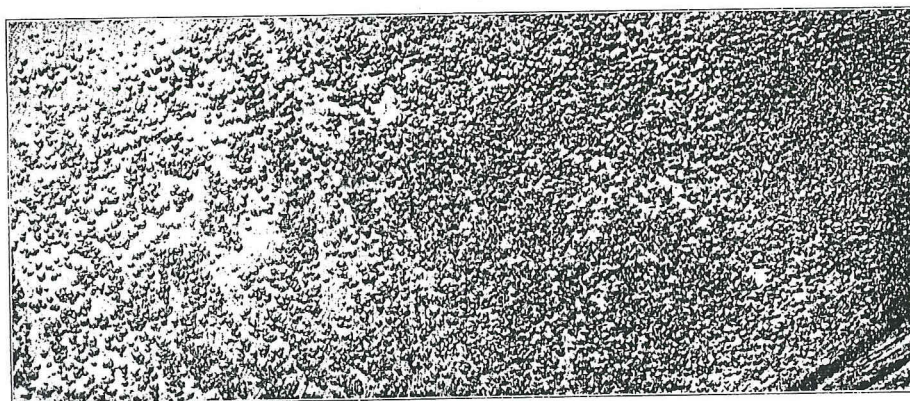


Fig. 6.

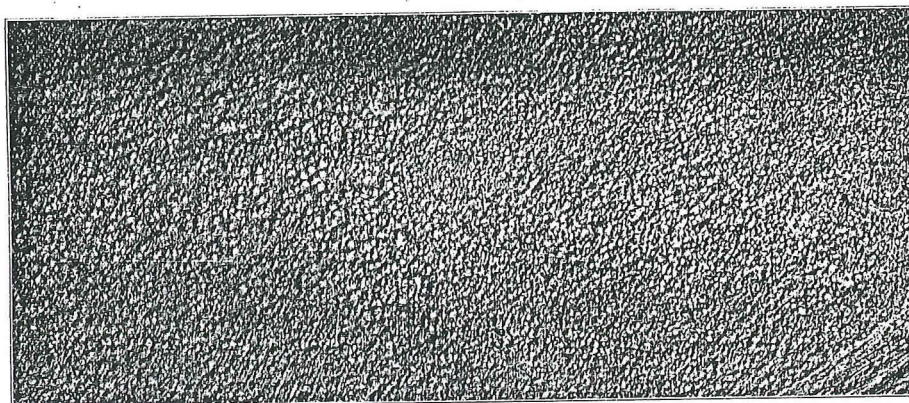


Fig. 7.



alle temperaturen beneden 18° plaats heeft. Laat men dus een voorwerp, waarin eenmaal de omzetting is ingeleid, bij gewone temperatuur aan zich zelf over, dan gaat de omzetting steeds sneller, daar de deeltjes grauw tin, die eenmaal ontstaan zijn, nieuwe katalyse-centra vormen. Daar het samensmelten van het aldus gevormde poeder niet zonder groote verliezen gelukt (doordien het materiaal zeer fijn verdeeld is, heeft er bij verwarming sterke oxydatie plaats, die 't samensmelten belet) en de katalysatorwerking van het grauwe tin aan „besmetting” herinnert, heb ik aan het verschijnsel, dat ons hier bezighoudt, den naam *tinpest* gegeven, welken naam wij ook verder zullen gebruiken.

Fig. 7 vertoont het in fig. 6 voorgestelde blokje Bankatintin, nadat het gedurende ongeveer 8 jaren in mijne kamer, die 's winters gestookt werd, dus steeds gemiddeld op 15° C. is geweest, heeft gelegen. Gelijk men ziet, is de tinpest veel sterker geworden.

Laat men tin aan zich zelf over bij temperaturen beneden 18°, dan zal het op den duur door de tinpest moeten worden aangetast. Het is slechts de vraag, of de omzetting gedurende een menschenleeftijd zóó sterk zal worden, dat men haar duidelijk kan waarnemen. Dat zal o. m. afhangen van de temperatuur, bij welke zulk tin wordt bewaard.

Tot zekere grens (de temperatuur der maximale omzettingssnelheid) zal de omzetting sneller gaan, naarmate men verder beneden 18° is. Staan er echter voorwerpen ter beschikking, die gedurende vele jaren of eeuwen op temperaturen beneden 18° C. zijn geweest, dan mag men met zekerheid verwachten, dat zij door de tinpest zijn aangetast. Ik kan daarvan talrijke voorbeelden noemen en juist in den allerlaatsten tijd heb ik er weer nieuwe leeren kennen, waarover zoo aanstonds nader.

Door de welwillendheid van Dr. W. REINDERS en van Dr. W. GOWLAND te Londen kwam ik acht jaren geleden in het bezit van een fragment van een antieke, tinnenschaal, die in Engeland, in de buurt van Appleshaw, Hampshire, was opgegraven, en die nu in 't Britisch Museum te Londen wordt bewaard.

Over een der voorwerpen, die daar ter plaatse in een oude Romeinsche villa werden opgedolven, zegt ENGLEHEART (1) in een verhandeling, die van 25 Nov. 1897 gedateerd is:

27. Portion of law vase, probably of oval section; foot rim. Height 2½ inches, diameter uncertain, about 8 inches.  
Tin Lead Iron Copper Oxygen, carbonic acid and loss  
94.35 pCt. 5.06 trace trace 0.59

The extraordinary molecular change which the metal of this vessel has undergone is of more interest to the physicist and metallurgist than to the antiquary; a brief note respecting it, however, cannot be omitted here. The metal is not much oxydised, yet it so exceedingly brittle, that it can be easily broken with the fingers. The effect of time upon it has resulted in a complete alteration

(1) On some buildings of the Romano-British period, discovered at Clanville, near Andover and on a Deposit of Pewter Vessels of the Same Period, found at Appleshaw, Hants, communicated to the Society of Antiquaries by the Rev. G. A. ENGLEHEART, M. A. with appendices by CHARLES H. READ, Esq. Secretary, and WILLIAM GOWLAND, Esq. F. S. A. F. S. C. Associate R. S. M.

of its molecular structure, the mass of the alloy being converted into an agglomeration of crystals, and to this its brittleness is due. On melting and casting a small fragment I found that the crystalline structure disappeared and the metal regained its original toughness.

Deze waarnemingen pasten zoo geheel in het kader der bovenstaande beschouwingen over de tinpest, dat ik er niet aan twijfelde, of we hadden hier met zulk een geval te doen. De bedoelde schaal dateerde uit een periode van ± 350 jaren voor Christus.

Nader onderzoek omtrent de gemiddelde jaartemperatuur op de plaats, waar de schaal was opgegraven (bij dit onderzoek werd ik door Dr. VAN DER PLAATS met zijn bekende welwillendheid bijgestaan), leverde als resultaat, dat de bedoelde schotel ± 22 eeuwen op temperaturen is geweest, die 18° niet overschreden, ja zelfs verscheiden graden daaronder bleven.

Een proef met den dilatometer leverde mij dan ook het bewijs, dat de bedoelde schaal door tinpest was aangetast (1).

Thans een enkel woord over eenige vondsten, die ik in den laatsten tijd deed, en die ik later uitvoeriger zal beschrijven.

Reeds eenige jaren geleden vestigde Dr. HOITSEMA, Controleurgeneraal aan 's Rijks Munt, mijn aandacht op een passage, voorkomende in het werk van ERNEST BABELON, „Traité des monnaies grecques et romaines” (2), die aldus luidt:

Tous les collectionneurs savent que les monnaies ou monuments monétaires en étain s'altèrent assez vite au point de tomber en poussière. L'épiderme des pièces, à cause sans doute de l'humidité atmosphérique, se boursouffle, devient granuleuse et pulvérulente jusqu'à la décomposition et la destruction complète.

De nombreux antiquaires et chimistes se sont préoccupés de trouver des moyens pratiques pour prévenir ou arrêter cette déplorable altération.

Men ziet onmiddellijk, dat wij hier met de tinpest te maken hebben. Ook op andere plaatsen in de literatuur vindt men dergelijke aanwijzingen. (3)

Na kennisneming van de aangehaalde passage heb ik mij tot verschillende numismatici en direktoren van musea hier te lande en daarbuiten gewend, die het bovenstaande bevestigden, zonder mij evenwel het noodige materiaal te kunnen leveren.

Eenigen tijd geleden geraakte ik door de welwillendheid van den heer FULDAUER te Amsterdam in het bezit van een groot aantal tinnen penningen, die allen in meerdere of mindere mate door de tinpest bleken aangetast te zijn. De bijgevoegde photogrammen (fig. 8—16) doen zien, hoe ver de verwoesting reeds is voortgeschreden.

Van chemische omzetting is hier niet sprake. De heeren P. MULLER en B. C. P. JANSSEN, chem. éand. te Utrecht, die op mijn verzoek de penningen (fig. 13 en 14, resp. 15 en 16) analyseerden, vonden, dat zij uit zuiver tin bestaan. Slechts sporen ijzer, antimoon, koper en lood konden worden geconstateerd.

(1) Zie Zeitschr. für physikal. Chemie 33, 60 (1900).

(2) Tome I, p. 373 (1901). Paris, ERNEST LEROUX, éditeur.

(3) Zie o. a. Guide pratique de l'Antiquaire, par ADRIEN BLANCHET, p. 46. Paris 1899.



Fig. 8.



Fig. 9.

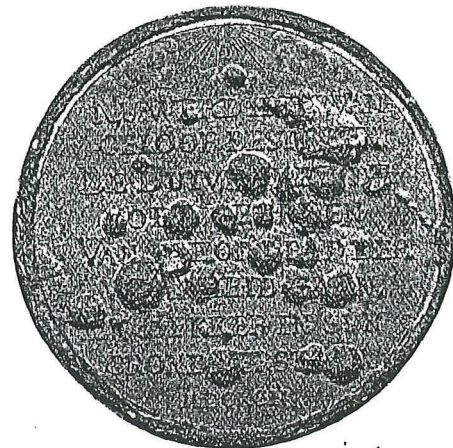


Fig. 10.





Fig. 11.



Fig. 12.

Vooral de penning, die de beeltenis van BALTHASAR BEKKER, Sacro Sanctae Theologiae Doctor et verbi divini magister Amstelodami draagt (fig. 8 en 9), is merkwaardig door het groote aantal wratten, dat alle deelen bedekt. Die penning is in het jaar 1692 waarschijnlijk door den Leidschen medailleur JOHANNES SMELTZING gegoten. (1)

De tinpest heeft dus meer dan 200 jaren tijd gehad om zich te ontwikkelen. Ook de achterzijde van een ander exemplaar (fig. 10) van denzelfden penning is met talrijke wratten bedekt, die het opschrift reeds onduidelijk maken.

De andere, hier afgebeelde penningen behoeven thans niet nader te worden toegelicht. Zij zijn allen in hooge mate door de tinpest aangetast en hebben hare kunst- en handelswaarde verloren.

Alleen de stift, dien men in het midden van fig. 15 en 16 ziet, vereischt eenige verklaring. Die stift is van koper, en wordt, naar men mij van numismatische zijde verzekerde, in tal van tinnen penningen der 18de eeuw gevonden. Noch hier te lande, noch in het buitenland wist men mij eene verklaring te geven voor het aanbrengen dier stiften.

Vraagt men naar het middel tegen deze museumziekte, die zeer veelvuldig voorkomt, dan geven de bovenstaand beschreven onderzoekingen het middel aan de hand: *men zorge er voor de tinnen voorwerpen, die in musea bewaard worden, steeds boven 18° C. te houden, verwarme dus de lokaliteiten, resp. de vitrines, waarin zij zich bevinden, steeds op een temperatuur*

(1) Zie W. P. C. KNUTTEL in *Bijdragen voor Vaderlandsche Geschiedenis en Oudheidkunde*, vierde reeks, eerste deel, pag. 411 (1900). Vergelijk ook: G. VAN LOON, *Beschrijving der Nederlandsche Historipenningen*, 4, 225, 's-Gravenhage 1731, waar die penning is afgebeeld.

hooger dan 18°. Wordt aan dien eisch voldaan, dan is het optreden der ziekte eens voor altijd buitengesloten.

Bij een rondvraag, die ik bij verschillende direktoren van musea hield, bleek mij, dat men de beschreven verschijnsels door de meest uiteenlopende verklaringen ad hoc tracht te duiden, maar dat een afdoend middel niet bekend is, omdat men de omzetting steeds aan *chemische* invloeden toeschreef. Van chemische zijde werd de zaak nooit onderzocht, waartoe wellicht het feit bijdroeg, dat de bedoelde voorwerpen niet aan een dergelijk onderzoek mochten worden opgeofferd.

Zoo heerscht b.v. bij velen de meening, dat het verschijnsel samenhangt met het loodgehalte van het tin: dit moet ik beslist ontkennen, daar in bijna alle gevallen, die ik heb leeren kennen, het materiaal uit volkomen zuiver tin bestond. Trouwens de onderzoekingen, boven beschreven, die met zuiver Banka-tin zijn uitgevoerd, leveren daarvoor het beste bewijs.

Terloops worde hier opgemerkt, dat het Banka-tin, zooals het in de bekende schuitjes in den handel komt, van bijzonder konstante samenstelling is, gelijk de onderstaande tabel doet zien.

Analyse van Banka-tin.

	MULDER (1851).	V. D. PLAATS (1885).	BAUCKE (1908).	Grauw tin BAUCKE (1908).
Ijzer . . .	0.019 pCt.	0.015 pCt.	0.018 pCt.	0.016 pCt.
Lood . . .	0.014 »	0.017 »	0.014 »	0.026 »
Koper . . .	0.006 »	0.005 »	0.010 »	0.009 »
Silicium . .	—	0.010 »	—	—
Tin . . .	99.96 »	99.95 »	99.96 »	99.95 »

Meer dan elders geldt voor de museumziekte: *prévenir vaut*



Fig. 13.



Fig. 14.





Fig. 15.



Fig. 16.

*mieux que guérir.* Zijn de voorwerpen eenmaal door de tinpest aangetast, dan is hunne restauratie niet mogelijk. Wel kan men het grauwe tin door verwarming, b.v. op  $110^{\circ}$  (in kokende toluol) weer snel tot wit tin omzetten, maar de samenhang van het materiaal is en blijft verbroken. Ik kan er dus niet genoeg den nadruk op leggen, dat het het eenvoudigst is er voor te zorgen, dat de voorwerpen nooit een temperatuur aannemen, die beneden de overgangstemperatuur ( $18^{\circ}$  C.) ligt.

Terwijl ik oorspronkelijk van meening was, dat in ons klimaat de tinpest betrekkelijk zelden voorkomt, hebben onderzoekingen van den laatsten tijd mij geleerd, dat bijna alle oudere tinnen voorwerpen in mindere of meerdere mate zijn aangetast. De meest verschillende luxe voorwerpen, gelijk men die in verzamelingen, bij antiquairs enz. aantreft, vertoonen op een of meer punten den aanvang der ziekte, of zijn reeds plaatselijk uiteengevallen. Zoo b.v. de koffiekann, die hier in fig. 17 is afgebeeld. Zij vertoont verscheiden gaten,



Fig. 17.

die op de beschreven wijze zijn ontstaan. Zoolang zulke voorwerpen in samenhang met het doel, waarvoor ze bestemd zijn, van tijd tot tijd boven  $18^{\circ}$  worden verwarmd, zal de ziekte minder gemakkelijk kunnen optreden. Worden ze echter aan het gebruik onttrokken, dus als antiquiteiten bewaard, dan treedt de ziekte op en leidt na zekeren tijd tot hun algeheele destructie.

Zoo zag ik ook enkele jaren geleden in hotel Maywald te Cleve een groote kollektie tinnen kannen, die sterk door de tinpest waren aangetast en plaatselijk groote gaten vertoonden. Het gelukte mij niet in 't bezit te geraken van dit fraaie materiaal, hoewel ik den eigenaar verzekerde, dat zijne kol-

lektie binnen niet al te langen tijd tot poeder zou uiteenvallen.

Zoo heeft nader onderzoek mij ook geleerd, dat het den kerkorgelmakers zeer bekend is, dat oudere orgels onbruikbaar worden door gaten in het materiaal.

Een enkel woord over twee dergelijke, zeer opmerkelijke gevallen, die ik in handen heb gekregen.

Het eerste betreft het uiteenvallen der orgelpijpen in de kerk te Ohlau in Silezie. Dr. HAMBERGER aldaar deelde mij daaromtrent het volgende mede: In de Katholieke Kerk te Ohlau bevindt zich een orgel, dat in 1833 gedeeltelijk vernieuwd werd. Van de toenmaals ingezette, nieuwe pijpen waren er in 1884 24 uiteengevallen (zie fig. 18 en 19). De korrosie gaat steeds verder. Het houten dak der kerk ligt onmiddellijk boven de pijpen. Zij zijn dientengevolge 's zomers aan groote warmte, 's winters aan groote koude blootgesteld. De gemiddelde wintertemperatuur te Ohlau is  $-1^{\circ}.64$ , de gemiddelde jaartemperatuur  $+7^{\circ}.97$ .

Het tweede geval, dat op orgelpijpen betrekking heeft, geldt de *St. Stephens Kerk* te Nijmegen. Door de welwillendheid van Mr. W. A. v. BIJLERT aldaar werd mij daaromtrent het volgende bekend (1):

Het orgel dier kerk, dat sedert 1776 had dienst gedaan, bleek hersteld te moeten worden, omdat een groot aantal pijpen broos geworden en uiteengevallen was. Zij bleken bezaaid met de boven beschreven wratten (fig. 20) van grauwe tin en het materiaal was dientengevolge zóó broos, dat eenvoudige drukking met de vingers het geheel reeds deed uiteenvallen.

Dilatometrisch onderzoek bevestigde de onderstelling, dat er tinpest was ingetreden.

Een analyse, door den heer KERBOSCH op mijn verzoek uitgevoerd, leerde, dat de pijpen uit  $\pm 50$  pCt. tin en evenzooveel lood bestonden.

Een nader onderzoek, dat ik bij eenige Nederlandsche kerkorgelfabrikanten instelde, leerde mij, dat ook in ons land de tinpest vaak voorkomt. Zoo vertoonden in de R. K. Kerk te Vlaardingen de frontpijpen van het aldaar opgestelde orgel reeds na 7 jaren groote gaten en nog onlangs kreeg ik kennis van een dergelijk geval, dat zich in een Noord-Hollandsch dorpje had voorgedaan.

Bij mijn onderzoek bleek mij tevens, dat de orgelmakers de waargenomen verschijnsels nog steeds aan onzuiverheid der materialen toeschrijven, terwijl, gelijk wij nu weten, ook zuiver tin op den duur die verschijnsels moet vertoonen.

Zoo schreef een der fabrikanten: „... ik voor mij zou deze oude of verteerde specie niet gaarne bij het maken van nieuwe pijpen omsmelten, uit vrees, dat de aldus samengestelde pijpen in korten tijd hetzelfde lot zouden ondergaan.”

Er heeft hier dus een onnoodige verkwisting van materiaal op groote schaal plaats: immers, worden de oude, door tinpest aangetaste, pijpen gesmolten (b.v. onder toevoeging van koolpoeder en kalk) dan verkrijgt men bij stolling weder de *witte* modifikatie, die even goed met geheel dezelfde zekerheid

(1) Zie *Chemisch Weekblad* 2, 450 (1905).



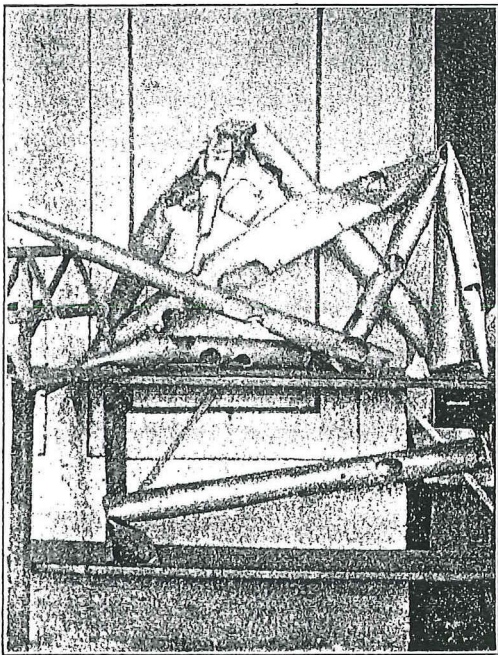


Fig. 18.

voor het vervaardigen van nieuwe pijpen gebruikt kan worden, als geheel nieuw materiaal.

Daar, gelijk vroeger werd aangetoond, het uiteenvallen der pijpen door „infektie” wordt versneld, volgt hieruit, dat aangetaste pijpen ten spoedigste uit de nabijheid der gave pijpen moeten worden verwijderd. Men zou dus goed doen, alle orgels van jaar tot jaar nauwkeurig te onderzoeken, om eventueel aangetaste pijpen te kunnen wegnemen; veel moeite en kosten zouden daardoor worden bespaard.

Ik wil niet nalaten er op te wijzen, dat een historisch onderzoek, waarbij ik mij in de vriendelijke hulp van collega SPEIJER te Leiden mocht verheugen, aan den dag heeft gebracht, dat de tinpest reeds in de grijze oudheid bekend is geweest.

Voor de bijzonderheden, die op dit onderzoek betrekking hebben, verwijs ik naar mijne verhandeling in *Zeitschrift für physikal. Chemie* 36, 513 (1901). Hier zij slechts op ééne plaats uit de klassieke literatuur gewezen, die deze opvatting kan staven.

In het werk van ARISTOTELES (of Pseudo-ARISTOTELES) *Περὶ θανασιῶν ἀκουσμάτων* 50 vindt men de volgende passage:

*Τὸν κασιότερον τὸν κελτικὸν τήκεσθαι φασὶ πολὺ τάχιον μολύβδου σημεῖον δὲ τῆς εὐτηξίας, ὅτι τήκεσθαι δοκεῖ καὶ ἐν τῷ ὕδατι. χρώζει γοῦν, ὡς ἔοικε, ταχὺ. τήκεται δὲ καὶ ἐν τοῖς ψύξεσιν, ὅταν γένηται πάγη, ἐγκαταλειομένου ἐντός, ὡς φασί, καὶ συνωθουμένου τοῦ θεροῦ τοῦ ἐν πάρχοντος αὐτῷ διὰ τὴν ἀσθένειαν,*

hetgeen in overzetting wil zeggen: Men zegt, dat het Keltische tin veel sneller smelt dan lood. Een bewijs voor de smeltbaarheid is de bewering, dat het ook in water smelt en naar het schijnt, is het zeer gevoelig voor invloeden van buiten. Het smelt eveneens in de koude, als er vorst intreedt, daar dan, gelijk men beweert, de warmte, die er in aan-

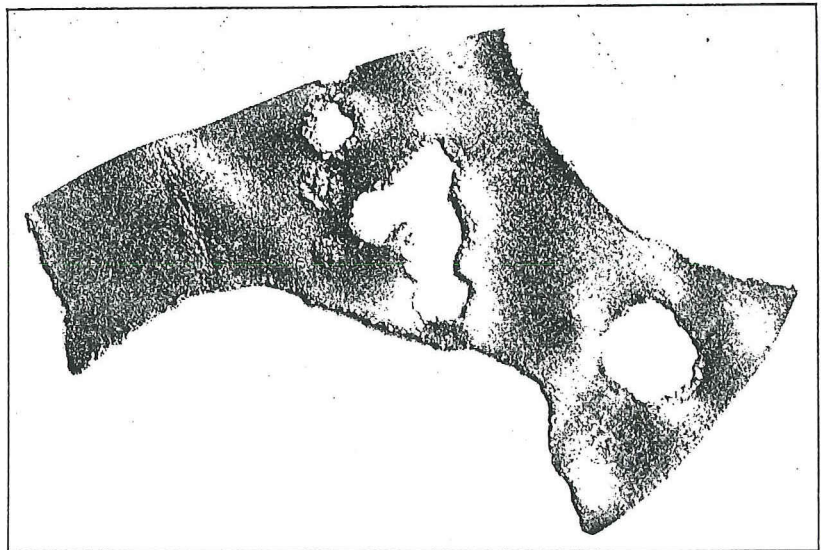


Fig. 19.

wezig is, in het binnenste wordt opgesloten en samengeperst, tengevolge van haar zwakte.

Het bovenstaande doet zien, dat BRAUNS (1) volkomen gelijk heeft, wanneer hij in zijne bespreking (Warum sind Zinngeräte aus der Bronzezeit selten?) mijner onderzoekingen zegt: „Auf die Umwandlung des weissen Zinns in graues führe ich es nun zurück, dass unter den antiken Geräten solche von Zinn nicht oder nur äusserst selten gefunden werden; denn wenn das Zinn auch nicht verschwindet, so zerfällt es doch in graues Pulver, das wie Asche aussieht, und gemengt mit Erde, der Beobachtung entgeht. . . . Es wäre wohl der Mühe wert, bei Ausgrabungen darauf zu achten und scheinbare Asche chemisch daraufhin zu untersuchen, ob sie nicht vielleicht Pulver von grauem Zinn ist”.

Ten slotte nog een enkel woord over een ander verschijnsel, dat zich bij het tin voordoet, en dat wel niet direct met de tinpest in verband staat, maar dat voor de techniek toch van belang is. (2)

De onderzoekingen van TRECHMANN (3) hebben geleerd, dat er een rhombische modifikatie van het tin bestaat.

Uit de onderzoekingen van WERIGIN, LEWKOJEFF en TAMMANN (4) over de viskositeit van het tin bij verschillende temperaturen heb ik met Dr. GOLDSCHMIDT kunnen afleiden, dat het gewone witte tin bij ongeveer +170° C. in die modifikatie overgaat.

Het rhombische tin is broos, terwijl het gewone, witte tin pletbaar is. Van het eerste feit wordt in de techniek (in Engeland) gebruik gemaakt voor de bereiding van het z.g. *grain-tin* of *corn-tin*. Men verhit het witte tin op +200° en

(1) *Aus der Natur*, 1, 738 (1906).

(2) Zie ERNST COHEN en E. GOLDSCHMIDT, *Zeitschr. für physikal. Chemie*, 50, 225 (1904).

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

(4) *Drudes Ann.* 10, 647 (1903).

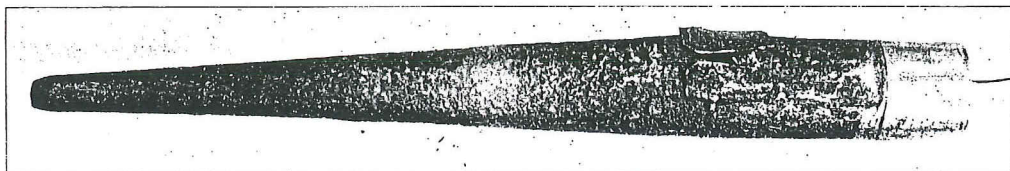


Fig. 20.



laat het dan van een groote hoogte op steenen platen vallen. Het materiaal springt dan tot stukken uiteen, die er als basaltblokken uitzien.

Dit uiteenspringen bewijst, dat het metaal bij die temperatuur broos is. Zoo zegt ook KALISCHER (1):

Wird dasselbe (gewalzte) Zinn auf etwa 200° erwärmt, so unterscheidet sich die Kristallisation erheblich von derjenigen des vorher nicht erwärmten Zinns, indem erstere das Aussehen gewinnt, welches man als «moiré métallique» bezeichnet hat.

Wordt gesmolten tin voorzichtig beneden 170° afgekoeld, dan kan het (in metastabielen toestand) in den rhombischen vorm blijven bestaan en gaat dan op den duur eerst in het gewone, witte tin over. Daar het spec. gew. van het rhombische tin niet bij verschillende temperaturen bekend is, kan men niet a priori zeggen, of de overgang rhombisch tin → wit tin met volumeverandering zal gepaard gaan en of daarbij dus dergelijke verschijnsels te wachten zijn, als bij het optreden der tinpest.

Talrijke inlichtingen, waarvan in het bovenstaande gebruik werd gemaakt, heb ik te danken aan de welwillendheid der H. H. A. BLANCHET, directeur van het Bulletin international de Numismatique te Parijs; Dr. JUSTUS BRINCKMANN, directeur van het Museum für Kunst und Gewerbe te Hamburg; Dr. H. J. DOMPIERRE de CHAUFÉPIÉ, directeur van het Koninklijk Penningkabinet te 's-Gravenhage; Prof. KEKULE von STRADONITZ, directeur der Koninkl. Musea te Berlijn; Prof. MENADIER, directeur van het Koninkl. Penningkabinet aldaar; Prof. RHOUSSOPOULOS te Athene, zoomede aan die van den heer F. DE VILLENOISY, Conservator van het Penningkabinet der Bibliothèque Nationale te Parijs.

Wanneer ik hiermede mijn overzicht besluit, wil ik niet nalaten tot hen, die in de techniek met het tin in aanraking komen, het verzoek te richten mij mededeeling te doen van alle waarnemingen, die nieuwe bijdragen kunnen leveren voor de kennis der verschijnselen op dit gebied.

Ja, niet alleen waar het tin geldt, maar tevens waar alliajes van dit metaal of ook andere metalen een rol spelen. Immers, talrijke mededeelingen uit de oudere literatuur wijzen er op, dat ook bij andere metalen verschijnsels als de beschrevene kunnen worden gewacht.

Dat zij op mijn welgemeenden dank kunnen rekenen, zij hun hier bij voorbaat verzekerd.

(1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 15, 782 (1883).

## REDACTIONEEL GEDEELTE.

### Nieuw peilgereedschap voor de opneming van vooroevers aan Zeedijken.

(Met afbeeldingen.)

In mijn artikel, voorkomende in *De Ingenieur* van 21 Sept. 1907, no. 38, heb ik getracht een nieuwe methode voor den aanleg en de uitvoering van zinkwerken aan vooroevers van zeedijken te ontvouwen.

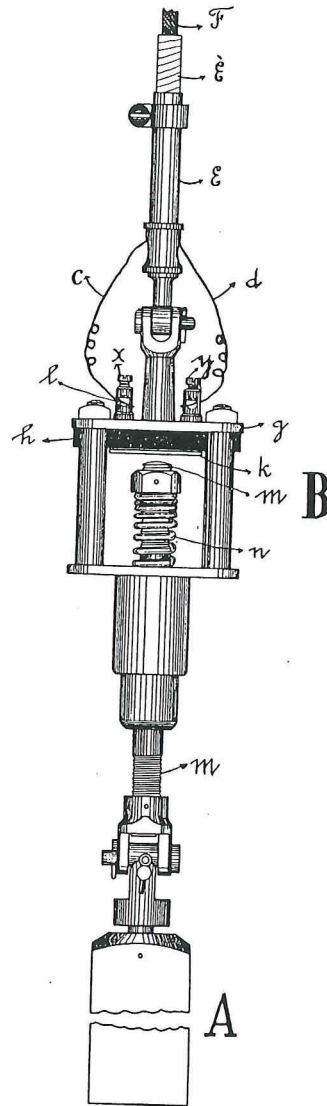
Hetgeen in dat artikel gegeven werd mocht inderdaad niet anders worden opgevat, dan als een ruwe schets van die methode. De definitieve plannen voor de uitvoering van belangrijke werken, volgens de nieuwe wijze ontworpen, mochten intusschen bij het betrokken polderbestuur zoowel als bij gezaghebbende deskundigen op het gebied van zeeeringen een gunstige kritiek verwerven, met het gevolg, dat den 16en April 1908 volgens bestek 347 van het Waterschap Schouwen uitgebreide zinkwerken, uit te voeren volgens het nieuwe systeem, werden aanbesteed.

Met de uitvoering van deze werken is men thans in vollen gang, terwijl in den loop van Augustus met het zinken zelf zal worden begonnen.

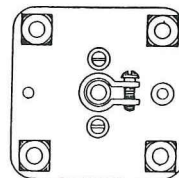
Met het oog op de constructie en de wijze van aanleg van de nieuwe betonzinkwerken is het zeer gewenscht vooraf een nauwkeurig beeld te hebben van den vorm van den te verdedigen vooroever, terwijl een gemakkelijk onderzoek op den zeebodem naar de juiste ligging van de uitgevoerde betonzinkwerken na korter of langer termijn niet minder aanbevelenswaardig is.

Het eerste onderzoek geschiedt door het verrichten van peilingen terwijl het tweede onderzoek het verrichten van duikingen vordert. Voorshands zij opgemerkt, dat althans in Zeeland — en ook elders voorzoover mij bekend — beide onderzoekingen, in verband met de betonzinkwerken, aan

ELECTRISCH PEILLOOD.  
Zij-aanzicht.



Boven-aanzicht.



Schaal 1:3.  
Fig. 1.

nauwkeurigheid veel te wenschen overlaten. Beide onderzoekingen dienen langs meer betrouwbaren en nauwkeurigen weg, dan tot heden gevolgd, te worden gedaan, terwijl bij het zoeken naar iets beters tevens gelet moet worden op tijd- en geldbesparing.

Ik vermeen er in geslaagd te zijn voor beide werkzaamheden de toestellen te hebben ontworpen, die uitkomsten met de vereischte betrouwbaarheid, gepaard met tijd- en geld-