

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

Bakhuis Roozeboom-Herdenkingssymposium

georganiseerd door de Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie,

gehouden op 28 en 29 October 1954 te Amsterdam.

INHOUD

	Bladz.
Prof. Dr. H. Gerding	400
Rede bij de opening van het Bakhuis Roozeboom-herdenkingssymposium	
Prof. Dr. E. H. Buchner	401
Bakhuis Roozeboom en de fasenleer	
Prof. Dr. Ir. J. Smittenberg	406
Fasenleer-onderwijs en -onderzoek na Bakhuis Roozeboom	
Prof. Dr. Ir. G. A. M. Diepen	409
De gasfase als oplosmiddel	
Prof. Dr. E. Niggli	413
De betekenis van de fasenleer voor de petrologie	
Dr. Ir. M. H. R. J. Plusjé	416
De betekenis van de fasenleer voor de kunstmeststoffenindustrie toegelicht aan de bereiding van nitrofosfaat	
Ir. J. Hannewijk	419
Smeltdiagrammen van lipiden	
Prof. Dr. J. J. Hermans	424
Ontmenging in oplossingen van polymeren	
Prof. J. D. Fast	427
Dempingsmetingen ter bepaling van de oplosbaarheid van koolstof en stikstof in ijzer	
Prof. Dr. C. H. MacGillavry	431
Fasenonderzoek door diffractie	
Dr. J. L. Meijering	438
Het systeem koper-nikkel-chroom	

Rede bij de opening van het Bakhuis Roozeboomherdenkingsymposium

door H. Gerding

06.091.2 Bakhuis Roozeboom

Mijn medebestuurders van de Fysisch-Chemische Sectie, de sectie die voor dit symposium de zorg en verantwoordelijkheid draagt, hebben mij verzocht het voorzitterschap van het Symposium over Phasenleer, dat vandaag en morgen ter herdenking van de 100e geboortedag van *Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom* zal worden gehouden, te willen uitoefenen. Ik heb dit enerzijds gaarne, anderzijds met schroom aanvaard. Het feit, dat mijn leermeester *Smits*, opvolger van *Bakhuis Roozeboom* en voortzetter van de traditie van het phasentheoretisch onderzoek, mij zoveel contact met de phasenleer, en dus met het werk van degene die wij heden herdenken, heeft doen deelachtig worden, in de vele jaren gedurende welke ik als assistent en in andere functies aan dit laboratorium verbonden mocht zijn, heeft mij doen besluiten de uitnodiging om als voorzitter bij dit symposium op te treden, aan te nemen. Ik mag U dan heden uit dezen hoofde heel hartelijk welkom heten. In het bijzonder wil ik een woord van welkom richten tot U, *Mr. Bakhuis Roozeboom*. Het stemt ons tot vreugde, dat U hier gekomen zijt om van Uw belangstelling te getuigen bij de herdenking van het fundamentele werk door Uw vader op het gebied van de phasenleer verricht.

Het bestuur van de fysisch chemische sectie — en het zij mij vergund daarbij in het bijzonder de namen te noemen van Prof. *Oosterhoff* en van de secretaris der sectie, Dr. *Meijering* — heeft reeds lang geleden de organisatie van dit symposium ter hand genomen. Bij de bestudering van de vraag welke der vele onderdelen der phasenleer — alle wortelend in het werk van *Bakhuis Roozeboom* — die, hetzij in het gebied van de zuivere of in dat van de toegepaste wetenschappen, verdienen op dit symposium te worden belicht, bleek nog eens duidelijk welk een belangrijk en veelzijdig gebied door de huidige phasenleer wordt bestreken. Een bewijs temeer — zo U dit nog nodig mocht oordelen — van de grote betekenis van het werk van degene die wij hier willen gedenken en herdenken. Het bleek zelfs niet eenvoudig om, wilde men de meest belangrijke aspecten bespreken, dit alles te brengen binnen het kader van een twee dagen omvattend symposium. Het is gelukkig mogelijk gebleken om — zonder schade voor het geheel — alle gewenste voordrachten in de beschikbare tijd in te delen, zodat althans een min of meer diepgaande aandacht aan elk onderdeel kan worden besteed.

Het bestuur van onze sectie prijst zich gelukkig zo spontaan en zo bereidwillig de medewerking te hebben mogen ontvangen van allen die door ons als sprekers voor dit symposium werden uitgenodigd. Het is dank zij deze medewerking mogelijk geworden om een afgerond en voor ons gevoel indrukwekkend overzicht van de ontwikkeling der phasenleer en van de betekenis ervan in de huidige zuivere en toegepaste wetenschap te geven.

Het programma valt in enkele, min of meer scherp gescheiden, onderdelen uiteen. De voordrachten van hedenochtend zullen meer algemeen zijn en die in het begin van de middag ten dele theoretisch (in de voordracht van Prof. *Diepen*). Prof. *Niggli* zal mede in aansluiting aan deze voordracht de betekenis van de phasenleer voor de petrologie behandelen. Na de theepauze komen dan meer op de chemische praktijk gerichte toepassingen van phasentheoretische beschouwingen in een drietal voordrachten aan de orde.

De Vrijdag brengt ons in de voordrachten van Prof. Dr. *J. de Boer*, Prof. *Hermans* en Mevr. Prof. *Mac Gillavry* weer meer in de sfeer van het fundamentele onderzoek met toepassingen op enkele bijzondere problemen, terwijl de andere voordrachten van die dag ons belangwekkende toepassingen der phasenleer op praktische vraagstukken brengen.

Het symposium is in de eerste plaats bedoeld om een indruk te geven van de betekenis van de phasenleer in de huidige chemie. Verschillend van hetgeen men op vele symposia nastreeft, is het dus niet in de eerste plaats de bedoeling van dit symposium om de toehoorder met alle details van de phasenleer zelve vertrouwd te maken.

Voordat ik nu de eerste spreker, Prof. *Buchner*, verzoek om met zijn voordracht te willen aanvangen, wil ik nog een ogenblik bij het volgende verwijlen.

We missen hier heden wel node onze in Juli van dit jaar nog vrij onverwacht overleden Delftse collega Prof. Dr. *F. E. C. Scheffer*. Deze, zelf leerling zijnde van *Bakhuis Roozeboom*, over wien en over wiens werk ik hem nog een jaar geleden in deze zelfde collegezaal met zoveel gevoeligheid en verfijnde eerbied heb horen spreken, heeft in zijn eigen fraaie onderzoekingen, waarvan vele publicaties en boeken en ook de dissertaties van zijn vele leerlingen getuigen, het werk van zijn leermeester op voortreffelijke wijze voortgezet. Het spreekt wel vanzelf, dat ons bestuur hem had uitgenodigd voor het houden van de eerste voordracht van dit symposium. Tot onze vreugde had Prof. *Scheffer* zich hiertoe gaarne bereid verklaard. Daarnaast is zijn raad en steun bij de opstelling van het programma van het symposium ons van onschatbare waarde geweest. Het heeft ons ten zeerste ontroerd, toen wij zo betrekkelijk kort voor deze herdenking van zijn verscheiden vernamen.

Het bestuur voelt dat zijn heengaan een onmiskenbare, grote leegte heeft doen ontstaan, die zich op een dag als deze wel zeer nadrukkelijk manifesteert. Het werk van Professor *Scheffer* zal in de voordrachten te houden door zijn leerlingen, Prof. *Smittenberg* en Prof. *Diepen*, voordrachten, die daardoor, vergeleken met de oorspronkelijke opzet, een enigszins ander karakter hebben aangenomen, worden besproken.

Ik moge U echter nu verzoeken door op te staan en door het in acht nemen van een ogenblik stilte, de nagedachtenis van de mens en onderzoeker, Prof. *Scheffer*, te willen eren.

Bakhuis Roozeboom en de phasenleer

door E. H. Buchner

541.121 : 91 Bakhuis Roozeboom

In dit symposium zal de tegenwoordige stand van de problemen op het gebied der phasenleer worden besproken. Maar, voordat wij daaraan beginnen, heeft het bestuur der sectie het gepast geoordeeld, dat wij een ogenblik met onze gedachten verwijlen bij het werk van de man, die dit gebied heeft opengelegd.

Want, al heeft *Gibbs* het begrip phase ingevoerd en de phasenregel afgeleid, het is zeker, dat de phasenleer niet ontstaan zou zijn, als er naast *Gibbs* geen *Bakhuis Roozeboom* had gestaan, en geen *van der Waals* — met zijn gelijke belangstelling voor theoretische natuurkundige arbeid en voor fysisch-chemische problemen — als bemiddelaar.

In 1876 had *Gibbs* zijn verhandeling over evenwichten bij heterogene stoffen laten verschijnen, waarin men een hoofdstuk aantreft, getiteld „on coexistent phases of matter”. Maar welke scheikundige, die dit toevallig in handen kreeg, zou dit niet terzijde leggen? Hij vindt er het woord „phase” in, in een nieuwe betekenis gebruikt, abstract gedefinieerd zonder enig voorbeeld, en verder slechts algebraïsche vergelijkingen tussen drukken, temperaturen, concentraties enz. Hij gaat voorbij als een wandelaar die tegen een kiezelsteentje stoot en er niet aan denkt, dat in dit grijze steentje een korreltje goud verborgen kan zijn. Het is de grote bijdrage van *van der Waals* geweest, dat hij dit goud ontdekt heeft, toen de eerste experimentele onderzoeken van *Bakhuis Roozeboom* door *van Bemmelen* aan de Akademie van Wetenschappen meegedeeld waren. Deze hadden betrekking op de gashydraten, zoals die van SO_2 , HCl , HBr , met de studie waarvan *Roozeboom* in 1882 was aangevangen. De evenwichten die zich hierbij voordoen, zijn zeer ingewikkeld, daar als vaste phasen behalve de componenten verbindingen optreden en er verder twee vloeibare phasez voorkomen.

Het mag vreemd schijnen dat de ontwikkeling van een nieuwe gedachte begint bij een gecompliceerd geval. Misschien is dit juist een geluk geweest, want anders zou de tussenkomst van *van der Waals* allicht achterwege gebleven zijn. En zo'n geluk is het zeker geweest, dat *Bakhuis Roozeboom* zo'n heel ander man was dan *Gibbs*. Deze „was of a retiring disposition”; hij bracht zijn gehele leven teruggetrokken in New-Haven door, had weinig vrienden behalve zijn collega's en leerlingen, deed zijn werk in volkomen rust, had geen haast om het te publiceren, en als het gepubliceerd werd, dan in tijdschriften die in de wetenschappelijke wereld nauwelijks enige verbreiding vonden. Haast schijnt het, of *Gibbs* maar liefst gezien had, dat zijn artikelen niet opgemerkt werden; als dat zo geweest is, dan is vaak aan deze wens voldaan!

Zeg ik teveel, als ik *Roozeboom* zijn tegenpool noem? Een man die aan de Akademie van Wetenschappen vele mededelingen per jaar aanbood, tal van artikelen publiceerde in *Recueil* en *Zeitschrift für physikalische Chemie*, die zijn leerlingen tot geestdriftige samenwerking opwekte, die voor zijn denkbeelden streed en in woord en geschrift er naar streefde, ze in wijde kring ingang te doen vinden; een man die ook buiten de wetenschap in het volle leven stond.

Hoe is nu *Roozeboom* er toe gekomen, het onderzoek van de gashydraten, een groep verbindingen die in de chemie weinig betekenis hadden, ter hand te nemen? Om die vraag te beantwoorden, moeten wij teruggaan tot de jaren 1863—1865. In die tijd publiceerde *Ste. Claire Deville* zijn onderzoeken over de dissociatie. Nadat deze bij tal van gassen en dampen door *Déville* aangetoond was, werd door zijn leerling *Debray* in 1867 de ontleding van een vaste stof in een andere vaste stof en een gas onderzocht. Bij het voorbeeld van het calciumcarbonaat ontdekte hij dat bij een bepaalde temperatuur de druk van het gas onafhankelijk was van de hoeveelheid die ontleed was. Deze wet die analoog is aan die, welke voor de verdamping geldt, is een andere dan die, welke de dissociatie van een gas beheerst. *Wiedemann* had haar onafhankelijk en gelijktijdig bij een onderzoek over de waterdampspanning van zouten met kristalwater ontdekt. Merken wij hierbij op, dat deze resultaten geenszins onweersproken bleven en dus niet op theoretische grond als onbetwifelbaar beschouwd werden. Men dacht vóór die tijd immers, dat het alleen op de stof die ontleed wordt, aankomt en de stof die ontstaat, geen rol speelt.

Toen nu eenmaal vastgesteld was, dat zulk een constante druk alleen optreedt, als er naast het gas twee vaste stoffen aanwezig zijn, kwam de vraag op, hoe een stof zich zou gedragen, die wél dissocieerde, maar daarbij geen vaste stof vormde. In 1878 beantwoordde *Isambert* deze vraag door een onderzoek over het chloorhydraat, waarbij bleek dat ook hier een constante spanning ontstond die alleen een functie van de temperatuur was. Evenwel werd er niet de nadruk op gelegd, dat hiernaast een oplossing van chloor in water ontstond. Het inzicht in het essentiële van het verschijnsel der constante spanning ontbrak dus nog. Dit voor het eerst verkregen te hebben, is de grote verdienste van *Roozeboom* geweest; het werd het uitgangspunt der phasenleer.

Andere Franse onderzoekers hadden de hydraten van CO_2 , H_2S , PH_3 bestudeerd en ook bij deze een dissociatiespanning aangetoond. Om deze onderzoeken aan te vullen, begon nu *Roozeboom* met de nauwkeurige studie van de bestaansvoorwaarden en de vorming der hydraten van SO_2 , HCl , Br_2 en herhaalde *Isambert's* proeven met het chloorhydraat. Deed hij dit alleen maar om na te gaan, of het verschijnsel van de constante druk algemeen was, of voorvoelde hij dat hier een belangrijk beginsel te ontdekken viel? In elk geval lezen wij, nadat in 1884 zijn dissertatie over de zoëven genoemde hydraten verschenen was, in een artikel van 1885 over de dissociatie van het $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$, zowel in vaste als in vloeibare vorm, de conclusie: een constante spanning mag men dus verwachten, zodra een vloeistof een heteroëen systeem met zijn dissociatieproducten vormt, of dit nu een gas en een vaste stof, dan wel een gas en een met de oorspronkelijke niet mengbare vloeistof is. Zulk een vloeistof gedraagt zich dus in dit opzicht net als een vaste stof, maar men mag haar niet als een chemische verbinding beschouwen, want haar samenstelling blijft niet constant. Het uitgangspunt

van dit onderzoek was de vraag geweest: geldt de wet van *Debray* ook voor dissociërende vloeistoffen, die een gasvormig bestanddeel in veranderlijke hoeveelheid bevatten? De talrijke bekende gevallen van dissociërende vloeistoffen hadden alle dit gemeen, dat hun dissociatieproducten een gas en een vloeistof waren en daarbij veranderde de druk voortdurend met de samenstelling. *Roozeboom* zocht nu een geval, waarin naast gas een vaste stof zou ontstaan, en vond dit in een enkele jaren te voren ontdekte verbinding, het $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$ dat boven 8.7° vloeibaar is. En hierbij komt hij dan tot de slotsom, dat men bij constante temperatuur bij voortgaande onttrekking van ammoniak altijd tot een punt komt, waarbij de druk constant wordt, en „dit merkwaardige feit wordt waargenomen juist op het ogenblik dat er in de vloeistof kristalletjes van $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 1\text{NH}_3$ afgescheiden worden”. Hiermee is *Roozeboom* de eerste die scherp uitspreekt, dat het er voor het constant blijven van de druk op aankomt, hoeveel fasen er aanwezig zijn, al wordt het woord fase nog niet gebruikt.

In dit en de vorige artikelen van hetzelfde jaar is nog een ander belangrijk feit vastgesteld. Op het moment, dat het gasvormige dissociatieproduct vloeibaar wordt, neemt men een plotselinge verandering in de druk-temperatuur-lijn waar, hetgeen voor de eerste keer bij het $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$ opgemerkt wordt. Ik citeer: „Zonder twijfel zal dit eveneens waargenomen worden, als het andere dissociatieproduct, het water, van de vloeibare in de vaste vorm overgaat.” Door een aantal bepalingen wordt deze verwachting terstond bevestigd. M.a.w. de druk bij een zekere temperatuur wordt niet alleen bepaald door de stof die ontleedt, maar hangt ook af van de aard en toestand der stoffen, die gevormd worden. Wij zien hieruit, dat *Roozeboom* de evenwichten die zich bij de dissociërende vaste stoffen voordoen, reeds voor een zeer groot deel had ontward — „avec une rare sagacité”, zoals *Duhem* schreef — en dat hij twee hoofdpunten helder had ingezien, vóórdat *van der Waals* hem op de hoogte gebracht had van het bestaan der fasenregel.

In een reeks artikelen van het einde van 1886, waarvan het eerste getiteld is: over de evenwichtsvoorwaarden van twee lichamen in drie toestanden — vast, vloeibaar, gas — volgens *van der Waals*, treffen wij voor het eerst in *Roozeboom's* werk het woord fase aan. Van nu af worden de door hem bepaalde p, t-lijnen beschouwd als aangevende de evenwichten van n componenten in n + 1 coëxistente fasen en wordt de formule $T \frac{dp}{dT} = \frac{Q}{\Delta v}$ er op

toegepast. Hier wordt ook gezegd, dat de theorie alle mogelijke evenwichten tussen de verschillende lichamen in een systeem van twee componenten omvat. Als eerste — bescheiden — praktisch resultaat van de toepassing der theorie wordt het hydraat $\text{HBr} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ontdekt. Het bleek namelijk, dat de een jaar vroeger bepaalde p, t-figuur van het systeem $\text{HBr—H}_2\text{O}$ — met één hydraat $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — niet geheel met de theorie overeenstemde en dat er een hydraat met minder H_2O zijn moest. Nieuwe proeven bevestigden dat. Hoevele dergelijke ontdekkingen van verbindingen en allotrope vormen zouden volgen, hoe vaak zou ook aan de dag komen, dat veronderstelde verbindingen niet bestonden!

In het volgend jaar wordt dit alles verder uitge-

werkt. De heterogene evenwichten worden geklassificeerd op de wijze die wij kennen. Voorbeelden worden uit alle hoeken der anorganische chemie bijeengezocht. Het karakteristieke punt der fasenleer, dat de meest verschillende stoffen onder één gezichtspunt gebracht kunnen worden: gashydraten en oplossingen van zouten en mengsels van vloeistoffen en van metalen, komt naar voren. Ook stelsels van drie componenten worden in beschouwing genomen, tripel-, quadrupel-, quintupelpunten worden uitvoerig besproken.

Een verschil van opvatting met *van 't Hoff* treedt aan het licht. Deze had systemen waarin alleen vaste en vloeibare fasen voorkomen, gecondenseerde genoemd en de term overgangspunt ingevoerd. Dit werd gedefinieerd als de enige temperatuur, waarbij twee systemen in evenwicht kunnen zijn, terwijl er boven alleen het ene, er onder alleen het andere kan bestaan.

Roozeboom betoogt nu, dat deze definitie in elk geval gecorrigeerd moet worden door de bijvoeging „bij constante druk”. Maar dan is er niets bijzonders meer aan, want voor de evenwichten van het calciumcarbonaat of het chloorhydraat, waarbij wel een gasfase aanwezig is, geldt precies hetzelfde. Aan gecondenseerde systemen komt dus geen afzonderlijke plaats toe; zij passen als bijzondere gevallen in het algemeen kader van de fasenleer. *Roozeboom* wil dan wel de uitdrukking overgangspunt behouden, doch voor de bijzondere punten, waar n + 2 fasen bestaan.

De studie van het systeem $\text{HBr—H}_2\text{O}$ had aan het licht gebracht, dat er een hydraat met twee moleculen water bestaat, hetwelk bij een bepaalde temperatuur smelt tot een vloeistof met dezelfde samenstelling. De volledige bepaling der p, t-lijn bewees, in overeenstemming met de afleiding van *van der Waals*, dat deze lijn een maximumtemperatuur heeft, die eerst gedacht werd met het smeltpunt samen te vallen, maar bij nader inzien daarvan een weinig bleek te verschillen. Eveneens volgens *van der Waals* moest deze lijn in het algemeen ook een drukmaximum vertonen, maar dit zou wel eens niet waar te nemen zijn, doordat een nieuwe fase zou optreden. En nu komt het ogenblik, waarop *Roozeboom* de gashydraten verlaat en op de zouthydraten overstapt. Bij deze verwacht hij het drukmaximum eerder te kunnen constateren, omdat er in dat geval zo'n groot verschil in dampspanning tussen de componenten is en de toeneming der oplosbaarheid van het zout in water een verlaging van de dampspanning ten gevolge heeft. Zo komt hij tot een uitvoerig onderzoek van het calciumchloride, dat vier hydraten vertoont, waarvan één in twee modificaties, zodat er in het geheel zeven vaste fasen optreden. Voor de eerste maal bepaalt hij een volledig concentratie-temperatuurdiagram zowel als de bijbehorende p, t-figuur, en vindt hierin bij het 6-hydraat, dat een smeltpunt heeft, inderdaad de voorziene maximumdruk. Hoe zorgvuldig hij dit — evenals trouwens zijn andere proeven — uitvoert, blijkt wel hieruit, dat tussen het smeltpunt van het hydraat en het eutecticum ervan met het 4-hydraat slechts een traject van één graad ligt.

Belangrijk was ook, dat aan het licht kwam, dat een zouthydraat ook in evenwicht kon zijn met een oplossing, die meer zout bevatte dan het hydraat. Dit was een volkomen nieuw feit, dat grote verrassing

veroorzaakte; er konden dus bij één temperatuur twee verzadigde oplossingen van een zout bestaan. Wel was een dergelijk feit al waargenomen bij een hydraat van het zwavelzuur ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), maar men had daar geen aandacht aan gewijd, omdat men zich alleen interesseerde voor wat er in de oplossing aanwezig was (hydraat of niet?). Was bij het calciumchloride deze bijzonderheid slechts in een gebiedje op te merken, een later onderzoek van het ferrichloride toonde aan, dat het verschijnsel zich best over 20° kan uitstrekken. Een onderzoek, waarvoor, zegt hij, eigenlijk geen reden was, omdat er na dat van het calciumchloride geen principieel nieuws te verwachten was, maar dat noodzakelijk was als voorbereiding voor de bestudering van het ternaire systeem FeCl_3 , HCl , H_2O .

Over het feit, dat Roozeboom de oplosbaarheidslijn van het $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bij het maximum in de temperatuur continu tekende, ontspan zich een waardige polemiek met *Le Chatelier*, die de onderstelling van twee rechten met een snijpunt verdedigde op grond van de vriespuntsdaling die een toegevoegde stof veroorzaakt. De kromme echter die door *van der Waals* was afgeleid, de lijnen door *Roozeboom* voor het gashydraat $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bepaald, wezen theoretisch en praktisch op een continu verloop. De wet van *Raoult* geldt wel voor een vreemde stof die men toevoegt, maar hier zijn de beide bestanddelen al in de oplossing aanwezig: er is dus, als men een van beide toevoegt, een continue verandering.

Een nieuw inzicht was hiermee ook in zover verkregen, dat men nu begreep dat men van een verzadigde oplossing slechts spreken kan t.o.v. één bepaalde stof. Het komt op deze fase aan, evenals wij bij de wet van *Debray*, de dissociatiespanning van het calciumcarbonaat opmerkten.

Het onderzoek van het calciumchloride bewees ook nog de gelijkwaardigheid van opgeloste stof en oplosmiddel. Alleen als de ene component een veel hoger smeltpunt heeft dan de andere, krijgt men dat typische onderscheid dat van oudsher aanleiding heeft gegeven, van een oplossing van de ene in de andere stof te spreken. Maar tegelijk volgt nu ook de principieële gelijkheid van een oplosbaarheidslijn met een smeltlijn, die van het systeem $\text{CaCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ bijv. met die van het systeem chloor-jodium, dat ook een *p,t*-kromme met een maximumdruk, ook een verbinding met een maximumsmeltpunt heeft. Wij weten dat dit het systeem is, dat op *Roozeboom's* aanraden door *Stortenbeker* — die zo zijn eerste leerling en medewerker werd — zo uitgebreid en degelijk werd onderzocht in dezelfde tijd dat hij zelf met het calciumchloride bezig was. Door deze gelukkige samenwerking is het doordringen van het inzicht, dat oplossingen niet op een afzonderlijke plaats staan, maar slechts een bijzonder geval in een stelsel van twee componenten vormen, belangrijk bevorderd.

Het onderzoek van *Stortenbeker* had een meer chemisch karakter, omdat men hier twee elementen had, die — zo zei men vroeger, en dat was alles — twee verbindingen kunnen vormen, waarvan er één dissocieert. Maar thans stelde men de vraag, onder welke omstandigheden van druk, temperatuur en mengverhouding deze verbindingen ontstaan, natuurlijk als vaste fasen. Of zij ook in de vloeistof aanwezig zijn en in welke hoeveelheid, blijft met deze onderzoekingsmethode onzeker. Slechts wordt door

het zeer flauwe maximum bij het ICl_3 een vèrgaande, door het scherpe bij het ICl een zwakke dissociatie waarschijnlijk gemaakt. De vraag naar het bestaan van verbindingen ook in de vloeistofphase heeft *Roozeboom* zijn gehele leven bezig gehouden. Fysisch chemicus was hij geworden, maar de chemische inslag is hem steeds bijgebleven. Hoezeer ook op de fasenleer geconcentreerd, was hij toch breed genoeg om ook in andere gebieden en methoden van onderzoek belang te stellen en deze te waarderen.

„Als een zekere stof uit een vloeistof afgescheiden wordt, zal de laatste wel altijd iets van de eerste bevat hebben”, zo heb ik hem horen zeggen. En hij schreef over de oplosbaarheid, dat in de loop der jaren afwisselend de nadruk gelegd is op de inwendige toestand der oplossing en de verandering in de vloeibare phase, of op de aard der vaste stoffen die er naast aanwezig zijn. De fasenleer doet het laatste; tezelfdertijd geraakten als gevolg van de ionentheorie de hydraten in de oplossing op de achtergrond. Maar door deze aan te nemen, kan men ingewikkelde oplosbaarheidslijnen — zgn. teruglopende, zulke met maxima en minima in de concentratie — kwalitatief verklaren, al zal men pas in de toekomst tot een ook kwantitatieve voorspelling van hun loop komen.

Dat het gedrag bij het verdampen van vloeistoffen geen criterium voor het bestaan van verbindingen oplevert, had hij al in het begin van zijn onderzoekingen betoogd, door te wijzen op stoffen als de zwavelchloriden, het nitrosylbromide e.a., die in alle verhoudingen met hun componenten mengbaar zijn en dus altijd twee fasen vormen, d.w.z. een divariant evenwicht onder variabele druk. Wel is het mogelijk dat de bijzondere loop van de *p,c*-lijnen iets leren kan omtrent de inwendige toestand van de vloeistof. Maar dit blijft vaag. Hij schrijft bijv. dat men in de vloeistof verschillende complexen in dynamisch evenwicht zal moeten aannemen, die in hoeveelheid en samenstelling met de temperatuur en de concentratie der vloeistof veranderen. Klaarblijkelijk denkt hij — dit in verband met het zoëven gezegde — aan de aanwezigheid in oplossing van allerlei hydraten tegelijkertijd. Voor deze opvatting vindt hij steun bij *Mendelejeff*, die gezegd had dat de complexen waarschijnlijk een heel andere samenstelling hebben dan de verbindingen die er uit afgescheiden worden en dat hun onderling evenwicht de verschillende fysische en chemische eigenschappen der oplossing op verschillende wijze beïnvloedt. Een of ander bijzonder punt op een lijn behoeft dus niet op een bepaalde verbinding te wijzen, in elk geval niet met de samenstelling van een eventuele verbinding samen te vallen. Veel later — in zijn Amsterdamse tijd — kwam hij hier op terug. *Aten's* onderzoek van het systeem chloor-zwavel had ten doel uit te maken, welke chloriden van de zwavel er bestaan; daarbij werden ook de vloeistof- en dampphase betrokken. De verbinding S_2Cl_2 verried zich, doordat in de nabijheid van deze samenstelling de vloeistof- en de dampfase in de *t,c*-figuur elkaar dicht naderen, evenals in mindere mate bij de samenstelling SCl_2 het geval is, welke verbinding toen niet in vaste vorm verkregen werd. Tegelijkertijd werkte *Meerum Terwogt* aan het systeem bromium-jodium, waarbij eveneens uit de nadering van de vloeistof- en dampfasen, resp. de takken van vloeistof en vaste stof in de *t,c*-figuur tot het bestaan van de verbinding IBr geconcludeerd werd,

al was deze in de vaste toestand door haar mengbaarheid met jodium en bromium niet te identificeren. In aansluiting daarop kreeg *Barta Karsten* de opdracht, het systeem chloor-bromium op een mogelijke verbinding te onderzoeken, maar met negatief resultaat. In zulke gevallen van vèrgeaande dissociatie schiet de phasenleer te kort.

Ook de volledige vorm van de *p,t*-lijn in een systeem met een dissociërende verbinding werd opnieuw voorwerp van onderzoek. *Leopold* bestudeerde deze bij chloraalalkoholaat en zoutzuuraniline; hij vond de algemene gedaante der kromme met twee maxima en een minimum in de druk bevestigd.

Maar bij al dit werk was nog een vraag overgebleven. Ik herinner mij van het college van 1902 de opmerking bij de behandeling van de *t,c*-figuur: „wat er nu met de oplosbaarheidslijn gebeurt, als het smeltpunt van de ene component ligt boven de kritische temperatuur van de andere, is nog volkomen onbekend”. Maar *Roozeboom* zag wel dat de tijd rijp was, nu ook dit probleem in studie te nemen, en hij verzocht *Smits* dit te doen. Het gevolg was het uitvoerige onderzoek van het systeem aether-anthraquinon, waarmee *Smits* in één slag het gehele gedrag van systemen in het kritisch gebied ophelderde. Zelf zou ik in aansluiting daaraan een onderzoek met CO_2 als vluchtige component uitvoeren, maar daarbij stiet ik op het optreden van twee beperkt mengbare vloeistoffen en kwam zodoende tot de vraag, hoe deze zich gedragen, als men boven de kritische temperatuur van de ene component komt. *Scheffer* voegde hieraan de studie van een systeem met een dissociërende verbinding ($\text{NH}_3\text{—H}_2\text{S}$) in het kritische gebied toe.

Ter volmaking van het beeld der binaire systemen bleef nu nog slechts één verschijnsel te bestuderen, het optreden van mengkristallen. Op dit gebied heerste grote verwarring, voordat *Roozeboom* het in 1891 in het licht der phasenleer ging bezien. Zijn eerste studie hierover had, zoals voor de hand lag, betrekking op isomorfe stoffen die uit oplossingen afgezet werden, dus op ternaire systemen. Nog nooit had men onderzocht, in welke verhouding de stoffen A en B op de bodem lagen, nòch of ze gescheiden dan wel in het kristal gemengd aanwezig waren. Men had altijd slechts naar de samenstelling der oplossing gekeken. Omgekeerd hadden de kristallografen wel reeksen van mengkristallen gemaakt en geanalyseerd, maar weer niet op de mengverhouding in de oplossing gelet. Het werd niet als zeker beschouwd, dat de samenstelling der mengkristallen samenhang met die der oplossing; zelfs werd de mening verkondigd dat deze bepaald werd door de snelheid, waarmee de kristallisatie geschiedde. Vele gevallen waren gebrekkig bestudeerd in plaats van enkele nauwkeurig. Er bestond geen theoretische leidraad die helpen kon het waarschijnlijke van het onwaarschijnlijke te scheiden, en nevenzaken buiten te sluiten. *Duhem* had zich als eerste met dit probleem bezig gehouden, maar kwam niet tot het goede resultaat, doordat hij stilzwijgend aannam dat de mengkristallen twee fasen waren. Daartegenover stelde *Roozeboom* nu dat men met één fase te maken had en dat men het oplossen of afscheiden van mengkristallen vergelijken moet met de verdamping of verdichting van een mengsel van twee vloeistoffen. Met behulp van de thermodynamische potentiaal op voetspoor van *van Rijn van Alkemade* bewees hij dat bij

elke mengverhouding in de oplossing een bepaalde mengverhouding in het kristal hoort. De experimentele bevestiging hiervan laat hij onmiddellijk volgen door het onderzoek van het isomorfe paar kalium-chloraat-thalliumchloraat.

Van hier naar de binaire systemen, naar de evenwichten die optreden wanneer de mengkristallen uit een gesmolten massa afgezet worden, is slechts een kleine stap, die in de Amsterdamse tijd gedaan werd. Toen werden — ook weer met de ζ -lijnen — de bekende typen afgeleid voor continue en discontinue mengbaarheid en werden ook de evenwichten als er in de vaste toestanden omzettingen optreden, in het onderzoek betrokken. Vele dissertaties, met die van *van Eyk* als eerste, volgden, welke de door de theorie voorziene gevallen verwerkelijkten. In enkele jaren was in dit toen zo uiterst verwarde gebied, zo bij mengsels en oplossingen van zouten als bij legeringen en amalgamen, dank zij de phasenleer volkomen helderheid gebracht, in de grond alleen door het consequent vasthouden aan de opvatting van een mengkristal als één fase. Bijzonder belangrijk was de toepassing op de vloeibare kristallen, eerst door *de Kock*, later door *Ada Prins*. Dit was toen een heftig omstreden onderwerp. *Lehmann* aan de ene kant, *Quincke* en *Tammann* aan de andere verdedigden hun standpunten met vuur. Het hoofdpunt van verschil was de homogeniteit of heterogeniteit van deze merkwaardige stoffen. *Tammann* in het bijzonder beschouwde ze als een emulsie — van een ontledingsproduct dat bij het smelten zou ontstaan. *Schenck* had door het bepalen van smelt- en overgangstemperaturen de opvatting als één fase tot de waarschijnlijkste gemaakt. Maar de Amsterdamse onderzoekingen over de mogelijkheid van mengkristallen tussen vloeibare kristallen onderling zowel als van zulke tussen een gewoon en een vloeibaar kristal bewezen, dat deze geheel in het systeem van de gewone mengkristallen passen. Ze leverden dus een volkomen bevestiging van de mening dat de vloeibare kristallen één fase zijn.

Het sluitstuk van de onderzoekingen over mengkristallen is de beroemde verhandeling over ijzer en staal geworden, waarvoor *Roozeboom*, zoals hij opmerkt, eigenlijk het gehele onderwerp der mengkristallen heeft aangevat. Zij was voorbereid door *Le Chatelier* en *Roberts Austen*, die veel experimenteel werk en weinig theoretische beschouwingen gepubliceerd hadden. Men vindt echter in het beste en uitvoerigste onderzoek — dat van *Roberts Austen* — alleen de smeltpunten bij variabel koolstofgehalte, als ook een aantal overgangspunten, maar alle samenstellingen der vaste fasen ontbreken; zijn diagram bleef dan ook rudimentair. *Roozeboom* heeft nu getracht door middel van alle literatuurgegevens die te vinden waren, de figuur van *Roberts Austen* tot een volledig diagram aan te vullen. Een poging was het slechts, doordat er in de experimentele gegevens zo veel lacunes waren. Maar nu wist men ten minste, waar deze waren en op welke vragen verder onderzoek gericht moest worden. Indien dan ook later — zelfs principiële — wijzigingen in *Roozeboom*'s diagram aangebracht werden, steekt toch zijn studie in betekenis boven alle andere uit, omdat zij voor het eerst een theoretisch licht op het ijzer-staal vraagstuk geworpen heeft, dat blijvend zijn zal.

Het was ook een goede gelegenheid, de betekenis van de phasenleer voor praktische problemen aan de

chemici duidelijk te maken. De toen nieuwe richtingen van het metaalonderzoek in Frankrijk en Engeland wilden niets anders dan wat de fasenleer eerst mogelijk gemaakt had, alle bestaansgrenzen van de verschillende waargenomen vormen vastleggen. Roozeboom voegt hieraan toe: „als de industrie slechts begrijpt, hoeveel nut theoretische studies brengen kunnen, zal ook hier een vruchtbare samenwerking van wetenschap en praktijk ontstaan”.

Hiermee zijn dan alle mogelijkheden in binaire systemen in volkomen evenwicht uitgeput. In de inmiddels geconstrueerde bekende ruimtefiguur is alles onder te brengen, wat er over de heterogene evenwichten te weten valt. Evenwel, er zijn ook gevallen bekend, waarin het stolpunt van een stof van de omstandigheden der proef, in het bijzonder van de snelheid van afkoeling, schijnt af te hangen. Hoe men dit verklaren moet, is door Bancroft in 1897 voor het eerst volledig en helder begrepen. Roozeboom, die al op hetzelfde idee gekomen was, maar nog geen tijd gehad had, het door proeven te bevestigen, is dit toen verder gaan uitwerken. Het is de quaestie van de langzame instelling van het evenwicht, van de dynamische allotropie, van de vraag: een of twee, twee of drie componenten, van de zgn. pseudostelsels. Weder werden medewerkers aan het werk gezet, als eerste de Baltische Rus *Hollmann*. Hij onderzocht het mooie voorbeeld acetaldehyde-paraldehyde, dat al naar gelang van de aan- of afwezigheid van een katalysator als een unair of een binair systeem beschouwd moet worden. Een ander voorbeeld was het systeem zwavel-chloor, door *Aten* onderzocht, waar ook verschillende smeltfiguren verkregen werden, naar gelang het innerlijk evenwicht al of niet ingesteld was en dat in het laatste geval als een ternair systeem opgevat moest worden. Andere gevallen die met dit inzicht verklaard konden worden, vond Roozeboom in de isomere chromichloriden, die door *Olie* en in de zwavel met zijn anomaal gedrag, die door *Kruyt* onderzocht werden. Bij de keuze van zijn voorbeelden verloochende Roozeboom zijn anorganische afkomst nooit!

Ik heb u de weg geschetst die Roozeboom gegaan is bij de ontwikkeling van zijn fasenleer. Langzaam slechts drong deze door. Twee redenen zijn daarvoor aan te wijzen. De fasenleer staat op thermodynamische bodem en is dientengevolge minder aanschouwelijk en meer abstract, al heeft Roozeboom alles gedaan — wat ik gezegd heb, zal dit duidelijk genoeg gemaakt hebben — om haar dit karakter te ontnemen. In de tweede plaats viel haar ontwikkeling samen met die van *van 't Hoff's* theorie der oplossingen en van de ionentheorie van *Arrhenius*, die alle aandacht tot zich trokken en op moleculair-kinetische grondslag staande, meer direct tot de chemici, in welk deel van hun vak zij ook werkzaam waren, spraken.

Dit heeft Roozeboom wel verdrotten, al heeft hij zich daarover niet met zoveel woorden uitgelaten. Maar men vindt wel eens spijtige opmerkingen in zijn artikelen. „De organici leven ver van de fysieke chemie en van deze wetenschap is geen deel minder doorgedrongen — ook in leerboeken — dan de fasenleer.” Hij moest strijden om zijn werk tot erkenning te brengen: „de verkregen uitkomsten, zijn zo ingewikkeld, dat de fasenleer haar onontbeerlijkheid bewees”; „de tijd is nu gekomen, dat men van elke chemicus mag verlangen, dat hij met de hoofdlijnen

van de fasenleer bekend is.” Zo toog hij in 1900 naar Aken om in de *Versammlung Deutscher Naturforscher* de betekenis der fasenleer, die toen al 15 jaar oud was, uiteen te zetten. Dit was te meer nodig, omdat *Nernst* zich in zijn leerboek er nog al scherp en afwijzend over uitgelaten had. Hetgeen een volkomen verandering van mening was. Want in de eerste druk had hij geschreven: „Der prinzipielle Fortschritt, der in diesen Untersuchungen gegenüber der gewöhnlichen chemischen Forschung zu erblicken ist, welche fast ausschliesslich die Entdeckung neuer Stoffe einem glücklichen Spiele des Zufalls zu verdanken hat, liegt wohl auf der Hand.”

Maar in de latere uitgaven leest men: „Wenn aber Roozeboom in leicht begreiflicher Überschätzung der Bedeutung der Phasenregel, die ihn bei seinen schönen Experimentaluntersuchungen geleitet hat, nunmehr erklärt, dass ein besserer Gesichtspunkt als die Phasenregel für die Gleichgewichte in heterogenen Systemen nicht vorhanden sei, so stellt er eine für die Forschung ebenso irreführende Behauptung auf, wie wenn ein analytischer Chemiker erklären wollte, es gebe für ihn keinen besseren Gesichtspunkt als das Gesetz von der Erhaltung der Masse”. Heel goed staat mij de verontwaardiging der jeugdige adepten van die tijd in het Amsterdamse laboratorium bij, die *Nernst* deze uitval hoogst kwalijk namen. Als wij het slechts gekend hadden, hadden wij ons kunnen troosten met het oordeel van *Le Chatelier*: „*Gibbs*, en créant la loi des phases, a rendu à la chimie un service comparable à celui que lui a rendu *Lavoisier*, lorsqu'il a formulé la loi de conservation du poids.”

Bakhuis Roozeboom deerde dit niet. Hij ging, zeker van zijn zaak, verder op de weg die hij gebaad had. In zijn zoëven genoemde rede lezen wij:

Es ist eine ganz neue Chemie, die wir beschäftigt sind, auf der Basis der Phasenlehre aufzubauen, und die Umgestaltung, die unsre Wissenschaft dabei erfährt, ist wichtiger als mancher vermutet. Wir haben uns etwa 100 Jahre damit beschäftigt, die wichtigsten chemischen Individuen aufzuspüren und kennen zu lernen, die Phasenlehre fängt jetzt an, ihre sozialen Verhältnisse zu studieren. Dieses Streben ist in erster Linie rein wissenschaftlich. Dennoch ist es uns sehr willkommen, wenn die Phasenlehre sich von Bedeutung zeigt für praktische chemische Probleme oder für andere Wissenschaften.

En hij besluit aldus — en daarmee moge ook ik eindigen: So öffnen sich bereits neue Perspektiven, die zeigen, wie in der Phasenlehre ein Prinzip der Naturbetrachtung enthalten ist, das weitreichende Folgen für jegliches Gebiet der Wissenschaft haben wird, wo chemische Gleichgewichtszustände angetroffen werden.

Wie wird es sein, wenn wir nicht mehr in der ersten Entwicklungsperiode der neuen Ansichten stehen, sondern wenn die vielen Schätze, die noch zerstreut daliegen, gehoben sind durch die fleissige Arbeit vermehrter Kräfte, die sich ohne Zweifel der neuen Arbeitsrichtung widmen werden, sobald deren Schönheit ihnen besser bekannt geworden ist. Wir wissen nicht, wie es werden wird, aber wir haben freudigen Mut, denn die Geschichte der Chemie hat noch immer gezeigt, dass jeder neu erschlossene Weg sich nach einiger Zeit in viele andere Pfade verzweigt, deren Existenz nicht geahnt wurde.

Wir rufen also mit Vertrauen alle, die wollen, zu Mitarbeitern auf, denn die neue Arbeitsrichtung verspricht nicht allein schöne Resultate, sondern bietet auch für die Arbeiter ein erhabenes Vergnügen. Wir sehen hier die unabsehbare Verschiedenheit der Stoffe aufeinander wirken nach allgemeinen und einfachen Prinzipien. Von jeder Klasse der Gleichge-

wichterserscheinungen steht der Haupttypus fest, wie sehr auch die Lage und Ausgedehntheit der Teile wechseln möge. Wir finden hier also in vorzüglicher Weise die Harmonie der Schöpfung, die auch in so vielen andern Sphären zu uns spricht: Einheit, die vor Verwirrung schützt, und Verschiedenheit, die vor Einförmigkeit sicher stellt.

Phasenleer-onderwijs en -onderzoek na Bakhuis Roozeboom

door J. Smittenberg.

536.775 : 541.12.01

Ontwikkeling van de fasenleer na *Bakhuis Roozeboom*.

De fasenleer thans: geen „verouderde specialisatie”, maar een van de fundamenteën der chemie.

Plaats van de fasenleer in het moderne chemie-onderwijs.

Betekenis van de fasenleer, en van Roozeboom's binaire P,T,x-ruimtediagram in het bijzonder, voor de analytische, preparatieve en technische chemie.

In zijn inaugurale rede in 1896 te Amsterdam ver-geleek *Bakhuis Roozeboom* de fasenregel van *Gibbs* met het bestek voor een reusachtig gebouw, waarin alle evenwichtsverschijnselen op overzichtelijke wijze een plaats zouden kunnen vinden. In de benedenverdieping zouden de evenwichten tussen de verschillende toestanden van een enkelvoudige stof gerangschikt worden, in de tweede verdieping de evenwichten in stelsels van twee stoffen, enz.

Het schema voor de tweede verdieping zag *Bakhuis Roozeboom* in 1896 reeds voor ogen: „Ondanks de onuitputtelijke verscheidenheid vormen de fysische en chemische evenwichten der twee stoffen een aaneengesloten geheel, zowel onderling als met de evenwichten tussen de toestanden der samenstellende stoffen uit de benedenverdieping.”

Omtrent de derde verdieping, bestemd voor stelsels van drie stoffen, zei hij: „Haar bouwtrant is boven alle beschrijving ingewikkeld; de verscheidenheid der groeperingen bijna onafzienbaar groot. Toch is de bouw begonnen en zijn plannen voor de voortzetting er van uitgewerkt.” En voorts: „Middelertijd heeft een enkele waaghals het beproefd reeds een stuk muur voor de vierde verdieping op te trekken, hoewel de binten der derde nog niet gelegd waren. En daarboven kunnen wij voortgaan tot in het oneindige, want het aantal samenvoegingen van stoffen is onbepaald. Het gevaar voor duizelig worden is weliswaar groot, en de moeite om het materiaal naar boven te brengen neemt steeds toe, — maar de prikkel tot voortbouwen laat ons niet met rust; want hoe hoger wij komen, hoe schoner het vergezicht wordt, en het bestek is aanwezig dat ons leiden moet”.

In het optrekken van dit gebouw heeft *Bakhuis Roozeboom* zijn levenstaak gevonden. Bij zijn ontijdig overlijden in 1907 waren de benedenverdieping en de meest centraal gelegen kamers van de tweede verdieping beschreven in de eerste delen van zijn boek: „Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre”. Het materiaal voor verdere delen lag grotendeels gereed en werd door zijn medewerkers *Büchner*, *Aten* en *Schreinemakers* ten dele verwerkt en uitgebreid, terwijl tal van leerlingen nog nieuw materiaal verzamelden, welks plaats in de verdere uitbouw al door de leermeester voorzien was.

Geen wonder, dat reeds omstreeks 1910 vele

physico-chemici zo geïmponeerd waren door de machtige contouren van het gebouw, dat zij meenden, er weinig nieuws meer aan te kunnen toevoegen. Het bouwwerk was „klassiek”, voordat het afgebouwd was: de jongere bouwers wendden zich tot nieuwe terreinen, waar ruim plaats was voor moderne bouwwerken, zoals de electrochemie, de colloïdchemie, de biochemie, de chemische bindingsleer, de kristalchemie, de atoom- en kern-physica.

Chemie en physica hebben zich in de bijna 50 jaar na *Bakhuis Roozeboom*'s overlijden zo stormachtig ontwikkeld, dat de vraag rijst, of het nu met de fasenleer zal gaan zoals met zoveel andere wetenschappelijke theoriën: tot leven gewekt door een geniaal denker en onderzoeker, nader uitgewerkt door een kring ijverige leerlingen, nut afwerpend voor een beperkte tijd, doch daarna weer verdrongen door nieuwere theorieën, om tenslotte als een verouderde zienswijze opgeborgen te worden bij de historische curiosa?

Er zijn inderdaad symptomen, die in deze richting wijzen. Zij zijn vooral in ons land, waar de fasenleer aanvankelijk als een wonderboom opwies, in het oog lopend. De medewerkers en leerlingen van *Bakhuis Roozeboom*, die fysische chemie doceerden (*Schreinemakers*, *Kruyt*, *Büchner*, *Reinders*, *Scheffer*, e.a.) gaven in hun onderwijs aan de fasenleer nog steeds een zodanige plaats, dat de chemische studenten althans met de grondslagen vertrouwd raakten en deze in voorkomende praktijkgevallen konden toepassen. Nu deze generatie van docenten door jongere vervangen is, wordt evenwel het onderwijs in de fasenleer meer en meer beknot, en leveren de universiteiten menig chemisch doctorandus af, die nog wel de fasenregel als een thermodynamische formule kent, maar voor wie de fasenleer geen levend bezit meer is, en die vreemd staat tegenover fasendiagrammen, waarin meer te zien is dan een eenvoudige kook- of smeltlijn.

Hier dreigt m.i. een groot gevaar. Het is toch immers evident, dat ieder die met chemische reacties te maken heeft (en is dat niet iedere chemicus?) zich moet kunnen overtuigen van de identiteit en zich een oordeel moet kunnen vormen over de zuiverheid van de grondstoffen en reactieproducten waarmee hij werkt. Ook moet hij de middelen kunnen overzien die hem ten dienste staan om de gewenste reactieproducten te isoleren. Bij de beoordeling van

de bruikbaarheid van scheidingsmethodes zoals kristallisatie, destillatie, extractie, enz. en van identificatie-kenmerken zoals smeltpunt, kookpunt, e.d. is het ontbreken van een goed inzicht in de desbetreffende fasenevenwichtsdiagrammen een enorme handicap.

Het is daarom verheugend dat door het houden van dit symposium de betekenis van de fasenleer opnieuw in het licht gesteld wordt. Het hoofddaccent zal hierbij onwillekeurig gelegd worden op de toepassingen, ook al zal uit verscheidene voordrachten blijken, dat er in de fasenleer nog onopgeloste problemen van fundamentele aard liggen, die tot nader onderzoek noden.

Ter inleiding van dit symposium zou ik evenwel allereerst aandacht willen vragen voor enkele opmerkingen over het huidige universitaire onderwijs in de fasenleer.

De in het moderne schema van de chemiestudie voor fasenleer beschikbare tijd is uiteraard veel beperkter dan vroeger. Vandaar de tendens om de vroegere phaenomenologische behandeling van de fasenleer sterk te beknootten of zelfs geheel achterwege te laten, en de fasenleer slechts terloops te behandelen als een van de toepassingen van de thermodynamica.

Hoewel deze volgorde logisch aantrekkelijk lijkt, zou ik toch om psychologische redenen het belang willen onderstrepen van een, bij wijze van eerste ronde, voorafgaande phaenomenologische behandeling. Mijn ervaring bij het onderwijs in de analytische en anorganisch-preparatieve chemie heeft mij nl. geleerd, dat de primair thermodynamische behandeling van de fasenleer bij vele studenten onvruchtbaar blijft door het ontbreken van voldoende contact met de verschijnselen. Nu ook bij het middelbaar en voorbereidend hoger chemie-onderwijs het leren waarnemen meer en meer verdrongen dreigt te worden door het theoretiseren, is het broodnodig, dat de jonge chemie-studenten door demonstraties en door eigen proeven vertrouwd gemaakt worden met de

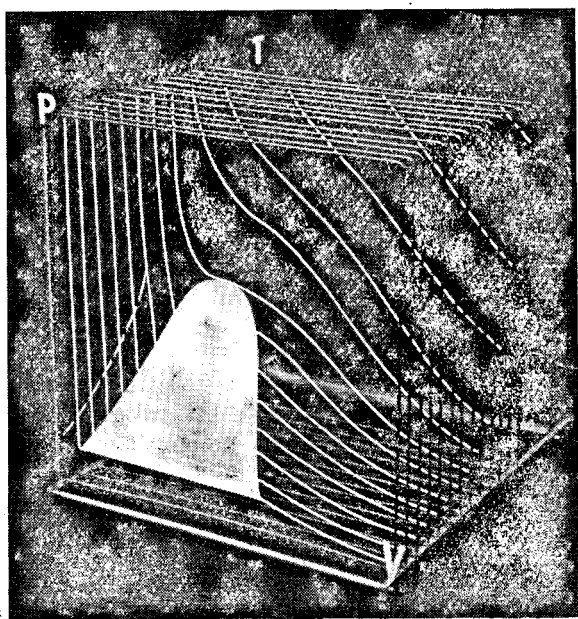


Fig. 1. Draadmodel van een P,V,T-diagram van het L,G-evenwicht van een enkelvoudige stof in de omgeving van het kritisch punt.

verschijnselen die zich voordoen bij fasenovergangen in unaire, binaire en ternaire systemen.

Van groot belang in deze eerste ronde is ook het leren lezen en interpreteren van fasenevenwichtsgegevens uit de grote tabellenwerken van Landolt, Critical Tables, Seidell, e.d., en het toepassen en toetsen van deze gegevens bij evenvoudig preparatief werk.

Voorts zou ik willen wijzen op de grote waarde van het vroegtijdig leren hanteren van projecties en doorsneden van drie-dimensionale fasenevenwichtsdiagrammen. De geniale conceptie van *Bakhuys Roozeboom* om de fasenevenwichten in binaire stelsels in een driedimensionale P,T,x-figuur voor te stellen heeft nog niets van zijn grote didactische waarde ingeboet. Het inzicht in deze voorstellingswijze moet echter geleidelijk aangekweekt worden. Men kan bijv. beginnen met het vloeistof-damp-evenwicht van een enkelvoudige stof in de omgeving van het kritische punt voor te stellen in een P,V,T-diagram, en aan een uit draadfiguren opgebouwd model (zie fig. 1) de gedaante demonstreren der drie soorten doorsneden en projecties.

Na ook de overige fasenevenwichten van unaire systemen in P,T-projectie besproken te hebben, kan men de P,T,x-ruimtefiguur van de verschillende typen van het vloeistof-damp-evenwicht in binaire systemen releveren. Men leert de loop van de kritische lijn en een eventuele azeotropische lijn in de drie projecties kennen, en ontmoet daarna in een eenvoudig geval van vloeistof-ontmenging het eerste driefasen-evenwicht: L_1L_2G . Ook hier kan men zich, zonodig met behulp van een draadfiguren-model (fig. 2), gemakkelijk vertrouwd maken met de belangrijkste doorsneden en projecties.

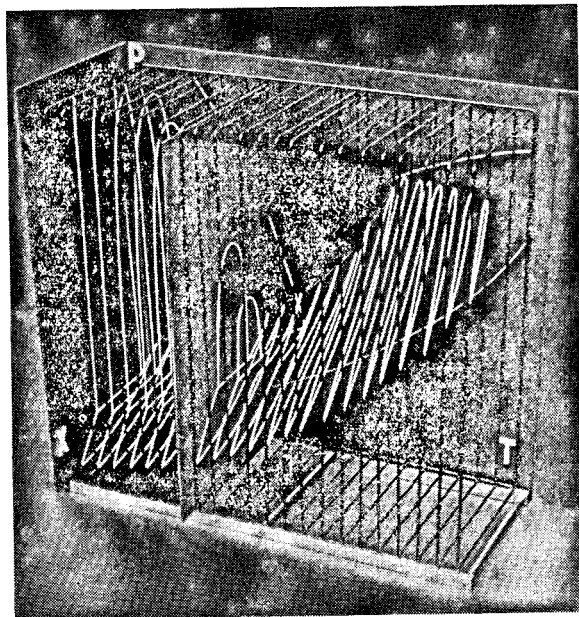


Fig. 2. Draadmodel van een P,T,x-diagram van het L_1L_2G -en het L_1L_2G -evenwicht van een binair stelsel in de omgeving van de bovenste kritische meng-temperatuur ($L_1 = L_2$ naast G). Ter verduidelijking is even beneden deze temperatuur een doorsnede vlak loodrecht op de T-as aangebracht.

Nadat op deze wijze wat „ruimte-inzicht” aangekweekt is, biedt de driedimensionale behandeling van de binaire vast-vloeistof-damp-evenwichten geen grote moeilijkheden meer. Heeft men zich eenmaal een goed inzicht veroverd in de eenvoudigste

grondvormen (zie bijv. fig. 3), dan ligt de weg vrij voor het overzien van de wijzigingen tengevolge

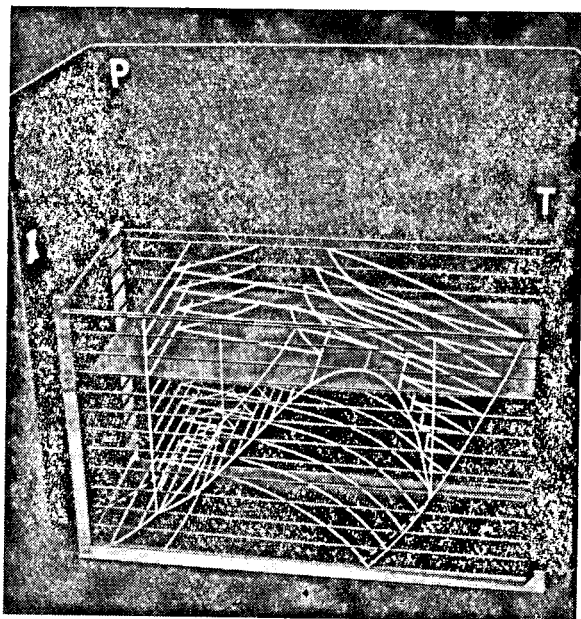


Fig. 3. Draadmodel van een P,T,x-diagram van de S,L,G-evenwichten van een binair stelsel zonder verbindingen of mengkristallen in de omgeving van het quadrupelpunt. Ter verduidelijking is even beneden de maximum-druk van het S₂LG-evenwicht een ondoorzichtig vlak loodrecht op de P-as aangebracht.

van het optreden van mengkristallen, verbindingen, etc. Duidelijk illustratiemateriaal hiervoor vindt men onder meer in het recente boek van *Scheffer* over „Heterogene evenwichten in unaire en binaire stelsels”.

In aansluiting op de behandeling van een aantal P,T,x-diagrammen van binaire stelsels levert het overzien van T,x,y- en eventueel P,x,y-diagrammen van ternaire stelsels geen moeilijkheden meer op.

Men kan van mening verschillen over de vraag, hoe ver de „eerste ronde” moet gaan, en wat eerst na de thermodynamica behandeld moet worden. De opleiding schiet evenwel naar mijn mening te kort, indien deze zaken in het geheel niet aan de orde zouden komen, of slechts zo summier, dat men er vreemd tegenover blijft staan.

Dat een goed verzorgde eerste (phaenomenologische) en tweede (thermodynamische) ronde van het fasenleer-onderwijs vruchten afwerpt bij de verdere chemie-studie behoeft nauwelijks betoog. Verantwoord analytisch- en preparatief-chemisch werk is nauwelijks denkbaar zonder goed inzicht in de fundamentele fasenevenwichten, ook daar, waar bij het experimenteren geen evenwichtstoestanden bereikt worden. Vandaar dat de behandeling van tal van onderwerpen op de gebieden der analytische en preparatieve chemie, electrochemie, chemische technologie, enz. aanleiding geeft om op bepaalde fasenevenwichten, als het ware in een „derde ronde”, dieper in te gaan.

Bij mijn bespreking van het fasenleer-onderwijs is wellicht de indruk gewekt of versterkt, dat het machtige gebouw der fasenleer thans wel een gaaf geheel is, en een zeer nuttige taak vervult, maar dat het nauwelijks meer een object van wetenschappelijk onderzoek genoemd kan worden.

Dit is beslist een misvatting. Niet alleen, omdat er nog tal van belangwekkende stelsels, vooral ternaire en hogere, onvoldoende of in het geheel niet onderzocht zijn, maar vooral ook, omdat er in de fundamentele van het gebouw nog veel onopgehelderd is, en omdat de hechtheid van deze fundamentele op enkele punten in twijfel getrokken wordt.

Er is vooral de laatste jaren nog al wat discussie over de begrippen phase, component en vrijheidsgraad, en over de vraag, of sommige fasenovergangen inderdaad wel zo „isotherm” zijn als de elementaire theorie veronderstelt. Om een voorbeeld te noemen: de vraag is opgeworpen of er, zelfs bij zeer zuivere stoffen, wel een kritisch punt bestaat, of dat hier van een kritische zone gesproken moet worden. De criteria: „verdwijnen van de meniscus” en „identiek worden van alle eigenschappen van twee coëxisterende fasen”, vallen nl. niet geheel samen, hetgeen trouwens niemand zal verwonderen, die de opmerkingen van *Bakhuys Roozeboom* en *Büchner* gelezen heeft over de invloed die het zwaartkrachtsveld en de oppervlaktenspanning in grensgevallen op de ligging van een fasenevenwicht kunnen uitoefenen.

Ook het al of niet isotherme verloop van vast-vloeistof-overgangen van sommige enkelvoudige stoffen is nog geen uitgemaakte zaak, evenmin als het al of niet voorkomen van smeltvertraging („over-smelting”).

Voorts is door tal van onderzoeken, waartoe vooral *Smits* de stoot gegeven heeft, wel komen vast te staan, dat de meeste z.g. enkelvoudige stoffen allesbehalve enkelvoudig zijn, en dat hun gedrag somtijds beter begrepen kan worden, door ze als binaire of pseudo-binaire systemen te beschouwen. Ook hier liggen nog vele problemen; zij liggen evenwel dikwijls op de grens van wat men nog fasenleer kan noemen, omdat het vaak dubieus is, of wel aan de criteria voor een evenwichtstoestand, stabiel of meta-stabiel, voldaan wordt.

Over de toepassingen der fasenleer behoeft bij de inleiding tot dit symposium weinig meer gezegd te worden. Over dit thema zijn reeds vele artikelen geschreven, waarvan ik met name wil noemen de reeks „Een halve eeuw fasenleer” in het *Chemisch Weekblad* van 1926, de inaugurale rede van *Diepen*, in Maart 1954 te Delft gehouden, en de herdenkingsrede van *Kruyt*, opgenomen in het *Chemisch Weekblad* van 30 October 1954.

Als illustratie van het nut van de klassieke P,T,x-figuur van *Bakhuys Roozeboom* voor de analytisch-chemicus moge tenslotte nog een in 1948 in het *Recueil* gepubliceerd onderzoek gememoreerd worden betreffende een micro-analytische bepalingsmethode voor mengsels van gasvormige koolwaterstoffen.

Door-constructie van geschikt gekozen P,x- en T,x-doorsneden van de P,T,x-diagrammen der binaire stelsels methaan + propaan, propaan + isobutaan en isobutaan + n.butaan (op grond van zeer summere literatuurgegevens) was het mogelijk, inzicht te krijgen, in het gedrag van bij lage temperatuur gecondenseerde mengsels van deze koolwaterstoffen, wanneer deze onder handhaving van een druk van ca. 10^{-4} mm Hg door warmtetoevoer geleidelijk verdampt werden. Op dit gedrag kan een methode gebaseerd worden voor de analyse van

kleine monsters aardgas, die naast veel methaan en lucht slechts een zeer gering gehalte aan hogere koolwaterstoffen bevatten: in gasmonsters ter grootte van 50 ml NTP, die slechts ca. 1 % aethaan + propaan + butanen bevatten, kon door continu weg-pompen van het verdampende condensaat en het opnemen van een druk-tijd-kromme voor het verzamelen reservoir het gehalte aan de afzonderlijke hogere koolwaterstoffen met een nauwkeurigheid van ca.

0.02 % (van het oorspronkelijke monster) bepaald worden.

De interpretatie van de knikken en plateaux der druktijd-kromme, waarop deze analyse berust, zou zonder goed inzicht in het binaire P.T.x-diagram van *Bakhuis Roozeboom* niet mogelijk geweest zijn.

Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Rijksuniversiteit te Utrecht.

De gasfase als oplosmiddel

door G. A. M. Diepen

541.123.3

De oplosbaarheid van een of twee vaste stoffen in een superkritisch gas is op een bijzondere wijze afhankelijk van druk en temperatuur. Dit wordt gedemonstreerd aan de systemen aetheen-naphtaleen, aetheen-hexachlooraethaan en aetheen-naphtaleen-hexachlooraethaan.

Zoals reeds bij de inleiding tot het symposium werd medegedeeld, was het de bedoeling dat mijn leermeester *Scheffer* de inleidende voordracht voor dit symposium zou houden en hij zou daarbij ongetwijfeld ook over zijn eigen werk op het terrein der fasenleer gesproken hebben.

Op mij rust nu de moeilijke taak om dit gedeelte van hem over te nemen en iets te vertellen over het werk van *Scheffer* op het gebied der fasenleer.

Diegenen, die hem gekend hebben, weten hoe groot zijn belangstelling was voor dit deel der fysische chemie en hoe zeer hij daar zijn hart aan verpand

en wel het systeem aetheen-naphtaleen-hexachlooraethaan.

Alvorens echter over te gaan tot een beschrijving van dit ternaire systeem wil ik even in het kort iets zeggen over de binaire systemen.

Wanneer kunnen we een oplossen van een weinig vluchtige vaste stof in een gecompriëerd gas verwachten? Men is zo geneigd om als volgt te redeneren: Stel ik heb een vaste stof met een kleine dampspanning in een ruimte, gevuld met een gas, bijv. jodium en stikstof bij kamertemperatuur en ik ga de druk van de stikstof verhogen. De partiële spanning van jodium is een constant getal, de hoeveelheid stikstof in een gelijk volume wordt bij drukverhoging steeds groter terwijl de hoeveelheid jodium in de damp ongeveer gelijk blijft; dit betekent dus dat bij toenemende druk de hoeveelheid jodium die in het gas oplost steeds kleiner zal worden. Wanneer men zo redeneert ziet men hierbij een belangrijk feit over het hoofd en wel dit: Wanneer ik deze stikstof steeds verder comprimeer dan komen de moleculen steeds dichter bij elkaar en al noemen we het dan nog een gas en al hebben we ook nergens een fasenovergang gehad, toch kan dit gas wel eens veel op een vloeistof gaan lijken en dus ook oplossend vermogen bezitten. Dan zal dus de hoeveelheid jodium die in dit gas oplost niet meer bepaald worden door zijn partiële spanning doch veel meer door het oplossend vermogen van dit sterk gecompriëerde gas voor jodium.

Dit soort verschijnselen treedt nu altijd op wanneer de driefasenlijn van de vaste stof met de verzadigde oplossing in de vluchtige component naast gas de kritische lijn snijdt. Immers dan zal men altijd een temperatuurtraject hebben in het binaire systeem waarbij uitsluitend vaste stoffen naast gassen kunnen voorkomen en waarbij dus door comprimeren nooit een vloeistof kan worden gevormd. Voorbeelden hiervan zijn de beide binaire randsystemen aetheen-naphtaleen en aetheen-hexachlooraethaan van het genoemde ternaire stelsel. In figuur 1 is de p-T-projectie van het systeem aetheen-naphtaleen weergegeven²⁾. De driefasenlijn vast naphtaleen-vloeistof-gas snijdt de kritische lijn in de beide kritische eindpunten. De eerste snijding vindt plaats bij 10.7° C en 51 atmosfeer druk, de tweede bij 52.0° C en 174 atmosfeer. Er is dus hier een temperatuurtraject tussen beide genoemde temperaturen waar we alleen maar te

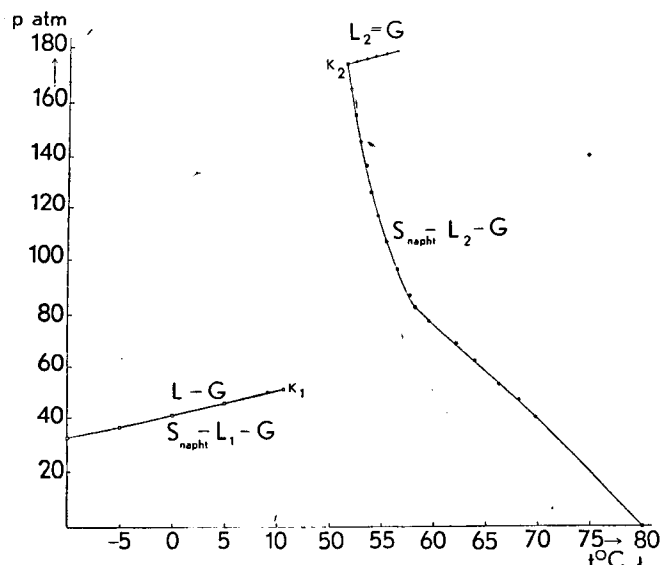


Fig. 1. p-T projectie van het systeem aetheen-naphtaleen.

had. Het is dan ook ondoenlijk om in een kort tijdbestek over al dit werk te spreken en ik wil me dan ook beperken tot een onderdeel van de fasenleer dat in de laatste jaren van zijn leven zijn speciale belangstelling had: Het gebruik van een superkritische gasfase als oplosmiddel.

De laatste vijf dissertaties, die bij hem bewerkt zijn, staan alle in verband met dit onderwerp. Over één dezer dissertaties wilde ik U in het bijzonder spreken en wel de dissertatie van C. A. van Gunst: „De oplosbaarheid van mengsels van vaste stoffen in superkritische gassen”¹⁾. Hierin worden beschreven de oplosbaarheidsmetingen in een ternair systeem

maken kunnen krijgen met vast naphhtaleen naast een gasvormige phase ofwel een fluïde phase hoe men die ook noemen wil. In ieder geval komt er bij comprimeren nooit een fasenovergang van gas naar vloeistof maar is er een continue verandering van de eigenschappen van deze superkritische phase. In dit temperatuurtraject zal er dus bij stijgende druk een vergroting van de oplosbaarheid moeten optreden. In fig. 2 is dit voor drukken tot 120 atmosfeer te

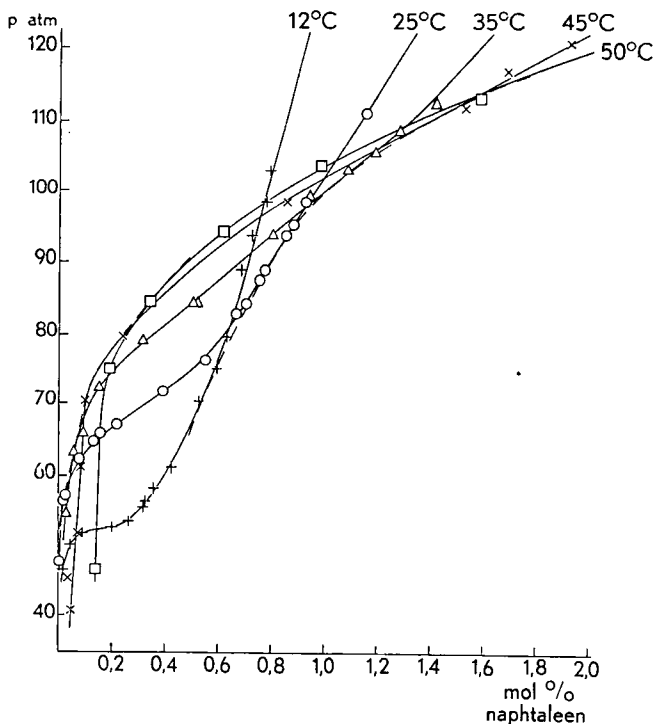


Fig. 2. Verandering van de oplosbaarheid van naphhtaleen in superkritisch aetheen met de druk voor verschillende temperaturen.

zien³). Bij de laagst gemeten temperatuur 12.0° C (die dus vlak bij het eerste kritische eindpunt ligt) zien we dat in de buurt van de kritische druk (ruim 50 atmosfeer) de oplosbaarheid plotseling sterk toeneemt en bij drukverhoging ook langzaam blijft stijgen. Wanneer we juist bij 10.7° C (de temperatuur van

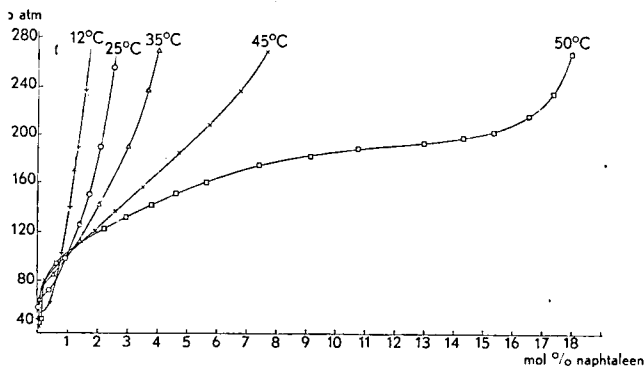


Fig. 3. Verandering van de oplosbaarheid van naphhtaleen in superkritisch aetheen met de druk voor verschillende temperaturen.

het 1e kritische eindpunt) zouden hebben gemeten, hadden we een horizontaal buigpunt in de oplosbarheidsisotherm moeten vinden. Bij de hogere temperaturen is dit buigpunt niet meer horizontaal en het verdwijnt vrij snel (zie isotherm van 35.0° C). Bij het tweede kritische eindpunt echter zal er weer een horizontaal buigpunt moeten zijn in de isotherm die

door dit punt gaat. Dit horizontale buigpunt zal dus moeten liggen bij 52.0° C en 174 atmosfeer. Het is dus te verwachten dat de isotherm van 50.0° C in de buurt van de 170 atmosfeer een vrij vlak verloop zal moeten hebben. Dat dit inderdaad zo is kan men in fig. 3 zien, waar de oplosbaarheid van naphhtaleen in superkritisch aetheen is weergegeven bij verschillende temperaturen en bij drukken tot 270 atmosfeer. Uit deze figuur is bovendien duidelijk te zien hoe enorm sterk de oplosbaarheid van naphhtaleen in de superkritische aetheen toeneemt. De hoogste gemeten oplosbaarheid bij 50.0° C en 270 atmosfeer was 18 mol % ofwel 50 gewichtsprocent. Dit zijn dus geconcentreerde oplossingen.

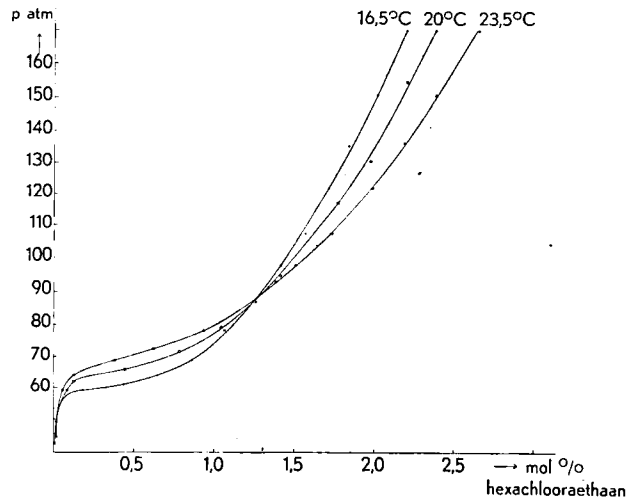


Fig. 4. Verandering van de oplosbaarheid van hexachlooraethaan in superkritisch aetheen met de druk voor verschillende temperaturen.

Van het andere binäre randsysteem; aetheen-hexachlooraethaan is niet de volledige p-T-projectie bepaald omdat bij hogere temperaturen het hexachlooraethaan kwik aantast en al de metingen boven kwik geschieden. Wel werd het eerste kritische eindpunt bepaald bij 12.4° C en 52.7 atmosfeer. Ook de oplosbarheidsmetingen in dit systeem werden beperkt tot enkele temperaturen die nodig waren voor het ternaire systeem. De resultaten van deze metingen zijn in figuur 4 te zien. Het beeld van de isotherm is geheel analoog aan die van het systeem aetheen-naphhtaleen.

Wanneer ik nu twee van dit soort systemen ga combineren dan zijn er verschillende mogelijkheden. Ik wil daar niet verder op ingaan, doch er slechts één mogelijkheid uit lichten en wel deze, dat er weer net zo'n temperatuurtraject komt waarbij er alleen maar de, mogelijkheid is van het bestaan van vaste fasen naast één enkele fluïde phase. Het ternaire systeem aetheen-naphhtaleen-hexachlooraethaan is daar een voorbeeld van. De p.T-projectie van dit systeem is in fig. 5 weergegeven⁴). Onder de kooklijn van aetheen en onder de driefasenlijnen in de binäre systemen loopt nu een vierfasenlijn. Op deze vierfasenlijn komen de evenwichten voor tussen de twee vaste fasen naphhtaleen en hexachlooraethaan een verzadigde oplossing en een gas. Deze vierfasenlijn heeft nu ook weer een kritisch eindpunt bij 15.0° C en 55.1 atmosfeer. Het tweede gedeelte van deze vierfasenlijn zal natuurlijk moeten lopen vanuit het eutecticum in het binäre systeem naphhtaleen-hexa-

chlooraethaan en ook weer een kritisch eindpunt moeten hebben. Dit werd bepaald bij 25.5°C en 86.6 atmosfeer. Van uit dit punt lopen weer kritische lijnen waar het kritisch verschijnsel optreedt naast een der vaste fasen. De bovenste van deze lijnen moet lopen naar het kritische eindpunt in het systeem aethen-naphtaleen de onderste naar het niet bepaalde eindpunt in het systeem aethen-hexachlooraethaan. Het blijkt dus in dit geval dat toevoegen van een derde stof niet alleen het effect heeft dat de kritische temperatuur wordt verlaagd doch dat ook de kritische druk sterk gedaald is.

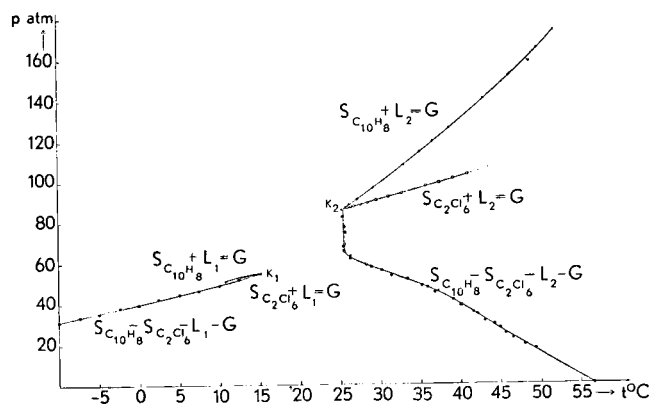


Fig. 5. p - T projectie van het systeem aethen-naphtaleen-hexachlooraethaan.

Het temperatuurtraject waarover we meten kunnen is veel kleiner geworden, want alleen tussen 15.3°C en 25.5°C kunnen de beide vaste fasen uitsluitend naast één fluïde fase voorkomen. In dit temperatuurtraject is dus weer een vergrote oplosbaarheid te verwachten met toenemende druk.

Deze p - T -projectie is een projectie van een vierdimensionale ruimte. Maak ik daar dus bij constante temperatuur een doorsnede door dan krijg ik een p - x - y -ruimtefiguur die er voor het genoemde tem-

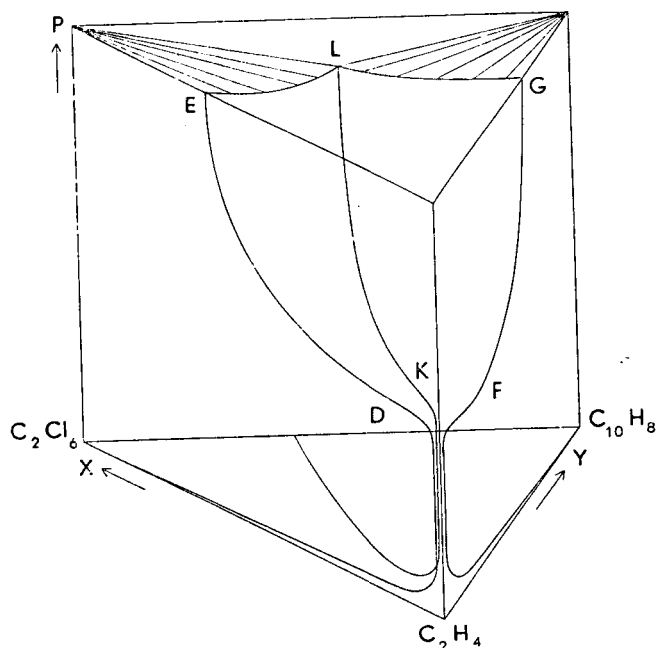
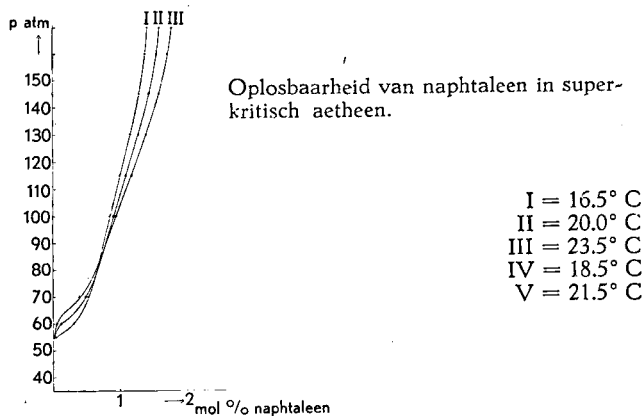


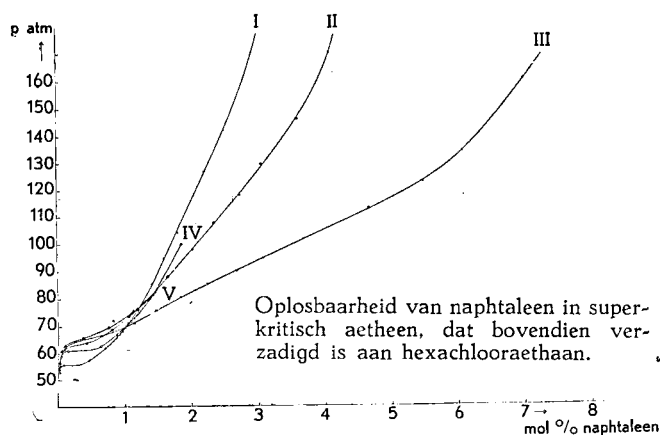
Fig. 6. p - x - y ruimtefiguur voor een constante temperatuur tussen de ternaire kritische eindpunten.

peratuurtraject kwalitatief zal uitzien zoals in fig. 6 is weergegeven. In de zijanten liggen weer de binaire systemen waar bij lage drukken de oplosbaarheid praktisch nihil is en die in de buurt van de druk van het kritische punt sterk gaat toenemen. Hetzelfde zal natuurlijk moeten gebeuren met oplossingen die aan een of twee der vaste fasen verzadigd zijn. De oplossingen verzadigd aan een vaste fase liggen op de vlakken DELK en FGLK, de oplossingen verzadigd aan beide vaste fasen op de lijn KL.



Oplosbaarheid van naphtaleen in superkritisch aethen.

- I = 16.5°C
- II = 20.0°C
- III = 23.5°C
- IV = 18.5°C
- V = 21.5°C



Oplosbaarheid van naphtaleen in superkritisch aethen, dat bovendien verzadigd is aan hexachlooraethaan.

Fig. 7. Oplosbaarheid van naphtaleen in superkritisch aethen vergeleken met de oplosbaarheid van naphtaleen in superkritisch aethen dat bovendien verzadigd is aan hexachlooraethaan.

De metingen van *van Gunst* strekken zich uit over deze laatste oplossingen, waar dus aethen zowel verzadigd is aan naphtaleen als aan hexachlooraethaan. De resultaten van deze oplosbaarheidsmetingen zijn natuurlijk moeilijk in een dergelijk ruimtemodel weer te geven. Daarom is in fig. 7 aangegeven zowel de oplosbaarheid van naphtaleen in de gasfase wanneer er alleen naphtaleen is, dus in het binaire stelsel, als ook de oplosbaarheid van naphtaleen in de gasfase wanneer deze bovendien verzadigd is aan hexachlooraethaan.

De hoofdmeettemperaturen waren 16.5°C , 20.0°C en 23.5°C , die door I, II en III worden weergegeven. Wat in de eerste plaats opvalt is dat de oplosbaarheid zo sterk toeneemt bij overigens gelijke omstandigheden, en dat in een gasfase die al reeds verzadigd is aan hexachlooraethaan ongeveer de dubbele hoeveelheid naphtaleen oplost als in zuiver aethen. Bij de isotherm van 16.5°C van het ternaire systeem die dus het dichtste bij het eerste kritische eindpunt ligt

is het bijna horizontale buigpunt in de buurt van de kritische druk weer te zien. Bij de isotherm van 23.5° , dicht bij de temperatuur van het tweede kritische eindpunt, zou er bij ongeveer 87 atmosfeer (de druk van dit punt) weer een dergelijk bijna horizontaal buigpunt moeten komen. Deze isotherm is daar blijkbaar nog te ver vandaan doch wanneer we de isotherm van 25.5° C hadden kunnen bepalen zouden we ongetwijfeld ook dit horizontale buigpunt hebben gevonden en tevens nog een veel grotere oplosbaarheid.

Op dezelfde manier kunnen we natuurlijk ook uitzetten de oplosbaarheid van hexachlooraethaan in zuiver aetheen vergeleken met deze oplosbaarheid in aetheen die bovendien verzadigd is aan naphtaleen (zie fig. 8). Qualitatief krijgen we weer precies hetzelfde te zien, weer ongeveer een verdubbeling van de oplosbaarheid in de ternaire oplossing, weer een horizontaal buigpunt bij de laagste isotherm en een ontbreken hiervan bij de hoogste.

Een andere wijze van voorstellen is in fig. 9 gekozen. Voor de twee uiterste temperaturen zijn hier aangegeven de oplosbaarheden van naphtaleen en hexachlooraethaan in de binaire en de ternaire oplossingen bij vier verschillende drukken 60, 100, 140 en 180 atmosfeer. In deze figuur is zeer duidelijk de grote oplosbaarheidsbeïnvloeding te zien. Dat deze beïnvloeding er moet zijn vlak bij de kritische eindpunten is zeer aannemelijk want men kan bewijzen dat bij de temperatuur en druk van een kritisch eindpunt de oplosbaarheidslijnen van de gassen verzadigd aan een der vaste fasen aan elkaar moeten raken in het punt waar het gas aan beide verzadigd is. Bovendien is uit deze figuur duidelijk te zien hoe verschillend de invloed van de temperatuur op de oplosbaarheid is bij verschillende drukken. Bij 60 atmosfeer en 16.5° C

is er reeds een behoorlijke oplosbaarheid, terwijl de oplosbaarheid bij 23.5° C dan vrijwel nihil is. Bij

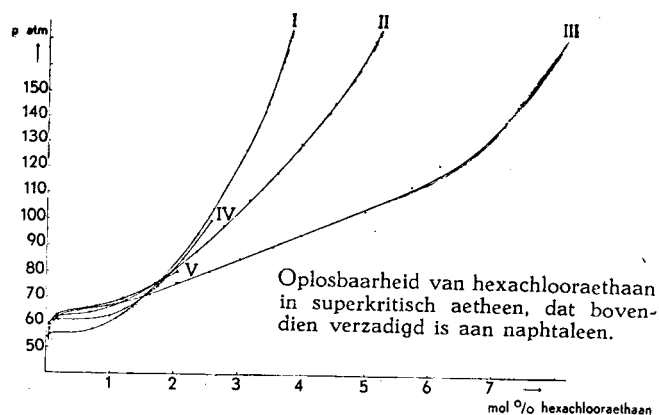
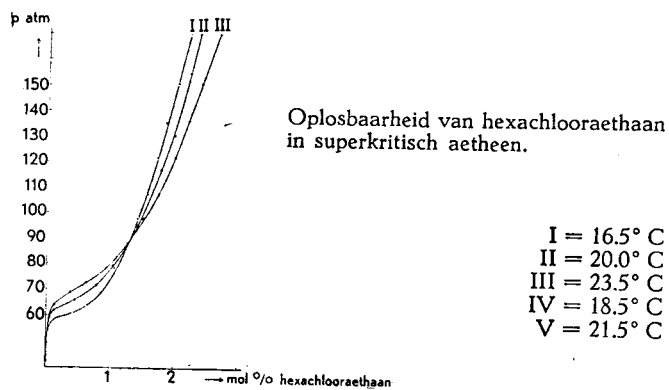


Fig. 8. Oplosbaarheid van hexachlooraethaan in superkritisch aetheen vergeleken met de oplosbaarheid van hexachlooraethaan in superkritisch aetheen dat bovendien verzadigd is aan naphtaleen.

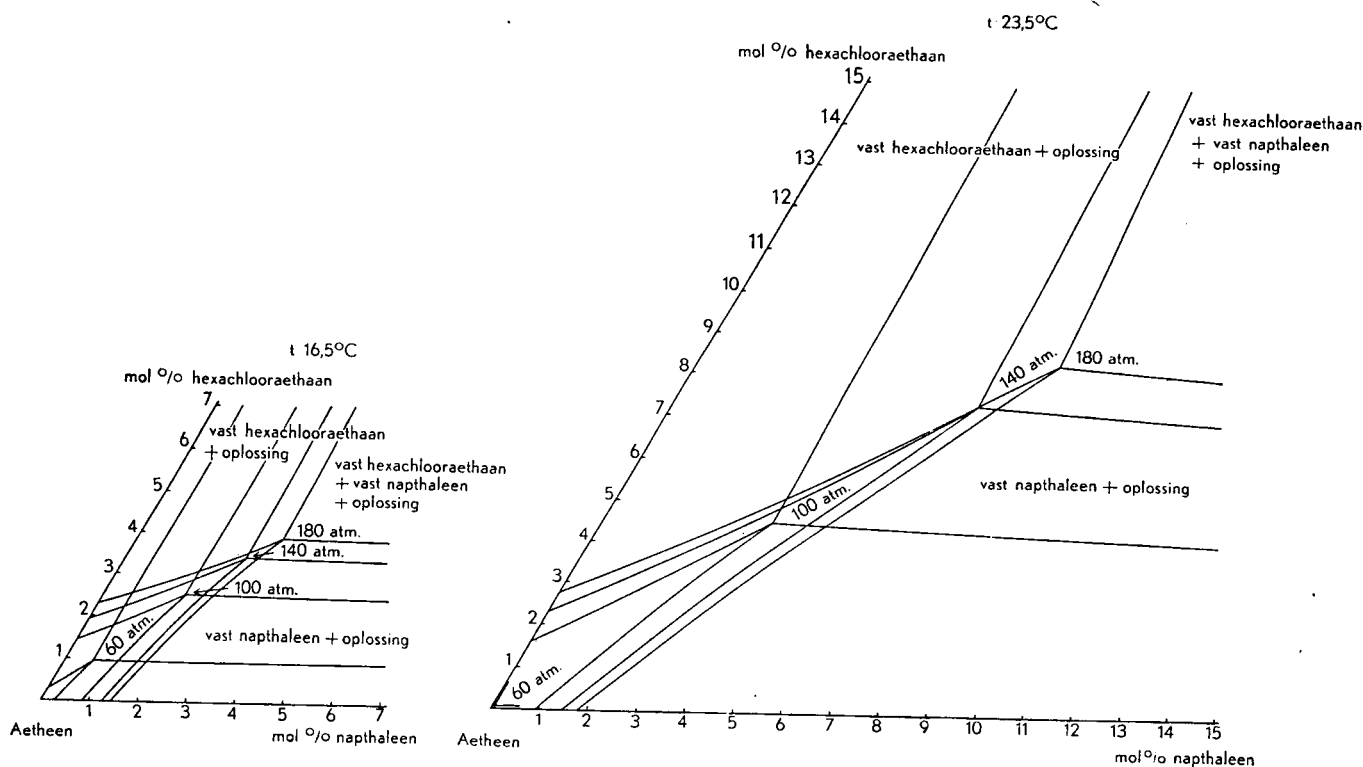


Fig. 9. Oplosbaarheid van naphtaleen, hexachlooraethaan en beiden in superkritisch aetheen bij enkele drukken en temperaturen.

100 atmosfeer is het effect al omgedraaid, bij 23.5° C is de oplosbaarheid al groter dan bij 16.5° C en ditzelfde zien we in versterkte mate bij 140 en 180 atmosfeer. De invloed van druk en temperatuur op deze oplosbaarheden is dus wel bijzonder groot: bij de lage drukken geen oplosbaarheid, bij de drukken in de buurt van het eerste kritische eindpunt een redelijke oplosbaarheid die afneemt bij toenemende temperatuur, bij de hogere drukken een grote oplosbaarheid die toeneemt met toenemende temperatuur. En dit alles speelt zich af in een temperatuurtraject van slechts zeven graden!

Dat dit temperatuurtraject zo klein was had natuurlijk het grote voordeel dat men met slechts een beperkt aantal metingen een overzicht kon krijgen over het gehele systeem. Het heeft echter zeker ook zijn bezwaren. De grootste veranderingen in de oplosbaarheid moeten liggen in de buurt van beide kritische eindpunten. Doordat deze zo dicht bij elkaar liggen zullen de effecten van beide punten door elkaar heen kunnen vallen. We zagen bijv. dat de oplosbaarheidsbeïnvloeding hier steeds over het gehele traject groot was, terwijl dit eigenlijk alleen zo zou moeten zijn bij de kritische eindpunten. Het is dus zeer wel mogelijk dat men bij een ander systeem waar de kritische punten verder uit elkaar liggen in het middentraject geen of een kleine oplosbaarheidsbeïnvloeding zou vinden.

Wanneer we alle bijzondere eigenschappen die dit soort oplossingen hebben overzien, de oplosbaarheidsbeïnvloeding, de grote variatie met druk en temperatuur, het omkeren van het temperatuureffect, dan lijkt het wel waarschijnlijk dat een dergelijk gasvormig oplosmiddel bijzonder geschikt moet zijn om een mengsel van vaste stoffen in zijn componenten te scheiden. Die scheidingsmogelijkheid zal uiteraard vooral moeten liggen in de buurt der beide kritische eindpunten. In het gemeten systeem is dit inderdaad gevonden in de nabijheid van het eerste kritische eindpunt doch hier zijn de oplosbaarheden nog zo klein dat het nuttig effect van een dergelijke scheiding altijd gering zal zijn. Bij het tweede kritische eindpunt werd een dergelijke scheidingsmogelijkheid nog

niet gevonden. Waarschijnlijk is dit ook een gevolg van het feit dat het meetbare temperatuurtraject zo klein was en de hoogste gemeten temperatuur nog 2 graden onder het kritische eindpunt lag. We zijn dan ook juist in de laatste tijd weer begonnen met metingen bij wat hogere temperaturen en drukken om ook over deze scheidingsmogelijkheid een indruk te krijgen.

Ik hoop dat ik U hiermede enigszins globaal een indruk heb kunnen geven van de mogelijkheden voor het gebruik van dergelijke gasvormige oplosmiddelen.

Discussie:

Prof. Coops vraagt:

Hebt U ook oververzadiging kunnen constateren bij hyperkritische oplossingen?

Antwoord:

Oververzadiging zal bij deze oplossingen niet zo gemakkelijk voorkomen omdat ze als regel juist zeer mooi kristalliseren.

Dr. Ir. van Gunst deelt nog mede:

Oververzadigingsverschijnselen zijn bij de p,T-metingen in de Cailletet-apparaat bij de systemen aetheen-naphtaleen en aetheen-naphtaleen-hexachlooraethaan geconstateerd dicht bij de tweede kritische eindpunten.

Dr. Ir. van Gunst vraagt:

Spreker is direct van het systeem aether-anthrachinon overgestapt op aethyleen-naphtaleen. Is spreker niet van mening, dat er argumenten zijn, die het waarschijnlijk maken dat het systeem aetheen-naphtaleen een metastabiele ontmenging bevat, terwijl dit voor aether-anthrachinon niet wordt aangenomen?

Antwoord:

Ik ben dit natuurlijk geheel met de heer van Gunst eens doch met het oog op de beperkte tijd meende ik hier niet op te moeten ingaan.

Dr. J. van Dijk vraagt:

Krijgt men bij het uitkristalliseren uit aetheen o.a. de stabiele fasen of ook wel de metastabiele?

Antwoord:

Het is zeker mogelijk dat metastabiele vaste fasen uit dit soort oplossingen kristalliseren. Ik zou als een gezamenlijk antwoord op de vragen van Prof. Coops en Dr. van Dijk bijvoorbeeld het volgende voorval kunnen noemen. We konden parphenetidine dat een smeltpunt van 16° C heeft niet gekristalliseerd krijgen. We hebben er toen in een autoclaaf bij 0° C stikstof op geperst van 150 atmosfeer en daarna de stikstof weer afgelaten. De phenetidine was toen uitgekristalliseerd doch het bleek een metastabiele modificatie te zijn met een smeltpunt van 4° C.

³⁾ Diepen, G. A. M. and Scheffer, F. E. C., J. Am. Chem. Soc. 70, 4085 (1948); J. Phys. Chem. 57, 575 (1953).

⁴⁾ Gunst, C. A. van, Scheffer, F. E. C. and Diepen, G. A. M., J. Phys. Chem. 57, 581 (1953).

¹⁾ Dissertatie Delft. 1950.

²⁾ Gunst, C. A. van, Scheffer, F. E. C. and Diepen, G. A. M., J. Phys. Chem. 57, 578 (1953).

De betekenis van de fasenleer voor de petrologie

door E. Niggli

552 : 536.775 : 541.12

De fasenleer is voor de petroloog niet alleen onmisbaar voor theoretische beschouwingen over het ontstaan der gesteenten, maar ook als leidraad bij laboratoriumexperimenten, waarbij getracht wordt de natuur na te bootsen. Dit wordt aan de hand van een voorbeeld toegelicht.

De petrologie is de leer van het ontstaan der gesteenten. Deze zijn voor het grootste gedeelte heterogene vaste stoffen en wel kristalaggregaten. Zij ontstaan op verschillende manieren. De klastische sedimenten (zoals zanden) bestaan bijv. uit op mechanische wijze bijeengebrachte mineraalkorrels of gesteentebrokstukken; de magmatische gesteenten ontstaan door het kristalliseren van magma, een vloeibare fase van zeer complexe, polynaire, silicatische samenstel-

ling; de metamorfe gesteenten ontstaan door reacties tussen vaste fasen, vaak met medewerking van kleine hoeveelheden van vloeibare of gasvormige fasen. Oplossings- en kristallisatieverschijnselen, vorming en afbraak van chemische verbindingen in heterogene systemen (meestal bestaande uit kristalverbindingen) spelen dus in de petrologie een grote rol. Deze processen zijn, in hun afhankelijkheid van druk, temperatuur en concentratie, onderwerp der

phasenleer. De in de petrologie optredende systemen zijn meestal gecompliceerd, de evenwichten hetero-geen, de voorkomende kristalsoorten zijn zeer ingewikkeld gebouwd (silicaten!) en de moleculair-theoretische en kristalenergetische verklaring en berekening der verschijnselen zeer moeilijk of voorlopig nog onmogelijk. De phasenleer neemt dan ook heden in de fysisch-chemische petrologie nog een centrale plaats in.

Het is, zoals te verwachten valt, zeer gemakkelijk aan te tonen dat de ontwikkeling der fysisch-chemische petrologie nauw verbonden is met de evolutie der phasenleer. Van 1901—1913 verschenen de 3 delen der „Heterogene Gleichgewichte” door *Bakhuis-Roozeboom* en *Schreinemakers*; het eerste moderne leerboek der fysisch-chemische petrologie door *H. E. Boeke* verscheen in 1915. In 1905 publiceerden *Day* en *Allen* het eerste volledige, nu klassiek geworden, experimentele onderzoek van een voor de petrologie belangrijk binair stelsel. In 1907 werd te Washington het Geophysical Laboratory gesticht, dat zich later vnl. met fysisch-chemische vraagstukken heeft bezig gehouden. In 1911 en 1912 toonden *V. M. Goldschmidt* en *P. Niggli* aan hoe de phasenleer met succes op de metamorfe gesteenten kan worden toegepast. Voor de petroloog zijn de in de phasenleer gebruikelijke grafische voorstellingen (die vaak van stereometrische aard zijn) zeer aantrekkelijk; hij is immers gewend aan grafische voorstellingen en de driedimensionale ruimte is voor hem door zijn veldwerk een vertrouwd milieu.

De phasenleer is voor de petroloog onmisbaar voor theoretische beschouwingen over het ontstaan der gesteenten en is de belangrijkste leidraad bij de experimentele onderzoekingen, door welke hij de natuur tracht na te bootsen. Ik zal trachten, dit aan de hand van een enkel voorbeeld toe te lichten.

Een halve eeuw onderzoek van magma-achtige systemen door het Geophysical Laboratory te Washington heeft ons zeer belangrijke gegevens verschaft met behulp waarvan wij de processen van het kristalliseren van natuurlijk magma tot gesteenten hebben leren begrijpen. Maar ook voor vraagstukken van nog grotere betekenis voor de petrogenese en de algemene geologie heeft dit laboratorium-onderzoek onschatbare diensten bewezen: ik doel hier vooral op het probleem van de *magma-differentiatie*.

De belangrijkste vulkanische gesteenten (uitvloeingsgesteenten) tonen een beperkte en karakteristieke variabiliteit in chemische samenstelling. In de magmatische „provincies” der ketengebergten (orogeenische magmatische provincies) treffen wij als vulkanisch-magmatische gesteenten hoofdzakelijk bazalten, andesieten en rhyolieten aan, die door overgangen in chemische samenstelling met elkaar verbonden zijn. In tabel I zijn de gemiddelde chemische samenstellingen der genoemde drie gesteentegroepen bijeengebracht.

Naast deze vulkanische gesteenten komen in de orogenen nog zg. dieptegesteenten voor, die door stolling van magma in het binnenste der lithosfeer ontstaan zijn. Het chemische variabiliteitsveld dezer gesteenten komt vrijwel overeen met dat der bovengenoemde vulkanieten. Graniet is het diepte-aquivalent van rhyoliet, dioriet van andesiet en gabbro dat van bazalt. Vele geologische indicaties wijzen er nu op, dat het bazaltische magma „primair” is, d.w.z.

Tabel I.

Gemiddelde samenstellingen van rhyoliet, andesiet en bazalt (volgens *R. A. Daly*), in gewichts-%.

	Rhyoliet	Andesiet	Bazalt
SiO ₂	72.80	59.59	49.06
TiO ₂	0.33	0.77	1.36
Al ₂ O ₃	13.49	17.31	15.70
Fe ₂ O ₃	1.45	3.33	5.38
FeO	0.88	3.13	6.37
MnO	0.08	0.18	0.31
MgO	0.38	2.75	6.17
CaO	1.20	5.80	8.95
Na ₂ O	3.38	3.58	3.11
K ₂ O	4.46	2.04	1.52
H ₂ O	1.47	1.26	1.62
P ₂ O ₅	0.08	0.26	0.45

afkomstig is uit een bazaltische schil der aarde, liggende onder de „sial”-korst, die onder de continenten enkele tientallen kilometers dik is. Men heeft zich nu reeds lang de vraag gesteld, of het niet mogelijk is, dat de andesietische en rhyolietische magma's uit het bazaltische „moedermagma” door een differentiatie-proces ontstaan zijn. Men heeft gedacht aan ontmenging in de vloeibare toestand, voorts aan verontreiniging door opsmelting van nevangesteente, of ook aan diffusieverschijnselen in het magma (o.a. verschijnsel van *Soret*). Het laboratoriumonderzoek heeft ons een nieuwe mogelijkheid gewezen: de gefractioneerde kristallisatie-differentiatie. De samenstelling der SiO₂-rijkste granieten en rhyolieten komt vrij goed overeen met de chemische samenstelling van de eutectische magmarest, die bij het kristalliseren van bazaltisch magma het langst overblijft, indien bij het stollingsproces de zich vormende kristallen voortdurend verwijderd worden (zie *N. L. Bowen*, 1928). Dit laatste kan bijv. gebeuren door het zinken der kristallen onder invloed van de zwaartekracht in de magmahaard, tengevolge van het hogere soortelijke gewicht der kristallen. De gemeten viscositeitscoëfficiënten van natuurlijk en kunstmatig magma zijn laag genoeg om dit proces met voldoende snelheid te doen plaats vinden. De andesietische en de SiO₂-arme rhyolietisch-granietische magma's kunnen dan als niet geheel gedifferentieerd beschouwd worden. De eutectische samenstelling is gekarakteriseerd door een hoog gehalte aan SiO₂, Al₂O₃, K₂O en Na₂O. Voorts zal ook H₂O in dit restmagma geconcentreerd zijn. In de laatste jaren heeft het Geophysical Laboratory het systeem SiO₂-Na-veldspaat-K-veldspaat-H₂O (d.w.z. het stelsel $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$) nauwkeurig onderzocht. In tegenstelling tot vroeger onderzoek werd bij hoge drukken en bij aanwezigheid van H₂O gewerkt. Voor 1000 kg/cm² waterdampdruk werd het diagram van Fig. 1 gepubliceerd (*Adams*, 1952). Fig. 2 (eveneens uit *Adams*, 1952) geeft de frequentieverdeling van de chemische samenstelling van 571 geanalyseerde granieten en syenieten, die voor 80 % of meer uit kwarts + veldspaten bestaan. Het diagram toont, dat de overgrote meerderheid der analyses in het midden van de concentratie-driehoek valt en dat het maximum vrijwel overeenkomt met de samenstelling van de laagste smeltemperatuur van Fig. 1. Deze overeenstemming steunt in hoge mate de hypothese, dat granietisch-rhyolietisch magma door kristallisatie-differentiatie uit bazaltisch magma ontstaat. Er moet echter op worden gewezen, dat de gevonden overeenstemming nog op een andere wijze kan worden verklaard: de hier aangegeven eutectische

De betekenis van de fasenleer voor de kunstmeststoffenindustrie toegelicht aan de bereiding van nitrofosfaat.

door M. H. R. J. Plusjé

631.84 : 536.775 : 541.12

De winning, c.q. de technische bereiding van kunstmeststoffen, steunt in belangrijke mate op de leer der heterogene fasenevenwichten.

In de sector der kalimeststoffen is het werk van *van 't Hoff* van fundamentele betekenis. Zowel de fosfaat- als de stikstofmeststoffenindustrie maken bij hun technische procédés een intensief gebruik van de techniek, grafische voorstelling en denkwijze der fasenleer.

Van recente datum is de toepassing die ervan wordt gemaakt bij de bereiding van samengestelde meststoffen. Op het Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen wordt een stikstof en fosfaat bevattende mengmeststof gemaakt door natuurlijk fosfaat met salpeterzuur te ontsluiten. Aan de hand van de fasenevenwichten tussen de grondstoffen: natuurlijk fosfaat en salpeterzuur zal de bereiding hiervan worden besproken.

Het is bijzonder treffend, dat op dit symposium gewijd aan de herdenking van *Bakhuis Roozeboom* de gelegenheid geboden wordt om de betekenis van de toepassing van de leer der heterogene fasenevenwichten in de kunstmeststoffenindustrie voor het voetlicht te brengen.

Het is immers in deze tak van industrie, dat de leer der fasenevenwichten het heeft gebracht tot een der eerste toepassingen in op grote schaal uitgevoerde technische procédés.

De efficiënte exploitatie van de oceanische zoutafzettingen voor de winning van de zo noodzakelijke kalizouten zou niet mogelijk zijn geweest zonder het fundamentele fasen-theoretische onderzoek dat *van 't Hoff* omstreeks 1900 heeft uitgevoerd. Daardoor werd ordening gebracht in de grote overmaat empirisch verzamelde feiten, maar vooral werden daardoor nieuwe mogelijkheden voor de uitvoering der technische procédés opgelegd.

En ofschoon sedertdien voor de scheiding der alkalizouten andere fysische scheidingsmethoden zijn ontwikkeld – zoals bijv. de scheiding door flotatie – vormen tot op de huidige dag de fasentheoretische evenwichten van *van 't Hoff* nog steeds de basis voor de exploitatie der kali-afzettingen zowel hier in Europa als in de U.S.A. En als men bedenkt, dat globaal 90 % der gewonnen kalizouten tot kalimeststoffen worden verwerkt en dat het wereldverbruik daarvan uitgedrukt in K_2O momenteel 5,1 miljoen ton bedraagt, dan zal het duidelijk zijn, dat deze industrie niet alleen een der oudste, maar ook een der grootste triomfen is op het gebied van de toepassing der fasenleer.

Het is echter niet alleen in deze sector der kunstmeststoffenindustrie dat de fasenleer van grondslaggevende betekenis is geweest. Ook de industrie der fosfaat- en stikstofmeststoffen steunt in belangrijke mate op de kennis der heterogene fasenevenwichten.

Alhoewel de bereiding van superfosfaat op industriële schaal reeds sinds ca. 1840 geschiedt en het proces ten tijde van de opkomst der fasenleer dus reeds in hoge mate langs empirische weg was gestandaardiseerd, heeft men pas een goed inzicht gekregen in de structuur van het eindproduct, nadat de fasen-theoretische evenwichten waren onderzocht. En nog steeds speelt de fasenleer op dit terrein een grote rol: de existentiegebieden van de verschillende vormen van calciumsulfaat bepalen bij de fosforzuurbereiding de keuze van het procédé en de te volgen bedrijfsvoering.

Ook het ophelderen van de structuur van het sinds

1880 aan de markt gebrachte Thomasslakkenmeel is na moeilijke en moeizame onderzoeken van het systeem $CaO-P_2O_5-SiO_2$ gelukt. Het onderzoek naar de in dit systeem voorkomende verbindingen heeft tevens geleid tot de ontwikkeling van een geheel nieuw proces voor de bereiding van fosfaatmeststoffen, nl. de zogenaamde gloeifosfaten.

Naast kali en fosfaat behoort ook stikstof tot een der voornaamste plantenvoedingsstoffen. Uiteraard zijn de meeste der als stikstofmeststof gebruikelijke zouten als ammoniumsulfaat, ammoniumnitraat, calciumnitraat, natriumnitraat en ureum in water oplosbaar en is voor de winning uit de oplossing primair de kennis van het binaire systeem voldoende. Maar het is niet voornamelijk dáárom, dat de stikstofindustrie zo dankbaar is dat zij kan beschikken over de kennis die de ontwikkeling der fasenleer heeft meegebracht.

Uiteindelijk moeten deze zouten in een goed houdbare en een goed strooibare vorm bij de afnemers komen tegen een prijs, die aan een toepassing op grote schaal geen hinderpalen in de weg legt. En het is juist bij het oplossen van dit soort problemen, dat van de resultaten van heterogene evenwichtsmetingen zo'n dankbaar gebruik wordt gemaakt. Wij gaan hier thans nader op in.

Het is duidelijk, dat het streven naar het bereiken van lage productiekosten een der essenties is van het werk in de industrie. Uit het gebied van de kunstmeststoffen wordt thans een voorbeeld besproken, waarbij de toepassing der fasenleer een belangrijke bijdrage tot dit doel heeft geleverd. Gekozen wordt de bereiding van een gemengde stikstof-fosfaatmeststof, zoals deze op het Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen wordt uitgevoerd.

In de normale praktijk wordt salpeterzuur direct in ammoniumnitraat omgezet door neutralisatie met ammoniak. Na mengen met een inerte vulstof in de gewichtsverhouding 60 : 40 – nodig voor de stabilisatie van het explosieve ammoniumnitraat – wordt het als stikstofmeststof afgezet. Als vulstof wordt algemeen calciumcarbonaat gebruikt.

Dicalciumfosfaat blijkt echter eveneens een goede vulstof te zijn. Economisch is het gebruik van dicalciumfosfaat aantrekkelijker, omdat het als fosfaatmeststof hoger wordt gewaardeerd dan het minder belangrijke calciumcarbonaat, waarvan zelfs de kosten niet op de afnemers kunnen worden verhaald. De vraag is alleen hoe een mengsel van NH_4NO_3 en $CaHPO_4$ in de verhouding 60 : 40 economisch het beste is te bereiden.

De beschikbare grondstoffen zijn salpeterzuur, ammoniak en natuurlijk fosfaat. Om het in natuurlijk fosfaat aanwezige P_2O_5 in een voor planten gemakkelijk opneembare vorm te brengen moet het bijv. met een sterk mineraal zuur worden ontsloten. In het door ons te behandelen geval moeten wij dus weten hoe salpeterzuur op natuurlijk fosfaat inwerkt.

De grondstoffen bevatten de componenten $CaO-P_2O_5-N_2O_5-H_2O$. Voor de grafische voorstelling van de evenwichten in dit quaternaire systeem bij een bepaalde temperatuur en druk is een tetraeder gebruikelijk (fig. 1). In deze figuur is de ligging in het systeem van de voor ons in aanmerking komende verbindingen aangegeven. Door de samenstelling van

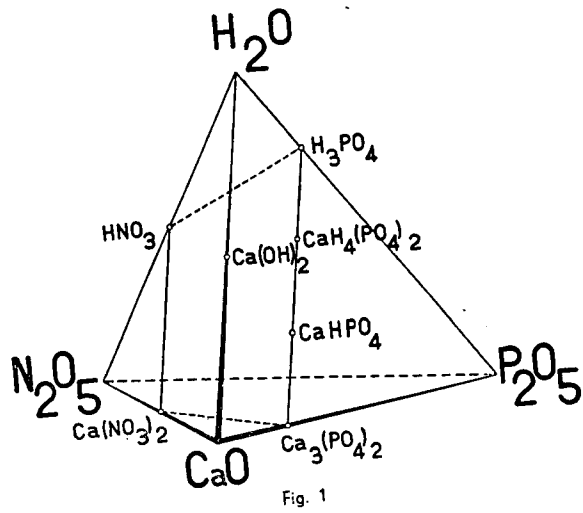


Fig. 1

de componenten anders te kiezen kan de doorsnede $Ca(NO_3)_2-HNO_3-H_3PO_4-Ca_3(PO_4)_2$ worden getransformeerd in een vierkant (fig. 2).

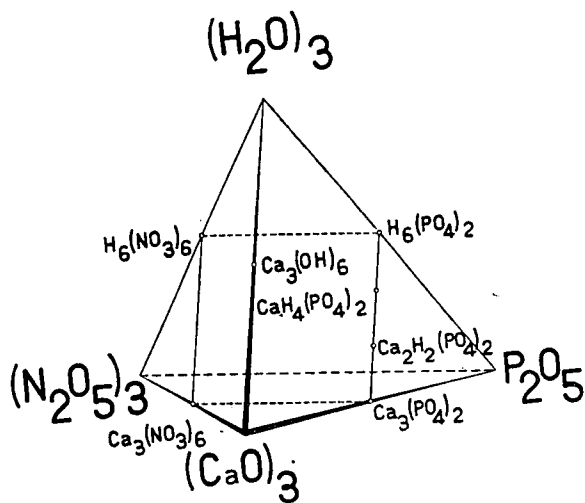


Fig. 2

Bij het technische proces wordt niet gewerkt met CaO , N_2O_5 of P_2O_5 . Slechts de kennis van dat deel van het systeem, dat begrensd wordt door het vlak $Ca(NO_3)_2-HNO_3-H_3PO_4-Ca_3(PO_4)_2$ als basis en door H_2O als top, is voor de technische toepassing van belang. Deze scheve pyramide kan in een rechtop staand prisma worden getransformeerd door de samenstelling - in het bijzonder het watergehalte - niet in een relatieve maar in een absolute maat: mol. H_2O per mol. van de componenten genoemd in het grondvlak, uit te drukken (fig. 3).

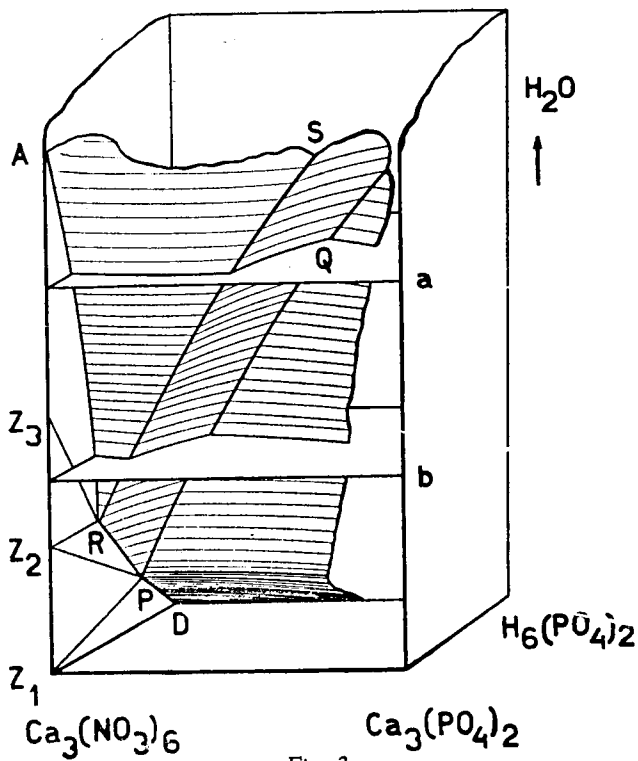


Fig. 3.

Oplossingen met één vaste phase liggen in dit prisma op gebogen vlakken; snijlijnen van twee vlakken stellen oplossingen voor in evenwicht met twee vaste fasen en een snijpunt van twee snijlijnen is een oplossing met drie vaste fasen, d.i. een bij de gekozen temperatuur en druk non-variante oplossing.

Oplossingen met eenzelfde watergehalte liggen op

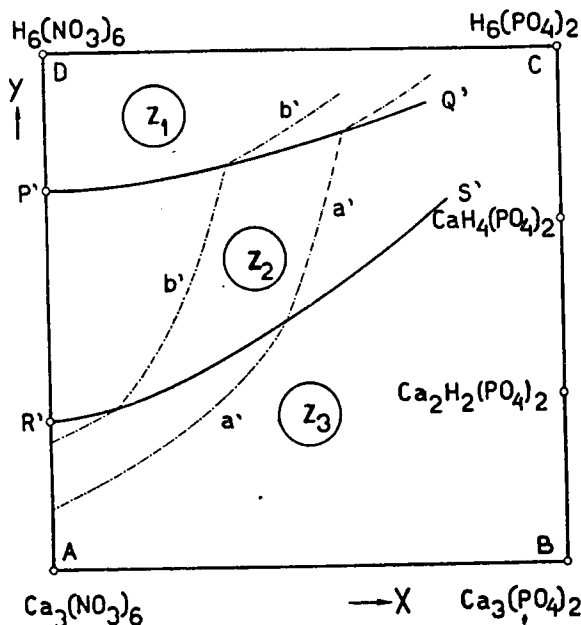


Fig. 4

de doorsnijding van de gebogen vlakken met een horizontaal vlak, dat het watergehalte aangeeft.

Projecteert men de snijlijnen op het grondvlak, dan krijgt men in een vlakke figuur een indruk over de verdeling der existentie-gebieden der verschillende

vaste fasen en over de verhouding der concentraties in de oplossingen. De projectie van de doorsnijdingen, die een constant watergehalte bepalen, fungeren als topografische lijnen, zodat het verloop van het grensvlak tussen verzadigde en onverzadigde oplossingen zichtbaar wordt (fig. 4).

De evenwichten zijn nu in deze grafische voorstelling uitgezet. Het systeem is bij één atm bekend voor de temperaturen 100, 75, 50, 25 en 5° C. Fig. 5 toont het systeem bij 75° C.

De ontwikkelde voorstelling is nu bijzonder gemakkelijk om bij de ontwikkeling en de toepassing van het technische procédé te worden gebruikt. Bij de bereiding van een mengsel 60 NH₄NO₃-40 CaHPO₄ is de laatste chemische bewerking de neutralisatie met ammoniak. Indien men uit de eindsamenstelling uitrekent wat de samenstelling van de oplossing vóór de neutralisatie moet zijn, komt men tot de conclusie, dat zij moet bestaan uit Ca(NO₃)₂, H₃PO₄ en

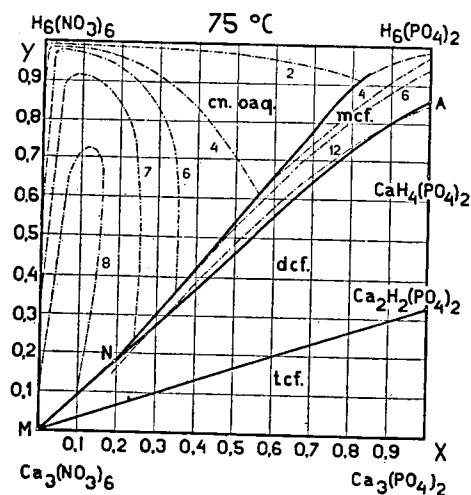


Fig. 5.

HNO₃, en wel zodanig dat de molaire verhouding Ca(NO₃)₂-H₃PO₄ gelijk is aan 1. Deze oplossing kunnen wij in ons systeem terugvinden: zij moet liggen boven de diagonaal H₃PO₄-Ca(NO₃)₂. Voorts zien wij, dat deze oplossing moet liggen op de lijn HNO₃-CaHPO₄, omdat alle lijnen door het hoekpunt HNO₃ lijnen zijn van constante CaO-PO₄-verhouding en de genoemde lijn die is voor de verhouding 1.

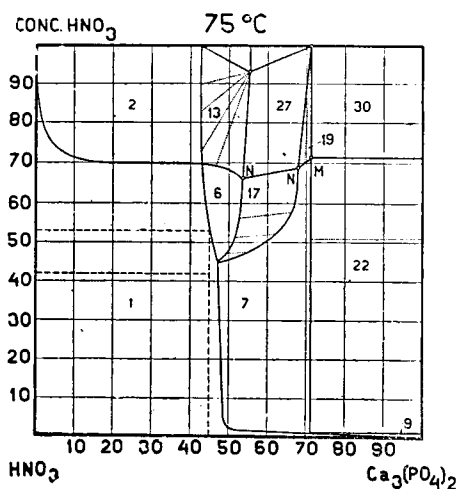


Fig. 6.

Bij het toevoegen van ruw fosfaat (aangenomen dat dit kan worden voorgesteld door Ca₃(PO₄)₂) aan salpeterzuur bewegen wij ons met onze bruto-samenstelling in projectie op de lijn HNO₃-Ca₃(PO₄)₂. Hoe deze doorsnede er in werkelijkheid uitziet is te zien in fig. 6 (doorsnede bij 75° C). De coördinaten zijn hier anders uitgedrukt, teneinde het diagram direct voor praktische toepassing geschikt te maken. Men krijgt uit deze figuur een beeld van de ligging der verschillende existentie-gebieden beneden het vlak der verzadigde oplossingen. Bij gebruik van 53%-ig salpeterzuur kan tot ca. 44 gram Ca₃(PO₄)₂ in 56 gram HNO₃ worden opgelost, voordat de oplossing verzadigd raakt aan monocalciumfosfaat.

Bezien we nu deze zelfde doorsnede bij 25° C (figuur 7) dan zien we, dat we met de bovengenoemde

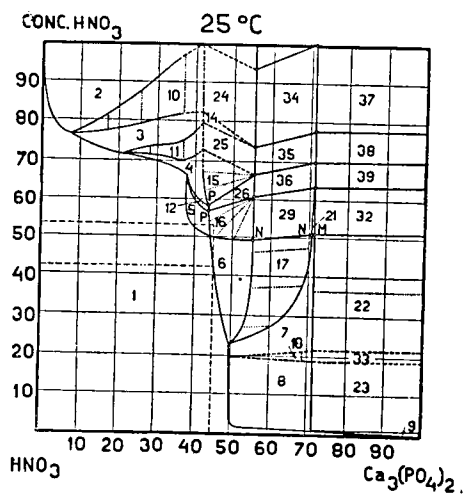


Fig. 7.

bruto-samenstelling in het existentie-gebied van Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O zijn terechtgekomen. Uit de bij verhoogde temperatuur (75° C) verkregen homogene oplossing kristalliseert bij afkoelen Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O. In de voorstelling van het quaternaire systeem bij 25° C (figuur 8) betekent dit, dat we ons bewegen

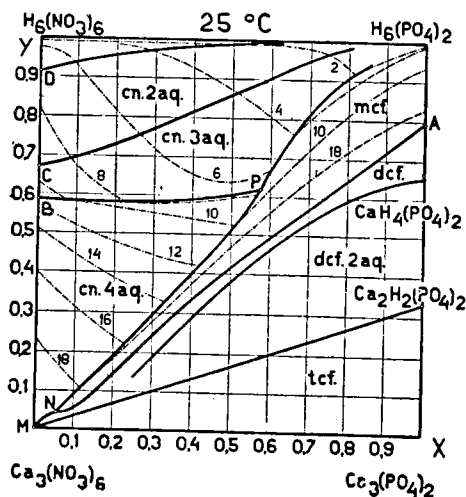


Fig. 8.

op een lijn door het hoekpunt Ca(NO₃)₂ van dit punt af. Zodra deze lijn de lijn HNO₃-CaHPO₄ snijdt, is de gewenste samenstelling bereikt voor de oplossing.

die we moeten neutraliseren. Na afscheiding van het uitgekristalliseerde $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ levert neutralisatie van de oplossing met NH_3 gevolgd door drogen „vanzelf” het gewenste NH_4NO_3 - CaHPO_4 -mengsel.

Met het besproken voorbeeld is hetgeen de evenwichtsdiagrammen ons leren niet uitgeput. Het zou echter te ver voeren daar op thans dieper in te gaan. Met wat in dit artikel is behandeld, kan de bijdrage van de fasenleer tot het verlagen der productiekosten nader worden gepreciseerd. Het gemaakte mengsel is naast stikstof- ook fosfaatmeststof. Doordat dank

zij het hierboven geschetste procédé het gebruikte salpeterzuur weer als stikstofmeststof in de vorm van NH_4NO_3 en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wordt teruggewonnen, beperken de bereidingskosten van de fosfaatmeststof zich tot de kosten voor het natuurlijk fosfaat en tot enkele bewerkingen. In tegenstelling met superfosfaat behoeven dus geen kosten voor het voor de ontsluiting nodige zuur in rekening te worden gebracht. Hierin schuilt de aantrekkelijkheid van het nieuwe procédé, tot de ontwikkeling waarvan de fasenleer een integrerende bijdrage heeft geleverd.

Smeltdiagrammen van Lipiden

door J. Hannewijk

541.12.01 : 547.915.5

In de voorrede van het laatste boek, dat van de hand van Scheffer is verschenen¹⁾, komt men de klacht tegen, dat de fasenleer slechts weinig belangstelling meer zou hebben in chemische kringen. Het is evenwel de vraag, of dit ook geldt voor de vetchemie. Hier zou men eerder geneigd zijn te zeggen, dat de belangstelling voor de fasenleer toe- in plaats van afneemt. Zo valt het op, dat Bailey in zijn in 1950 verschenen boek²⁾ een ruime plaats toekent aan wat hij noemt: „het klassieke systeem van Roozeboom”. Lutton³⁾ spreekt in een artikel over het onderzoek van triglyceriden met röntgenstralen de verwachting uit, dat in de toekomst ook binaire glyceridensystemen zullen worden onderzocht en wel in samenhang met bestudering van de desbetreffende phasendiagrammen. Deze voorbeelden zouden met andere kunnen worden aangevuld. In de vetchemie ziet men, dat, hoewel Bakhuis Roozeboom zelf nooit phasendiagrammen van vetzuren, triglyceriden of zepen, algemeen gezegd van lipiden, heeft bepaald, anderen later van zijn systeem een dankbaar gebruik hebben gemaakt.

Moelijkheden bij lipidensystemen

Voorafgaande aan de beschrijving van enige phasendiagrammen van vetzuren en van glyceriden volgen hier enkele opmerkingen over deze lipidensystemen.

Behalve de gewone moeilijkheden van het bereiden en analyseren van zuiver lipiden en van het kristalliseren in verschillende modificaties, moeten hier als bijzonder hinderlijk worden aangemerkt: de *slechte warmtegeleidingscoëfficiënt*, de *gevoeligheid voor onderkoeling* en de *uiterst langzame thermische diffusie*. De smeltwarmte van lipiden, vooral van triglyceriden, is groot, d.w.z., dat bij smelten betrekkelijk veel warmte moet worden aangevoerd; omgekeerd moet bij stollen en bij transformaties in een stabielere kristalvorm relatief veel warmte worden afgevoerd, doch dit geschiedt door de slechte warmtegeleidingscoëfficiënt, die van de orde van duizend maal zo klein is als bij metalen, in beide gevallen zeer traag. Als men verder bedenkt, dat er door de onderkoeling bij een bepaalde temperatuur kristalphasen kunnen ontstaan, die sterk verschillen van die, welke met de evenwichtstoestand overeenkomen, dat deze metastabiele kristallen alleen door thermische diffusie in de stabiele kunnen overgaan en dat de thermische diffusie in deze systemen van lange-keten-moleculen zeer langzaam verloopt, dan zal het niet verwonderen, dat het maanden kan duren voor absolute evenwichten zijn bereikt.

Al deze moeilijkheden zijn er ongetwijfeld de oorzaak van, dat slechts weinig phasendiagrammen voor lipiden zijn bepaald.

Phasendiagrammen voor vetzuren

Een vrij uitvoerig onderzocht binair systeem is het stelsel laurinezuur-myristinezuur (C_{12} - C_{14})⁴⁾, zie fig. 1. Om zeker te zijn, dat men de solidus- en de liquiduslijn der stabiele fasen verkreeg, werden mengsels der beide componenten in een thermostaat gehouden, welke per dag slechts 0.2°C hoger in temperatuur werd gesteld. Men ziet in het diagram het volgende:

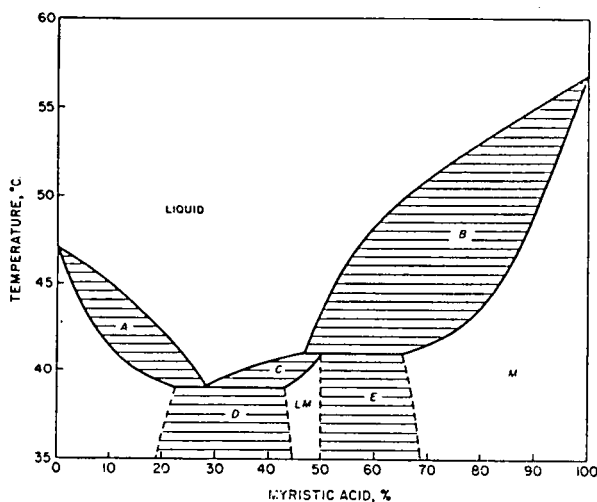


Fig. 1. Binair systeem laurinezuur-myristinezuur. De gestippelde lijnen zijn onzeker. Uit Bailey²⁾, p. 199.

a) Er wordt in dit systeem een *verbinding gevormd*, bestaande uit aequivalente hoeveelheden van elk der beide zuren. Een dergelijke verbinding treedt volgens *Bailey* op in alle systemen van 2 verzadigde vetzuren, die niet meer dan 2 C-atomen van elkaar verschillen, van caprylzuur (C_8) af. *Smit*⁵⁾ is er minder zeker van dat bijv. in het stelsel palmitinezuur/stearinezuur een 1:1 verbinding aanwezig is. Hij verkreeg aanwijzingen voor een 1:2, resp. een 2:1 verbinding. (In het binaire stelsel van de overeenkomstige éénzaurige triglyceriden komt men een dergelijke verbinding niet tegen, zoals straks zal blijken.)

b) Er ontstaan in sterke mate *vaste oplossingen (mengkristallen)*, die echter geen ononderbroken reeks vormen. Tussen ca. 25 en 65 % myristinezuur is er een ontmenggebied.

c) Zowel in de liquide als in de vaste phase is de *oplosbaarheid* van het laagmoleculaire vetzuur in het hoger moleculaire veel groter dan omgekeerd.

Het voorbeeld laurinezuur/myristinezuur wordt hier genoemd, omdat dit het uitvoerigst is onderzocht. Voor verschillende andere systemen is alleen de vloeistoflijn bepaald en aan de vaste-stof-lijn geen aandacht besteed.

Er zouden meer diagrammen van vetzuren te noemen zijn, ook ternaire, doch wij beperken ons tot het gegeven voorbeeld; vooral omdat men zich over de vetzuren uitvoerig kan laten inlichten door het uitstekende boek van *Bailey*²⁾, terwijl hier ook het bekende werk van *Markley*⁶⁾ vermeld dient te worden.

Phasendiagrammen voor triglyceriden

Wat men echter niet in het boek van *Bailey* vindt, zijn phasendiagrammen voor triglyceriden. Tot voor kort verkeerde men in het onzekere of in smeltdiagrammen voor triglyceriden al of niet mengkristallen voorkomen. Wel kende men het verloop van de smeltlijn, bijv. voor het stelsel tristearaat-tripalmitaat. Deze lijn bleek nagenoeg precies de theoretische lijn te volgen en hieruit meende men te mogen concluderen, dat in glyceride-systemen, in tegenstelling tot die voor vetzuren, geen mengkristallen voorkomen. Intussen leek dit wel vreemd, want het is al lang bekend, dat het zeer moeilijk is, zo niet onmogelijk, om vetten door gefractioneerde kristallisatie in zuivere componenten te scheiden.

In 1952 beschreef *Kerridge*⁷⁾ binaire phasendiagrammen voor 4 glyceride-systemen (zie fig. 2), namelijk glyceryl-tristearaat/tripalmitaat; glyceryl-tripalmitaat/trilauraat; glyceryl-tristearaat/trilauraat en glyceryl-tripalmitaat/glyceryl-1,3-dipalmitaat, 2-oleaat (POP). Deze diagrammen zijn zeer interessant. Men ziet het volgende:

a) Er ontstaan *mengkristallen*, die echter geen ononderbroken reeks vormen.

b) De *oplosbaarheid* van de lager moleculaire component in de hogere is groter dan die van de hogere in de lagere. Dit geldt zowel voor de vloeistof- als voor de vaste phase.

c) Een verschil met vetzuren is, dat hier *geen verbindingen* worden gevormd.

d) Het *eutecticum* is alleen waarneembaar, wanneer de smeltpunten der beide componenten niet te ver uiteen liggen. De grens voor de waarneembaarheid ligt ongeveer bij een verschil van 20° in smeltpunt. Is dit verschil groter, zoals tussen glyceryl-tristearaat en

-trilauraat (27°) en tussen tripalmitaat en POP (30°), dan is geen smeltpuntsdaling meer te constateren, wanneer men een weinig van het hoogsmeltende triglyceride toevoegt aan het laagsmeltende.

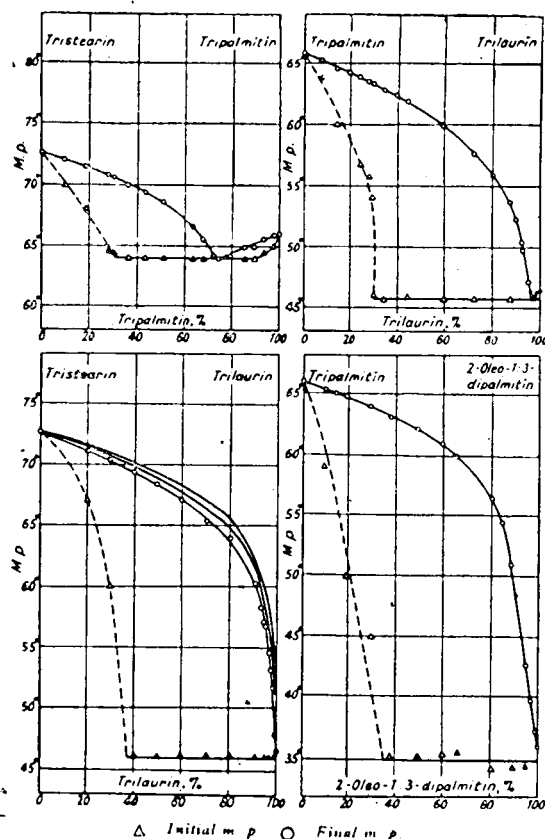


Fig. 2. 4 binaire triglyceride-systemen:

- Glycerylsteeraat-glycerylpalmitaat.
 - Glycerylpalmitaat-glyceryllauraat.
 - Glycerylsteeraat-glyceryllauraat.
- In dit systeem zijn 2 vloeistoflijnen bijgetekend, resp. de theoretische lijn voor het geval mengkristallen optreden en de theoretische lijn voor het geval geen mengkristallen ontstaan.
- Glycerylpalmitaat-glyceryl-2-oleaat-1,3-dipalmitaat.

Overgenomen van *R. Kerridge*⁷⁾.

Het verloop van de smeltlijn bij aanwezigheid en bij afwezigheid van mengkristallen

De smeltlijn van het systeem tristearaat en een andere component kan berekend worden uit de smeltwarmte en het smeltpunt van tristearaat, wanneer men aanneemt, dat er ideale oplossingen ontstaan. Men kan hierbij onderscheiden tussen gevallen waarbij wel en waarbij geen mengkristallen worden gevormd. Voor het laatste geval willen wij aannemen, dat de vaste oplossingen van tristearaat en de tweede component, evenals de vloeibare oplossingen ideaal zijn, d.w.z., dat de componenten zich ook in vaste toestand mengen zonder verandering in enthalpie en met toeneming van de entropie, die wordt aangegeven door de paradox van *Gibbs*⁸⁾.

Hildebrandt, die o.a. heeft geschreven „The classification of *Roozeboom* into 5 types remains the standard method of description of solid solution phase

diagrams" 9), heeft de volgende algemene formule voor de smeltlijn afgeleid 9):

$$\ln \frac{x_1}{x_s} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_{sm}} - \frac{1}{T} \right),$$

waarin x_1 = mol. fractie tristearaat in de vloeistof-phase
 x_s = mol. fractie tristearaat in de vaste phase
 Q = smeltwarmte (voor tristearaat 48.79 kcal/mol.)
 R = gasconstante
 T_{sm} = smeltpunt (voor tristearaat 345.6° K)
 T = abs. temperatuur (smeltpunt van het binaire mengsel).

De bovenstaande formule geldt voor de gehele smeltlijn.

Uit deze formule is gemakkelijk te zien, dat de smeltpunten voor binaire mengsels altijd hoger liggen, wanneer (ideale) vaste oplossingen worden gevormd, dan wanneer geen mengkristallen ontstaan.

Na herleiding vindt men de volgende vergelijking voor de smeltlijnt van tristearaat.

$$T = \frac{10665}{30.858 + \log \frac{x_s}{x_1}}$$

Met deze formule zijn de beide bovenste liquiduslijnen berekend, welke in de figuur voor het stelsel tristearaat-trilauraat zijn bijgetekend. Dank zij de zeer grote smeltwarmte is de invloed van de log-term hier gering en verschillen de beide berekende smeltlijnen onderling zeer weinig. Zij hebben een vlak verloop en vallen beide nagenoeg samen met de experimenteel gevonden smeltlijn. Hiermede is aangetoond, dat men hier uit het verloop van de smeltlijn niet mag concluderen, dat in deze binaire glyceriden-stelsels geen mengkristallen zouden ontstaan.

Kerridge toonde dus aan, dat er inderdaad mengkristallen ontstaan. Vroeger was Hofgaard¹⁰⁾ reeds tot de conclusie gekomen: „The main impression is that triglycerides to a large extent have the ability to form solid solutions, but that it is not out of question that eutectica can appear”. Eutectica zijn ook door Kerridge gevonden. Nog vroeger was Reinders¹¹⁾ bij de bestudering van de eigenschappen van cacao boter tot de conclusie gekomen, dat dit vet een vaste oplossing moet zijn van een aantal triglyceriden.

Phasendiagrammen van vetten

Natuurlijke vetten en die, welke zijn ontstaan door harding van natuurlijke oliën, zijn steeds mengsels van in de regel een zeer groot aantal verschillende triglyceriden. Ook de meest eenvoudige vetten zijn niettemin uit vele componenten opgebouwd en op het eerste gezicht lijkt het hopeloos, bij de bestudering hiervan phasendiagrammen in te schakelen. Toch valt dit soms wel mee. Duidelijk kan men een tendens onderscheiden, dat een mengsel van soortgelijke vetzuren of vetten zich fysisch als één component gedraagt. Wij komen daar nog op terug. Zo kan men bij de bepaling van de oplosbaarheid van een hard vet in olie, bijv. geharde katoenzaadolie met smeltpunt 40° of 60° C, in een olie met smeltpunt ca. 0° C het systeem behandelen als een 2-componenten-

systeem¹⁰⁾. Men ziet in fig. 3, dat de oplosbaarheidslijn vrij nauwkeurig de theoretische volgt. Frappant is de geringe oplosbaarheid van een hard vet in olie. Men zou dit anders verwachten, immers olie en vet gelijken chemisch veel op elkaar. De oplosbaarheid van een vet met een hoog smeltpunt in benzine blijkt bijv. veel groter te zijn dan die in olie. In aceton is de oplosbaarheid ook goed, doch aanzienlijk kleiner dan in benzine.

Zo kan men ook een mengsel van cocosolie en geharde traan als een binair systeem behandelen, evenzo

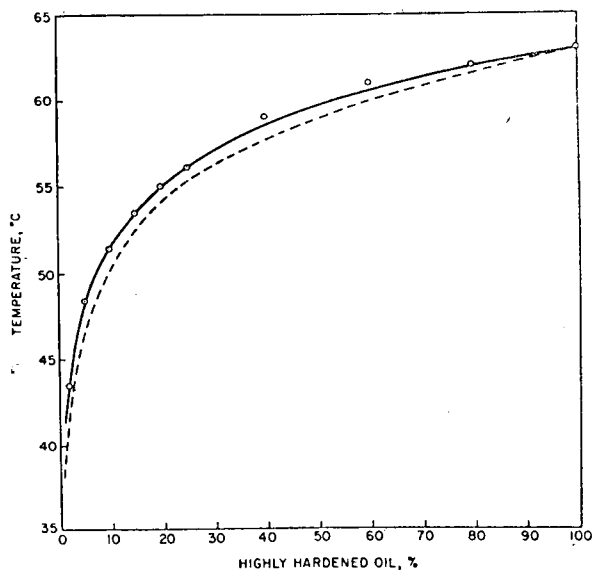


Fig. 3. Oplosbaarheidslijnen van tot hoog smeltpunt geharde katoenzaadolie in ongeharde katoenzaadolie. De gestippelde lijn is de theoretisch berekende. Uit Bailey²⁾, p. 225.

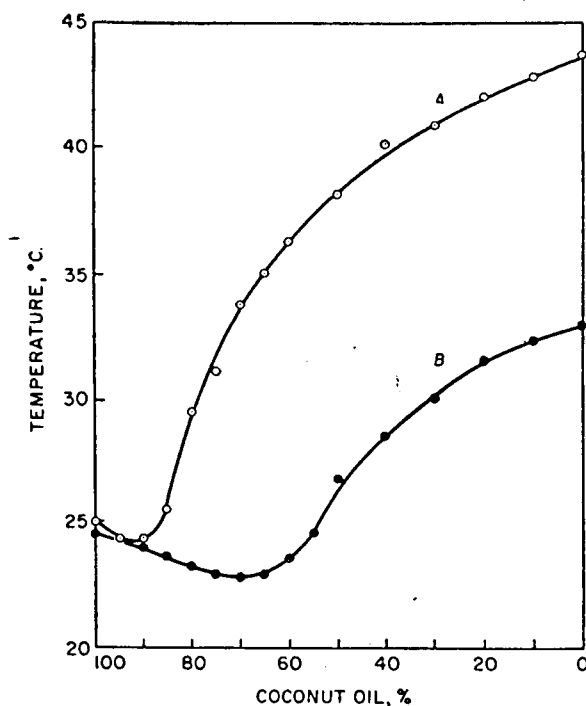


Fig. 4. 2 „binaire stelsels”, resp. cocosolie en geharde arachideolie (lijn A) en cocosolie en geharde traan (lijn B). Uit Bailey²⁾, p. 223.

cocosolie en geharde arachideolie (fig. 4), palmkernolie en geharde lijnolie, enz. Verdeelt men evenwel de vetzuren door omestering statistisch over de glyceridemoleculen, dan wordt het beeld geheel anders, doch het zou ons te ver voeren hier op in te gaan.

Dilatatiemetingen

Van de hulpmiddelen, waarover men beschikt bij de constructie van phasendiagrammen, verdienen dilatatiemetingen bijzondere aandacht. Het principe der dilatatie wordt verduidelijkt door figuur 5. Bij

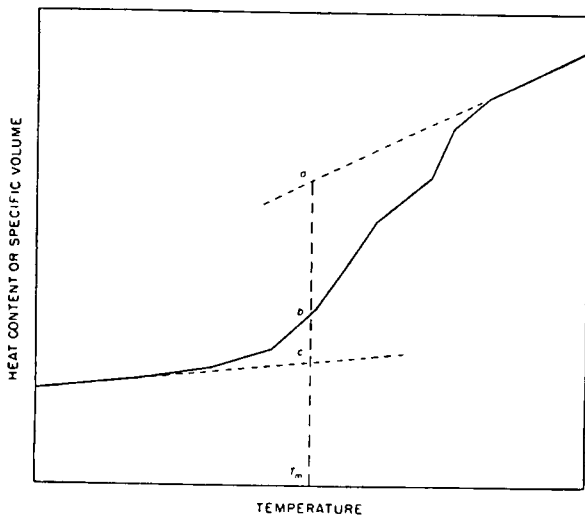


Fig. 5. Voorbeeld van een smeltlijn. Als op de verticale as het specifieke volume wordt uitgezet, verkrijgt men een z.g. dilatatielijn. Ook kan op de verticale as de enthalpie worden aangegeven. Uit Bailey²⁾, p. 101.

verwarmen van een geheel vast vet van lage temperatuur af heeft een regelmatige uitzetting plaats. De helling van de onderste lijn geeft de uitzettingcoëfficiënt van het vaste vet aan. De bovenste (deels gestippelde) lijn geldt voor de olie, de helling geeft dus de uitzettingscoëfficiënt van de olie aan; deze is groter dan die voor het vaste vet. Tussen deze 2 rechte lijnen (de vetlijn en de olielijn) bevindt zich de z.g. dilatatielijn. Het snijpunt van deze met de vetlijn is het beginsmelpunt, dat met de olielijn het eindsmelpunt.

Zou het vet bij de temperatuur T_m nog geheel vast zijn, dan zou het volume c bedragen. Was het vet daarentegen bij T_m geheel vloeibaar, dan was het volume a . Het verschil $a - c$ is de isothermische smeltuitzetting van het vet bij T_m^0 . Het werkelijke volume bij T_m is b .

Aannemend dat de smeltuitzetting van alle bestanddelen van het vet gelijk is, kan men berekenen, dat het percentage vast vet bij $T_m = ab/ac \times 100$.

Een soortgelijke figuur als figuur 4 verkrijgt men, wanneer men op de verticale as de enthalpie uitzet. De helling van de onderste lijn geeft dan de soortelijke warmte van het vet aan, die van de bovenste lijn de s.w. van de olie. Men kan zo uit calorische metingen percentages vaste fase berekenen, evenals uit volumemetingen. De volumeverandering bij smelten is evenredig met het warmte-effect²⁾.

Bij dilatometrische onderzoeken is gebleken, dat gemengd-zurige triglyceriden een veel kleinere smeltuitzetting hebben dan één-zurige, d.w.z. een groter soortelijk volume innemen en meer atomaire ruimten bezitten. Het is ons opgevallen, dat de totale smeltuitzetting van de technische vetten (van temperaturen af, waarbij deze geheel vast zijn) en van de daarin voorkomende glyceriden binnen zekere grenzen slechts weinig varieert, zodat de berekening van percentages vaste fase als boven beschreven in olie-vetmengsels redelijk nauwkeurig is. Daar het percentage vaste fase mede bepalend is voor de hardheid van een vet, is de kennis hiervan van groot belang bij consistentie-onderzoeken.

Hofgaard heeft gevonden, dat dilatatielijnen stukken bevatten, die vrijwel recht zijn en dat in elke dilatatielijn enige buigpunten voorkomen. Hij trekt hieruit de conclusie, dat de verschillende individuele glyceriden of groepjes van deze zich gedragen als een enkelvoudige component. Hetzelfde nu hebben wij, behalve aan dilatatielijnen, op veel duidelijker wijze kunnen constateren aan thermisch bepaalde smeltlijnen, waarbij tenslotte nog kort zal worden stilgestaan.

Smeltcurven

Bij het smelten van vetzuren en glyceriden heeft uitzetting plaats, terwijl warmte wordt opgenomen; omgekeerd gaat overgang in een stabielere kristalmodificatie samen met krimp en warmte-ontwikkeling.

Ter ondersteuning van onze dilatometrische onderzoeken hebben wij een apparaat voor de bepaling van smeltcurven geconstrueerd waarbij bijv. een glyceridemengsel van lage temperatuur af met een constante snelheid wordt opgewarmd en het temperatuurverschil met de omgeving met thermokoppels wordt gemeten volgens een differentiaal methode.

Een verschil met de dilatometrische methode is hierin gelegen, dat de dilatometrische een statische methode is, waarbij steeds gewacht wordt tot de aflezing constant is, terwijl de thermische methode een dynamische is, waarbij in nog mindere mate evenwichtstoestanden worden bereikt. Juist hierdoor komt het eigenlijke smelten meer naar voren en speelt het oplossen van glyceriden in de omringende olie een geringer rol. Voor constructie van phasendiagrammen zal het apparaat daarom minder goede diensten kunnen bewijzen dan de dilatometrische methode.

Voor het snel onderzoeken van vetten verdient het echter de voorkeur, daar het bijv. het wegsmelten van een vet in de mond duidelijker weergeeft dan een dilatatiecurve.

Figuur 6 laat een smeltcurve voor botervet (zomerbotervet) zien, benevens een dilatometrisch bepaalde curve, voorstellende het percentage vaste fase bij verschillende temperaturen. De gestippelde lijnen gelden voor niet-gestabiliseerd, snel gekoeld vet, de getrokken lijnen voor langzaam, trapsgewijs gekoeld vet. In het laatste geval ontstaan lager smeltende glyceriden, hoewel het eindsmelpunt hoger is. Dit is in overeenstemming met een publicatie van Mulder¹²⁾. Uit deze figuur ziet men, dat botervet bij 5° C, afhankelijk van de wijze van koelen, 50 tot 70 % vaste fase bevat, dit in tegenstelling met Mulder, die bij zijn dilatometrische onderzoeken aanneemt, dat botervet bij deze temperatuur geheel vast zou zijn. Uit

de smeltcurve blijkt, dat botervet in hoofdzaak 3 groepen van glyceriden bevat.

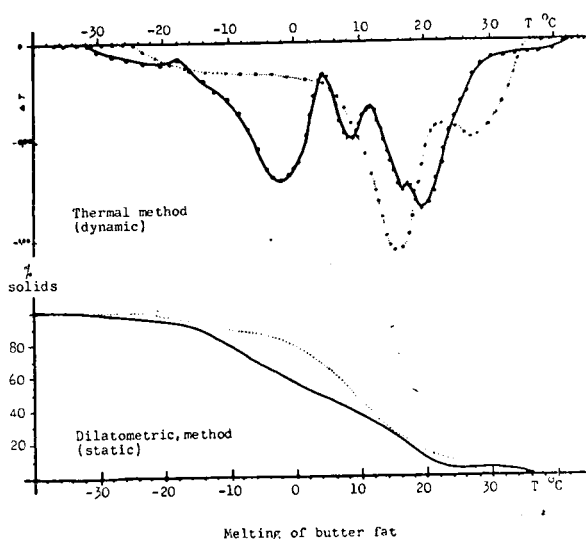


Fig. 6. Smeltlijn voor botervet (uit zomerboter). De getrokken curven gelden voor het gestabiliseerde vet, de gestippelde voor vet, dat snel gekoeld werd van +40 tot -40°C . De bovenste curven werden verkregen door het vet met een constante snelheid in een koperen blok te verwarmen en het temperatuurverschil van het vet met het blok te meten. De onderste curven werden dilatometrisch bepaald. De temperatuur van het bad, waarin de dilatometer zich bevond, werd telkens met 5°C verhoogd, zodra de aflezing constant was. Op de verticale as is het percentage vaste fase uitgezet.

Slot

Tenslotte wordt nogmaals de vraag gesteld of de vetindustrie belangstelling heeft voor fasendiagrammen. Ongetwijfeld heeft zij dit, doch naast fasendiagrammen, die absolute evenwichtstoestanden weergeven, heeft zij ook smelt- en koelcurven nodig van het type als in figuur 6 en welke niet met evenwichtstoestanden overeenkomen. Bij de margarinebereiding – men denke bijv. aan het Votator-proces – wordt een vloeibaar vetmengsel in enige seconden tijds gekoeld tot 0°C en men wil weten, wat en hoeveel er onder deze omstandigheden uitkristalliseert. Dit geldt eveneens voor karnmargarine, roomboter, bakvet, enz. Men ondervindt echter maar al te zeer, dat de verkregen producten niet in een stabiele toestand verkeren, want bij het bewaren treden veranderingen op, bijv. in de consistentie. Hoewel de producten misschien reeds lang zijn geconsumeerd voor de stabiele toestand is bereikt, is het toch goed te weten, naar welke eindtoestand het systeem zal streven, hoe ver men nog van die eindtoestand verwijderd is en in welke mate consistentieveranderingen kunnen worden verwacht.

Hiermede moge duidelijk zijn gemaakt, dat de fasenleer voor de vetindustrie van groot belang is en tevens moge een indruk zijn gegeven van de interessante problemen en mogelijkheden, waarvoor men zich bij het werken met deze lange-keten-glycerideverbindingen ziet geplaatst.

Dankbetuiging

De Directie van Unilever N.V. en van het Unilever Research Laboratorium dank ik voor de mij verleende toestemming om deze voordracht op het Bakhuis Roozeboom-Symposium te houden.

Discussie:

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar vraagt:

Van welke onderstellingen bent U uitgegaan bij de berekening van de oplosbaarheid?

Antwoord:

Het antwoord is in de tekst verwerkt (In x is niet in een reeks ontwikkeld).

Dr. W. M. Smit vraagt:

In hoeverre is er een garantie, dat phasentheoretische onderzoeken aan lipiden niet tot onbetrouwbare resultaten leiden als gevolg van het hardnekkig naast elkaar blijven bestaan van stabiele en metastabiele modificaties?

Zijn verbindingen tussen vetzuren wel met zekerheid aangetoond? Het smeltdiagram van palmitinezuur-stearinezuur (waarvan ook de soliduslijn werd bepaald) dwingt geenszins tot de conclusie, dat verbindingen optreden.

Antwoord:

Jantzen heeft bij de bepaling van de vloeistof- en de vastestoflijn in het diagram voor laurine- en myristinezuur gewerkt met uitermate langzame opwarmingsnelheden teneinde zeker te zijn, dat evenwichtstoestanden werden bereikt. De snelheid van opwarming bedroeg $0.2^{\circ}\text{C}/\text{dag}$, zodat het maanden duurde voor het eindsmeltpunt bereikt werd voor mengsels der beide zuren. Ook Kerridge beschrijft verschillende maatregelen, die hij heeft moeten nemen teneinde zeker te zijn, dat de stabiele fasen verkregen werden. Uit het verloop van de vloeistoflijnen menen verschillende onderzoekers tot verbindingen te moeten concluderen. De vraagsteller doet dit in zijn dissertatie zelf ook. Trouwens ook uit de soliduslijn in het stelsel palmitine-stearinezuur heeft hij aanwijzingen voor verbindingen. Waar vetzuren als dubbelmoleculen kristalliseren, is het optreden van een 1:1-verbinding zeker te verwachten.

Ir. J. B. Roos vraagt:

Voor de interpretatie van het Bömer-getal is het smeltdiagram van α - en β -palmito-distearine van belang. Is hierover sinds de door U genoemde recente publicaties uit 1952 over de smeltdiagrammen van triglyceriden iets bekend geworden?

Antwoord:

Het genoemde smeltdiagram is ons niet bekend. Bij een eventuele bepaling van dit diagram en ook bij de interpretatie van het Bömer-getal is het goed te bedenken, dat het asymmetrische glycerylpalmitaat-distearaat (PSS) betrekkelijk stabiel is in de vrij laagsmeltende β' -vorm, terwijl het symmetrische (SPS) veel sneller overgaat in de β -vorm.

Litteratuur: Minor, J. E., Lutton, E. S., J. Am. Chem. Soc. 75, 2685 (1953). Quimbu, O. T., Wille, R. L., Lutton, E. S., J. Am. Oil Chem. Soc. 30, 186 (1953).

- 1) Scheffer, F. E. C., Heterogene evenwichten in unaire en binaire stelsels, p. 6, Delft 1952.
- 2) Bailey, A. E., Melting and Solidification of Fats, New York, 1950, p. 61 en 178.
- 3) Lutton, E. S., J. Am. Chem. Soc. 27, 276 (1950).
- 4) Jantzen, E., Z. angew. Chem. 44, 482 (1931); zie ook (2), p. 199.
- 5) Smit, W. M., A tentative investigation concerning fatty acids and fatty acid methylesters, Proefschrift V.U. Amsterdam, 1946, p. 91.

- 6) Markley, K. S., Fatty acids, New York, 1947, p. 115.
- 7) Kerridge, R., J. Chem. Soc. 1952, p. 4577.
- 8) Scheffer, F. E. C., Toepassingen van de thermodynamika op chemische processen, p. 89, Delft 1945; zie ook ⁹⁾, p. 106.
- 9) Hildebrandt, J., Scott, R. L., Solubility of Non Electrolytes, New York, 1950, p. 300 en 304.
- 10) Hofgaard, K., Dilatometriske Fedstof-Undersogelser, Kopenhagen 1938.
- 11) Reinders, W., Doppler, C. L., Oberg, E. L., Rec. trav. chim. 51, 917 (1932).
- 12) Mulder, H., Ned. Melk- en Zuiveltijdschrift 7, 149 (1953).

Ontmenging in oplossingen van polymeren

door J. J. Hermans.

541.64; 541.12.012.5

Een afzonderlijke behandeling van polymere oplossingen in het kader van het *Bakhuys Roozeboom-symposium* wordt gewettigd door het feit dat ontmenging in deze systemen een zeer algemeen verschijnsel is. Verschillende aspecten en toepassingen van dit verschijnsel worden in het onderstaande besproken.

1. Vrije energie van een polymere oplossing.

Om te beginnen moge worden herinnerd aan de bekende „paradoxale” uitdrukking van *Gibbs* voor de entropiewinst, die optreedt wanneer twee ideale gassen bij constante temperatuur en druk worden gemengd:

$$(1) \dots S = -k(n_0 \ln x_0 + n_1 \ln x_1).$$

n_0 en n_1 zijn de aantallen moleculen van de beide componenten, x_0 en x_1 de molfracties, k is de constante van *Boltzmann*. Wanneer deze formule geldt voor een vloeibaar mengsel en de geldigheid zich uitstrekt over het gehele concentratiegebied, spreekt men van een volmaakte oplossing (perfect solution). *Guggenheim*¹⁾ heeft als voorwaarden voor een volmaakte oplossing gesteld dat de moleculen van de beide componenten gelijke vorm en grootte hebben en dat de krachten tussen de moleculen van de soort o onderling gelijk zijn zowel aan die tussen de moleculen 1 onderling als aan die tussen de moleculen o en 1 . Er is dan geen warmte-effect en geen volumeverandering bij het mengen.

Bij ketenmoleculen is er natuurlijk geen sprake van dat deze dezelfde vorm en grootte hebben als de moleculen van het oplosmiddel. Men denkt zich dan echter elk ketenmolecule opgebouwd uit segmenten die dezelfde grootte hebben als een molecule van het oplosmiddel. Met gebruikmaking van zekere benaderingen is het dan mogelijk om te berekenen op hoeveel manieren n_0 moleculen van het oplosmiddel en n_p moleculen van het polymeer kunnen worden gerangschikt. Als er geen mengwarmte is, levert dit direct de mengentropie. Het resultaat van de berekening hangt enigszins af van de ingevoerde benaderingen; hier zij slechts de eenvoudigste formule vermeld, die als formule van *Flory-Huggins*²⁾ bekend staat:

$$(2) \dots S = -k(n_0 \ln v_0 + n_p \ln v_p).$$

Hierin is v_0 de volumefractie oplosmiddel en v_p die van het polymeer. Wanneer elk polymeermolecule r moleculen van het oplosmiddel kan vervangen dan is dus

$$(3) \dots v_0 = n_0/(n_0 + rn_p); v_p = rn_p/(n_0 + rn_p).$$

In het algemeen is er echter wel degelijk een van nul verschillende mengwarmte en wel meestal positief, d.w.z. er is warmte nodig voor het mengen. In eerste benadering kan deze mengwarmte gewoonlijk worden voorgesteld door een parabolische functie:

$$(4) \dots H = \beta(n_0 + rn_p)v_0v_p,$$

waarin β een constante is. Wanneer H niet te groot is, wordt de vrije energie van *Gibbs* G gelijk aan H , vermeerderd met de uitdrukking (2) nadat deze met de negatieve absolute temperatuur is vermenigvuldigd. We korten af

$$(5) \dots \beta = \mu kT$$

en schrijven meteen de partiële vrije energieën neer:

$$(6) g_0 = \partial G/\partial n_0 = kT\{\ln v_0 + (1 - 1/r)v_p + \mu v_p^2\}$$

$$(7) g_p = \partial G/\partial n_p = kT\{\ln v_p + (1 - r)v_0 + \mu r v_0^2\}$$

Men dient hierbij te bedenken dat in de berekening van de vrije energie gebruik is gemaakt van benaderingen. De experimenten hebben dan ook geleerd dat men μ als empirische grootte moet beschouwen, die als functie van de temperatuur gewoonlijk goed kan worden voorgesteld door

$$(8) \dots \mu = a + b/T,$$

waarin a en b constanten zijn; b is een rechtstreeks gevolg van de mengwarmte en a is een correctie op de entropie. Meestal is a van de orde van grootte van 0.2.

Het verschil tussen oplossingen van ketenmoleculen en oplossingen van kleine moleculen komt nu kort gezegd op het volgende neer. De uitdrukking (2) voor S als functie van de volumefractie is sterk onsymmetrisch (zie fig. 1a), terwijl formule (1) symmetrisch is. Het gevolg is dat men in het geval van macromoleculen reeds bij tamelijk kleine waarden van μ een G -curve krijgt die een maximum en twee minima vertoont (fig. 1b). In zulke gevallen treedt ontmenging op. Daar hiervoor slechts betrekkelijk kleine mengwarmten nodig zijn, blijft de formule voor de mengentropie nog redelijk goed, zodat een tamelijk nauwkeurige quantitative beschrijving van de ontmenging mogelijk is. Bij oplossingen van kleine mole-

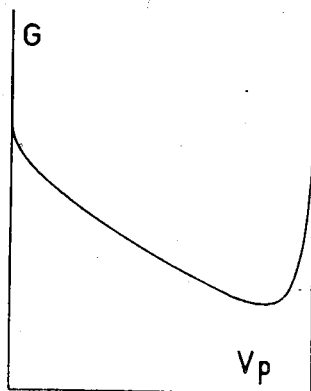


Fig. 1a.

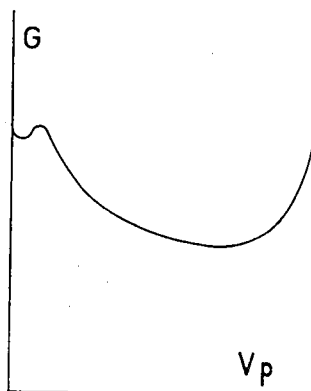


Fig. 1b.

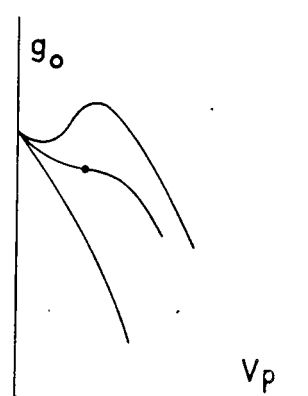


Fig. 1c.

culen daarentegen zijn grote mengwarmten nodig om ontmenging te krijgen. Onder die omstandigheden geldt de uitdrukking (1) voor de mengentropie niet meer, zodat men het ontmengingsverschijnsel gewoonlijk slechts kwalitatief beschrijven kan.

2. Ontmenging door temperatuurverandering.

Gaat men uit van een G -curve zonder maximum dan kan men, door verandering in de temperatuur, μ laten stijgen totdat een maximum in G , dus ontmenging in twee fasen, optreedt. De coëxistentie van deze twee fasen wordt beschreven door de vergelijkingen

$$(9) \quad \dots \quad g_o' = g_o''; \quad g_p' = g_p''$$

waarbij de ene fase met een accent en de andere met een dubbel accent is aangeduid. Voor het eerst zal deze ontmenging zich kenbaar maken bij de kritische temperatuur T_c , die kan worden gevonden uit de vergelijkingen

$$(10) \quad \dots \quad \partial g_o / \partial v_p = 0; \quad \partial^2 g_o / \partial v_p^2 = 0.$$

Dit kan men aflezen uit fig. 1c, waarin g_o getekend is voor drie temperaturen: één boven, één beneden en één gelijk aan T_c . Toepassing van de vergelijkingen (10) op de uitdrukking (6) levert voor de kritische waarden van μ en v_p :

$$(11) \quad \mu_c = \frac{1}{2}(1 + r^{-1/2})^2; \quad v_{pc} = (1 + r^{1/2})^{-1}.$$

Wanneer r , dus de polymerisatiegraad, groot is, ligt blijkbaar v_{pc} dicht bij 1, d.w.z. de oplossing is zeer verdund. Dit geldt gewoonlijk ook nog wanneer $\mu > \mu_c$, dus als de ontmenging reeds verder is voortgeschreden; m.a.w. ook de meer geconcentreerde van de twee coëxisterende fasen die door (9) worden bepaald is meestal nog een verdunde oplossing (of een verdund gel). Ook deze omstandigheid maakt de toepassing van bovenstaande formules meer betrouwbaar, want men behoeft ze bijna nooit over een groot concentratiegebied toe te passen. Toch heeft Tompa³⁾ laten zien dat de vergelijkingen (11) niet voldoende zijn om het kritische gedrag te berekenen. De experimentele waarde van μ_c komt meestal goed met (11) overeen, maar v_{pc} is dikwijls meer dan het dubbele van wat theoretisch wordt voorspeld. Het blijkt nu dat men deze discrepantie kan opheffen door toe te laten dat μ een lineaire functie van de concentratie is. Een betrekkelijk geringe afhankelijkheid van de concentratie is voldoende om de theoretische v_{pc} te verdubbelen, terwijl dit de waarde van μ_c nauwelijks beïnvloedt.

Een aspect van vergelijking (11) waarop nog niet werd gewezen, is het feit dat μ_c des te groter is naarmate r kleiner is. Dit doet vermoeden dat uit een polymeer-homoloog mengsel de zwaarste moleculen het eerst door ontmenging worden afgescheiden, zodat dit een middel zou zijn om te fractioneren. Om dit nader te onderzoeken moeten de vergelijkingen (6) en (7) worden uitgebreid tot een polymeer-homoloog mengsel in oplossing.

3. Fractioneren door temperatuurverandering.

Een generalisatie van de redenering welke tot vergelijkingen (6) en (7) voert, levert voor een polymeer-homoloog mengsel in een laag-moleculair oplosmiddel⁴⁾:

$$(12) \quad g_o/kT = \ln(1 - v) + (1 - 1/r_n + \mu v^2)$$

$$(13) \quad g_j/kT = \ln v_j + 1 - r_j v / r_n - r_j v_o + \mu r_j v_o^2$$

Hierin is j de component waarvan het moleculair volume j maal zo groot is als dat van het oplosmiddel; r_n is het aantal-gemiddelde van r . Verder is v_j de volumefractie van component j en $v = 1 - v_o$ stelt de totale volumefractie polymeer voor; dus

$$v = \sum_j v_j,$$

gesommeerd over alle polymere componenten. Daar deze componenten chemisch identiek zijn wanneer eindgroepeffecten kunnen worden verwaarloosd, krijgt men slechts met één μ -waarde te maken.

Als ontmenging in twee fasen heeft plaats gehad, wordt voldaan aan de vergelijkingen: $g_o' = g_o''$ en $g_j' = g_j''$. Zijn er in totaal s verschillende polymerisatiegraden aanwezig dan heeft men blijkbaar $s + 1$ vergelijkingen voor de $2s$ onbekenden v_j' , v_j'' . Daarbij voegen zich echter nog de vergelijkingen voor het massabehoud: als v_j de volumefractie van component j in het oorspronkelijke mengsel is en V het totale volume van dit mengsel, V' dat van de ene fase en V'' dat van de andere, dan geldt blijkbaar:

$$(14) \quad V'v_j' + V''v_j'' = Vv_j; \quad V' + V'' = V.$$

Hier staan nog eens $s + 1$ vergelijkingen, zodat er in totaal $2s + 2$ zijn. Maar er zijn ook twee onbekenden bijgekomen, nl. V' en V'' . Het probleem is nu dus volkomen bepaald, d.w.z. voor gegeven V , μ en v_j 's zijn alle v_j' en v_j'' , dus ook v' en v'' volkomen vastgelegd, terwijl eveneens de verhouding V''/V' berekend kan worden. Men bedenke verder dat r_n' en r_n'' niet aan elkaar gelijk zullen zijn, maar dat deze beide grootheden bepaald worden door de uitkomsten die men vindt voor v_j' en v_j'' .

Door een eenvoudige berekening kan men uit de bovengenoemde evenwichtsvoorwaarden afleiden dat^{5) 6)}

$$(15) \quad \dots \quad v_j''/v_j' = \exp(\alpha r_j)$$

$$(16) \quad \dots \quad \alpha = 2\mu(v'' - v') + \ln v_o''/v_o'.$$

Voor een bepaalde proef is α een constante, d.w.z. onafhankelijk van r_j . De grootheid α is positief wanneer de meest geconcentreerde fase met een dubbel accent wordt aangeduid. Meestal zal men, als v' en v'' klein genoeg zijn, als volgt kunnen benaderen:

$$\alpha = (2\mu - 1)(v'' - v').$$

Blijkens vergelijking (15) wordt inderdaad een fractionering tot stand gebracht: er is relatief méér in de meest geconcentreerde fase naarmate r groter is. Men kan echter nog op verschillende manieren fractioneren, en wel

(a) door „precipitatie“: μ wordt verhoogd tot zich een klein deel van het polymeer als geconcentreerde fase afscheidt. Men gaat dan met de verdunde fase verder, d.w.z. men laat μ nog wat verder stijgen, enz.

(b) door „extractie“: μ wordt verlaagd tot een klein deel van het polymeer als verdunde fase kan worden afgescheiden. Daarna gaat men met de geconcentreerde fase verder.

Wil men nagaan, welk van deze twee methodes de beste is, dan moet men eerst een maatstaf invoeren voor de efficiëntie van een fractionering. De totale massa van component j zij

$$m_j = m_j' + m_j''.$$

Wanneer ρ de dichtheid van het polymeer voorstelt, gelden blijkbaar de volgende betrekkingen:

$$m_j' = \rho V'v_j'; \quad m_j'' = \rho V''v_j''; \quad m_j = \rho Vv_j.$$

Daaruit volgt, met behulp van de vergelijkingen (14) en (15):

$$(17) \quad m_j'/m_j = [1 + \lambda \exp(\alpha m_j)]^{-1}$$

$$(18) \quad m_j''/m_j = [1 + (1/\lambda) \exp(-\alpha m_j)]^{-1}$$

waarin werd afgekort

$$\lambda = V''/V'$$

Het is nu het meest logisch ⁶⁾ om m_j'/m_j te vergelijken met m_k'/m_k voor $k < j$, en de fractionering geslaagd te noemen wanneer deze vergelijking gunstig uitvalt, d.w.z. wanneer de verhouding

$$(m_j'/m_j) : (m_k'/m_k)$$

klein is. Nu vindt men inderdaad zonder moeite uit vergelijking (17) dat deze verhouding naar nul streeft wanneer j groot wordt. Dit betekent, dat de verdunde fase, vergeleken met het oorspronkelijke mengsel, veel minder grote dan kleine moleculen bevat.

Anderzijds zou men eveneens wensen dat de verhouding $(m_j''/m_j) : (m_k''/m_k)$ naar nul streeft wanneer k groot wordt, omdat dit zou betekenen dat er in de meer geconcentreerde fase, in vergelijking tot het oorspronkelijke mengsel, relatief veel minder moleculen met lage polymerisatiegraad zijn. Men vindt echter uit (18), dat de verhouding $(m_j''/m_j) : (m_k''/m_k)$ voor $j < k$ nooit kleiner kan worden dan $\lambda(1 + \lambda)^{-1}$. Dit wil zeggen dat de geconcentreerde fase altijd een rest van het laagmoleculaire materiaal zal bevatten. M.a.w., het extract in een extractieproces heeft, van het standpunt van de fractioneer-efficiëntie, een betere samenstelling dan het precipitaat in een precipitatieproces.

Een nadeel van de extractiemethode is de langzame instelling van het evenwicht. Daarom hebben *Staverman* en *Overbeek* ⁷⁾ voorgesteld om de extractie te vervangen door een precipitatie waarbij men direct een groot percentage van het polymeer neerslaat. Zelfs wanneer bij deze methode geen werkelijk evenwicht bereikt wordt, bijv. doordat laagmoleculair materiaal wordt meegeprecipiteerd door insluiting in het neerslag, dan heeft toch de resterende oplossing de goede eigenschappen van een extract. Metingen van *Benninga* ⁶⁾ hebben dit inderdaad bevestigd.

Een verdere bespreking van het fractioneren blijft hier achterwege, enerzijds omdat dit te veel ruimte in beslag zou nemen en anderzijds omdat een aantal aspecten reeds in het Chem. Weekblad werden besproken door *Desreux* ⁸⁾.

4. Ontmenging door verandering in samenstelling.

Ontmenging kan ook worden bewerkstelligd door een vloeistof toe te voegen waarin het polymeer niet oplost. Dit is bij het fractioneren zelfs de meest gebruikte methode. Meestal wordt dit proces theoretisch beschreven door het mengsel van oplosmiddelen te beschouwen als één oplosmiddel, en aan de oplossing van het polymeer in het mengsel een μ -waarde toe te kennen die afhankelijk is van de samenstelling van dit mengsel. In werkelijkheid is dit slechts geoorloofd wanneer het mengsel van oplosmiddelen in de beide coëxisterende fasen de zelfde samenstelling heeft, omdat anders de wisselwerkingscoëfficiënt μ in de ene fase een andere waarde heeft dan in de andere.

Scott ⁹⁾ heeft dit probleem nader beschouwd voor enkele gevallen, waarbij één enkel polymeer in twee laagmoleculaire oplosmiddelen is opgelost. In zulke gevallen moet men aan elk componentenpaar een μ

toekennen. Duidt men de oplosmiddelen met 1 en 2 aan en het polymeer met p, dan heeft men dus te maken met μ_{1p} , μ_{2p} en μ_{12} .

In fig. 2b is het phasediagram getekend voor het geval dat $\mu_{1p} = 2.25$; $\mu_{2p} = 0.25$ en $\mu_{12} = 2$. De component 1 is dus een slecht, component 2 een goed oplosmiddel voor het polymeer, terwijl μ_{12} zo gekozen is dat 1 en 2 nog juist in alle verhoudingen mengbaar zijn. Deze situatie correspondeert min of meer met het geval: 1 = aethanol, 2 = benzeen en p = polystyreen, maar men bedenke dat het meer om een schoolvoorbeeld dan om een praktijkgeval gaat: zo wordt bijv. voor de mengentropie van de componenten 1 en 2 de formule (1) gebruikt, wat zeker slechts een ruwe benadering is. Verder is gemakshalve de polymerisatiegraad van component p oneindig groot gesteld.

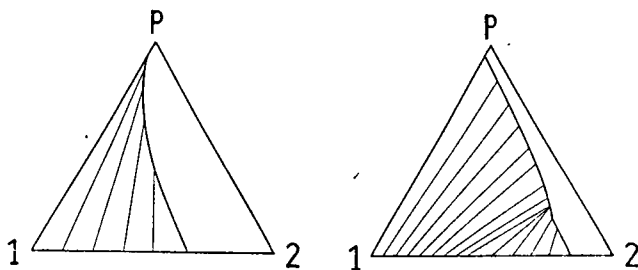


Fig. 2a.

Fig. 2b.

In fig. 2a is voor dit zelfde geval het diagram getekend dat men verkrijgt door het mengsel te beschouwen als één enkel oplosmiddel. De lijnen die de coëxisterende fasen verbinden gaan hier alle door het punt p, omdat de mengverhoudingen 1:2 in deze beide fasen gelijk ondersteld zijn. In werkelijkheid echter zijn die mengverhoudingen geenszins gelijk, zoals men duidelijk aan de verbindingslijnen in fig. 2b ziet.

Het is duidelijk dat daardoor de theorie van het fractioneren, voorzover dit gebeurt door verandering in de samenstelling van het oplosmiddel, op losse schroeven komt te staan. Men kan slechts hopen dat de in § 3 vermelde relaties kwalitatief geldig blijven.

Tot besluit worde nog een ogenblik het hypothetische geval beschouwd van twee verschillende polymeren zonder oplosmiddel. Duidt men deze polymeren als 1 en 2 aan, dan geldt voor dit mengsel

$$g_1/kT = \ln v_1 + (1-r_1/r_2)v_2 + r_1 \mu_{12}v_2^2$$

$$g_2/kT = \ln v_2 + (1-r_2/r_1)v_1 + r_2 \mu_{12}v_1^2$$

De kritische waarde van μ_{12} (zie § 2) blijkt nu te zijn

$$(19) \quad (\mu_{12})_c = \frac{1}{2}(r_1^{-1/2} + r_2^{-1/2})^2$$

Voor grote waarden van r_1 en r_2 is dit uiterst klein. Voegt men thans een oplosmiddel toe (index o), dan wordt de kritische waarde van μ_{12} wel verhoogd, maar niet voldoende om te mogen verwachten dat twee verschillende polymeren in merkbare concentratie in oplossing bestaan. Een algemene behandeling van dit geval is gecompliceerd, maar door het invoeren van enkele benaderingen kan men aantonen ⁵⁾ dat de bovenverkrege waarde van $(\mu_{12})_c$ moet worden vermenigvuldigd met een factor die ongeveer gelijk is aan $(1-v_0)^{-1}$, waarin v_0 de volumefractie oplosmiddel is. Het is duidelijk dat men, als r_1 en r_2 groot zijn,

naar v_o -waarden moet gaan die zeer dicht bij 1 liggen (dus naar zeer grote verdunningen) om te bereiken dat $(\mu_{12})_c$ een waarde verkrijgt die merkbaar boven

nul ligt. Een mengsel van verschillende polymeren zal men dus vrijwel nooit in oplossing kunnen houden, tenzij μ_{12} kleiner of gelijk aan nul is.

- 1) Guggenheim, E. A., Proc. Roy. Soc. A 148, 304 (1935).
- 2) Samenvattingen in: Advances in Colloid Sci. II (Interscience Publ., New York); Colloid Sci. II (Elsevier, Amsterdam), Nederland Tijdschr. Natuurk. 12, 210 (1946); 19, 278 (1953).
- 3) Tompa, H., Compt. rendus réunion ann. comm. thermodynam., Union intern. phys. (Paris) (1952).

- 4) Scott, R. L. and Magat, M., J. Chem. Phys. 13, 172 (1945); Flory, P. J., J. Chem. Phys. 12, 425 (1944).
- 5) Scott, R. L., J. Chem. Phys. 13, 178 (1945).
- 6) Benninga, H., dissertatie Leiden 1954.
- 7) Discussieopmerking, Chem. Weekblad 48, 258 (1952).
- 8) Desreux, V. en Oth, A., Chem. Weekblad 48, 247 (1952).
- 9) Scott, R. L., J. Chem. Phys. 17, 268, 279 (1949).

Dempingsmetingen ter bepaling van de oplosbaarheid van koolstof en stikstof in ijzer

door J. D. Fast.

669.11 : 541.12.01 : 669.112.3

Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven—Nederland

In de systemen Fe—C en Fe—N was de ligging der fasegrens tussen de kubisch ruimtelijk gecentreerde metaalphase en het metaal + carbide resp. nitride tot voor korte tijd slechts zeer globaal bekend. Voor beide systemen heeft men de ligging der bedoelde fasegrens echter in de laatste jaren met grote nauwkeurigheid kunnen bepalen met behulp van de methode der inwendige wrijving. De grootte van deze wrijving is evenredig met de hoeveelheid C resp. N die zich in homogene oplossing bevindt. Na het bepalen van de evenredigheidsfactor kan men de gezochte oplosbaarheden voor verschillende temperaturen bepalen, zowel die van C in α -Fe in evenwicht met Fe_3C als die van N in α -Fe in evenwicht met Fe_3N , Fe_4N of N_2 .

In mijn voordracht zal ik een betrekkelijk nieuwe experimentele methode bespreken volgens welke evenwichten tussen vaste fasen of tussen een vaste fase en een gas in enkele speciale gevallen met grote nauwkeurigheid kunnen worden bestudeerd. Als voorbeelden zullen zowel de evenwichten tussen oplossingen van koolstof in kubisch ruimtelijk gecentreerd ijzer (α -ijzer) en Fe_3C , als die tussen oplossingen van stikstof in α -ijzer en Fe_3N resp. Fe_4N resp. N_2 ter sprake komen.

Volgens de nieuwe methode te werk gaande, wekt men mechanische trillingen in een vast lichaam op, bijv. torsietrillingen in een draadvormig lichaam, en bepaalt de snelheid waarmee de trillingsenergie in warmte wordt omgezet. In de te bespreken voorbeelden bestaat het vaste lichaam uit een oplossing van koolstof of stikstof in α -ijzer. De warmte-ontwikkeling als functie van de tijd, corresponderend met de dissipatie der trillingsenergie, wordt niet direct gemeten. Men gaat veel eenvoudiger te werk door de snelheid te meten, waarmee de amplitude der opgewekte vrije trillingen afneemt, d.w.z. door de *demping* der trillingen te meten.

De omzetting van de trillingsenergie in warmte kan zowel op uitwendige oorzaken (bijv. de wrijving met de omringende lucht) als op inwendige oorzaken berusten. Voor de bestudering van vaste stoffen zijn natuurlijk alleen de inwendige oorzaken van belang. Men spreekt van *inwendige wrijving*. Deze kan op triviale oorzaken, bijv. de aanwezigheid van inwendige scheuren, berusten. Bij de moderne materiaalkeuring maakt men zelfs van dempingsmetingen gebruik om dergelijke fouten op te sporen. In de keramiek gebeurt dit op primitieve wijze reeds eeuwen lang door het product aan te tikken en de klankhoogte en de klankduur met het oor op te nemen. Over deze toepassing van dempingsmetingen wil ik hier niet spreken. Ik wil mij beperken tot de dempingsmetingen bij het meer fundamentele onderzoek van vaste stoffen. Men maakt hierbij gebruik van dempingsoorzaken, die niet op

triviale fouten berusten, maar inhaerent zijn aan de samenstelling en de structuur der te onderzoeken materialen. Men meet dempingen berustend op sprongen van opgeloste atomen en van vacatures, op bewegingen van dislocaties, op verplaatsingen van Bloch-wanden, op warmtetransport, enz.

In het kader van mijn voordracht is vooral de demping berustend op sprongen van interstitieel opgeloste atomen van belang. Door *Snoek*¹⁾ werd tijdens de afgelopen oorlog gevonden, dat in kubisch ruimtelijk gecentreerde metalen opgeloste koolstof en stikstof een belangrijke bron van inwendige wrijving kunnen zijn. Deze atomen bevinden zich in de octaëderholten

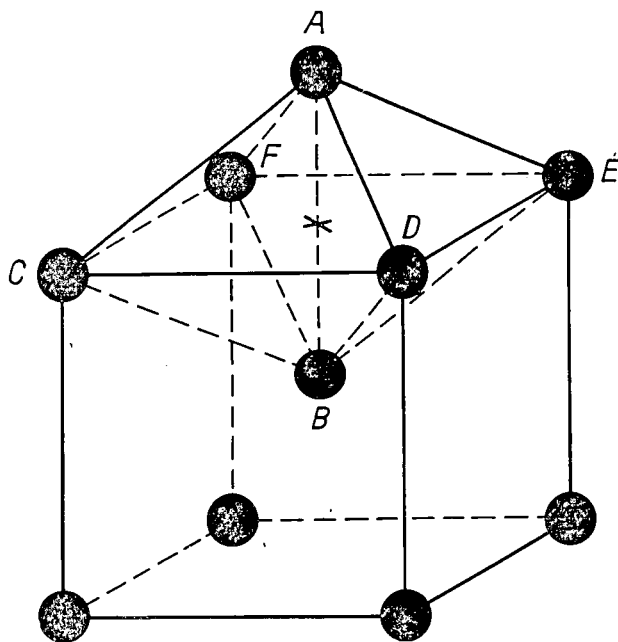


Fig. 1. De octaëderholten in kubisch ruimtelijk gecentreerde metalen zijn asymmetrisch. De afstanden CE en DF zijn $\sqrt{2}$ maal zo groot als de afstand AB.

van het rooster. De centra van deze holten bevinden zich op de middens der ribben en vlakken van de elementaircel (zie fig. 1). In tegenstelling met hetgeen in kubisch vlakkengecentreerde metalen het geval is, vormen de centra van de zes atomen die een octaëderholte omgeven, niet de hoekpunten van een *regelmatig* achtholte. Men ziet in fig. 1 direct dat de afstand AB gelijk is aan de roosterconstante a , terwijl de afstanden CE en DF $a\sqrt{2}$ bedragen. De middellijn van een koolstof- of stikstofatoom is aanzienlijk groter dan de in bijv. α -ijzer op de lijn AB ter beschikking staande ruimte. Elk opgelost C- of N-atoom zit dus steeds tussen twee ijzeratomen ingeklemd en brengt een eenzijdige elastische uitrekking teweeg in de richting van de ribbe waarop het zich bevindt. We kunnen daarom een onderscheid maken tussen x-, y- en z-interstities. Elk opgelost atoom veroorzaakt een eenzijdige rek in de richting, waarnaar zijn interstitie genoemd is.

Worden op een koolstof of stikstof bevattende ijzerkristal geen uitwendige krachten uitgeoefend, dan verdelen de opgeloste atomen zich gelijkmatig over de x-, y- en z-plaatsen. Hun gemiddelde verblijftijd in een interstitie ligt bij kamertemperatuur in de buurt van 1 seconde. Door de gelijkmatige verdeling is het rooster in alle richtingen evenveel vervormd en blijft kubisch. Wordt echter een geringe trekkracht in de x-richting van het kristal uitgeoefend, dan komt door de elastische uitrekking op de x-plaatsen iets meer ruimte ter beschikking voor de engbehuisde koolstof-

of stikstofatomen, daarentegen op de z- en y-plaatsen, als gevolg van de Poissoncontractie, iets minder ruimte.

Met „geringe trekkracht” wordt hier bedoeld een kracht veel kleiner dan die vereist zou zijn om plastisch vloeien in te leiden.

De holten zijn dan niet meer energetisch gelijkwaardig. Er zal een verschuiving van het inwendige evenwicht optreden waardoor de bezetting der x-plaatsen groter, die der z- en y-plaatsen kleiner wordt. Bij deze ordening neemt niet alleen de energie maar ook de entropie af en het evenwicht is op de bekende wijze bereikt als de vrije energie minimaal is.

De instelling van het evenwicht vereist een zekere tijd. Brengt men plotseling een constante trekspanning in de x-richting aan dan reageert het C- of N-houdende ijzer hierop onmiddellijk met een elastische verlenging welke echter als gevolg van de verplaatsing der opgeloste atomen nog geleidelijk groter wordt (zie fig. 2). Dit verschijnsel wordt *elastische nawerking* genoemd. Bij een periodieke belasting in de vorm van elastische trillingen heeft de voor de verplaatsingen vereiste tijd een achterblijven van de deformatie bij de spanning tengevolge. Dit faseverschil leidt tot de reeds genoemde energieverliezen (de inwendige wrijving). Men ziet dit onmiddellijk uit fig. 3 die het verband

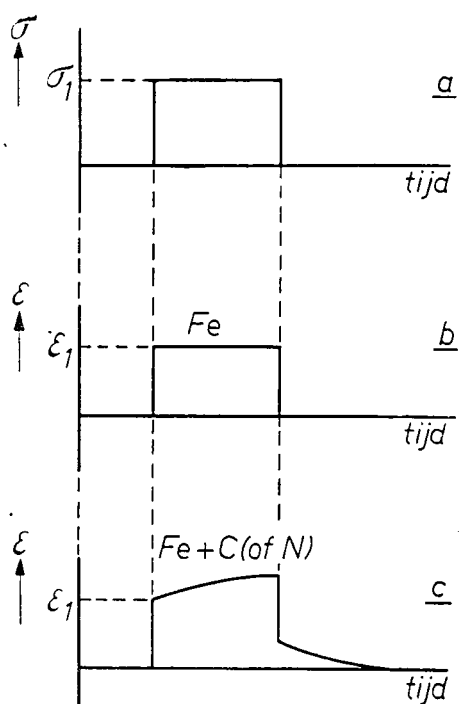


Fig. 2. (a) Men brengt op een bepaald tijdstip een constante trekspanning σ_1 (die veel kleiner dan de vloeigrens is) op een ijzerkristal aan in de richting van één der kubusassen. (b) Het metaal reageert hierop onmiddellijk met een bepaalde elastische verlenging ϵ_1 , welke in het geval van zuiver ijzer constant blijft. (c) Bevat het ijzer opgeloste koolstof of stikstof, dan wordt de plotselinge verlenging ϵ_1 gevolgd door een veel kleinere, geleidelijk naar een eindwaarde strevende verlenging (nawerking). Heft men op een later tijdstip de trekspanning plotseling op, dan verdwijnt de totale rek bij zuiver ijzer eveneens plotseling; bij C- of N-houdend ijzer treedt dezelfde plotselinge verkorting op, welke wordt gevolgd door het geleidelijk verdwijnen van de extra rek.

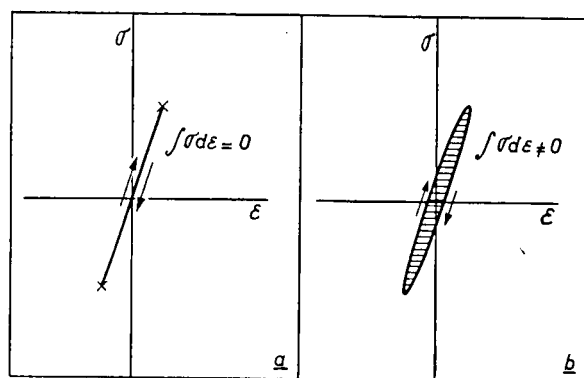


Fig. 3. (a) Bij de periodieke belasting (beneden de vloeigrens) van een lichaam zonder nawerking treedt geen dissipatie van trillingsenergie op. (b) Vertoont het lichaam daarentegen nawerking, dan gaat de deformatie steeds later door haar nulwaarde dan de spanning en er is dissipatie van energie, welke door het gearceerde oppervlak wordt gegeven.

tussen de spanning en de deformatie geeft voor een lichaam zonder en een lichaam met nawerking. Voor het laatste lichaam geeft het gearceerde oppervlak de per periode en per kubieke centimeter in het kristal gedissipeerde energie.

De energieverliezen zijn maximaal als de frequentie van de mechanische trilling ongeveer even groot is als de gemiddelde sprongfrequentie der opgeloste atomen. Is de trillingsfrequentie veel groter dan de sprongfrequentie dan is de demping gering omdat er geen tijd is voor merkbare verschuivingen van het diffusieevenwicht; is de trillingsfrequentie veel kleiner dan de sprongfrequentie dan is de demping eveneens gering aangezien het evenwicht steeds genoeg tijd heeft om de voortdurend veranderende spanning te volgen. Bij het bestuderen van deze verschijnselen varieert men ofwel de trillingsfrequentie ofwel de sprongfrequentie. Het laatste is experimenteel eenvoudiger en wordt bereikt door variatie van de temperatuur. Figuur 4

geeft de demping van ijzer, dat 0.027 gew. % stikstof in opgeloste toestand bevat, als functie van de temperatuur bij een constante trillingsfrequentie van ca. 1 trilling per sec.

De frequentie en de amplitude der trillingen zijn zodanig gekozen dat andere dempingsoorzaken dan de ene, die hier besproken is, praktisch geen rol spelen.

Een scherp maximum in de demping treedt op bij ca. 20° C. Een van de meest interessante punten van een dergelijk simpel experiment is wel, dat men uit een macroscopisch gemeten trillingsfrequentie onmiddellijk de sprongfrequentie van de opgeloste atomen bij de temperatuur van het dempingsmaximum vindt. Men meet op deze eenvoudige wijze in zeer korte tijd diffusiecoëfficiënten, die slechts 10^{-17} à 10^{-16} cm² per seconde bedragen²⁾. Zou men zulke kleine diffusiecoëfficiënten op de conventionele wijze via binnedringingsdiepten willen meten, dan zou een bepaling ongeveer een miljoen jaren vereisen.

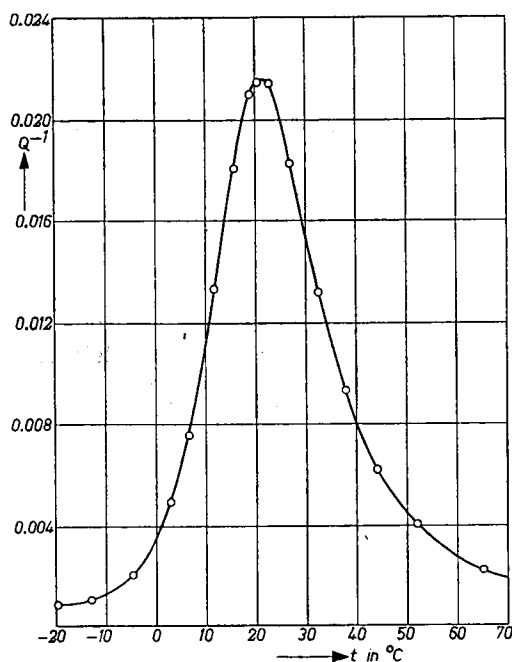


Fig. 4. Demping van de torsietrillingen van een polycristallijne ijzerdraad, bevattende 0.027 gew. % opgeloste stikstof, bij een trillingsfrequentie van 1 sec⁻¹. Verticaal is het logaritmisch decrement gedeeld door π uitgezet.

Meting der oplosbaarheden.

De besproken demping treedt slechts op als koolstof of stikstof in opgeloste toestand in het kubischruimtelijk gecentreerde ijzer aanwezig is. Bij dalende temperatuur neemt de oplosbaarheid snel af. Uit een bij hoge temperatuur (bijv. 500° C) verzadigde oplossing scheidt zich bij lagere temperatuur carbide of nitride af, dat dan als een tweede vaste fase in het ijzer aanwezig is. Deze tweede vaste fase veroorzaakt geen merkbare demping bij de genoemde trillingsfrequentie van 1 per seconde. Aangezien verder de hoogte van de dempingspiek direct evenredig is met de hoeveelheid opgeloste C resp. N³⁾, biedt de demping een fraaie methode om de oplosbaarheid van deze elementen als functie van de temperatuur te meten. Wil men bijv. de oplosbaarheid van C of N bij 300° C kennen, dan gaat men uit van een door afschrikken verkregen oververzadigde oplossing en verhit deze op de genoemde temperatuur, waarbij

precipitatie van carbide of nitride optreedt. De verhitting wordt op gezette tijden onderbroken om de hoogte van de dempingspiek te meten. Tijdens deze metingen treedt geen merkbare precipitatie op. Zodra de piekhoogte een constante eindwaarde heeft bereikt, kent men de gezochte oplosbaarheid, mits de evenredigheidsfactor tussen opgeloste hoeveelheid en piekhoogte bekend is. De evenredigheidsfactor wordt als volgt bepaald. Ijzerdraden die betrekkelijk veel (enkele honderdsten van een gewichtsprocent) C of N bevatten, worden afschrikken van een zodanige temperatuur dat alle C of N in oplossing is. Daarna wordt de hoogte van de dempingspiek gemeten en vervolgens het C- of N-gehalte analytisch bepaald. Nadat op deze wijze de evenredigheidsfactor gevonden is, kan men ook zeer geringe opgeloste hoeveelheden C resp. N bepalen die naast carbide, resp. nitride in het metaal aanwezig zijn. Langs chemische weg is dat onmogelijk.

Uit de metingen is gebleken dat de oplosbaarheden van C en N in α -ijzer veel kleiner zijn en dat zij bovendien veel sneller afnemen bij dalende temperatuur dan men vroeger dacht. De oplosbaarheid van koolstof in α -ijzer is volgens de dempingsmethode tot nu toe slechts gemeten voor het geval dat Fe₃C de tweede vaste fase is. Zoals bekend is, is dit meta-stabiële evenwicht veel belangrijker dan het stabiele evenwicht met grafiet als tweede fase, dat zich onder normale omstandigheden niet met merkbare snelheid instelt. De oplosbaarheid in evenwicht met Fe₃C wordt volgens de dempingsmetingen gegeven door de relatie⁴⁾

$$q(\text{Fe}_3\text{C}) = 2.55 e^{-9700/RT} \text{ gew \%} \quad (1)$$

Bijzonder interessant waren de metingen aan het systeem ijzer-stikstof. Dijkstra⁵⁾ vond dat de precipitatie van het nitride beneden ca. 300° C in twee stadia verloopt. Dit wordt door fig. 5 gedemonstreerd, die de maximale demping (piekhoogte) van een draad met 0.05 gew. % N als functie van de tijd van verwarmen op 200° C geeft (na voorafgaand afschrikken van 580° C). Zoals men ziet, komt de afnemende van de

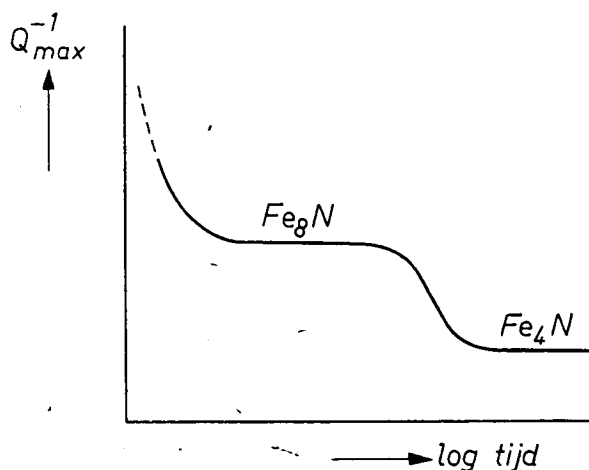


Fig. 5. Beneden 300° C verloopt de precipitatie van stikstof uit een oververzadigde oplossing in α -ijzer in twee stadia.

demping snel tot een schijnbaar einde, dat door het eerste horizontale gedeelte van de kromme gegeven wordt en blijkens microscopisch onderzoek met de precipitatie van een tot voor enkele jaren onbekend

nitride correspondeert. Na enige tijd treedt een verdere daling van de demping op. Deze leidt tot het tweede horizontale gedeelte van de kromme en bleek bij microscopisch onderzoek te corresponderen met de vorming van het stabielere, reeds bekende nitride Fe_4N .

Latere onderzoeken van Jack⁶⁾ hebben het zeer waarschijnlijk gemaakt dat het nieuwe ijzernitride identiek is met een bij de ontleding van stikstofmartensiet optredende intermediaire fase. Deze fase is tetragonaal ruimtelijk gecentreerd en kan als een soort stikstofmartensiet met geordende stikstofatomen beschouwd worden. Ze heeft ongeveer de samenstelling Fe_8N , maar treedt ook met veel geringere stikstofgehalten op. Het feit dat de ijzeratomen in Fe_8N volgens hetzelfde patroon gerangschikt zijn als in α -ijzer, maakt het begrijpelijk dat de vorming van een Fe_8N -kiem in een oververzadigde oplossing van N in α -ijzer, een veel geringere activeringsenergie vereist dan de vorming van een Fe_4N -kiem, waarin de ijzeratomen de vlakkegecentreerde rangschikking van γ -ijzer hebben. (γ -ijzer is de tussen 900° en 1400° C stabiele ijzerfase). Bij betrekkelijk lage temperatuur en voldoende grote oververzadiging vormen zich daarom eerst Fe_8N -kiemen. Pas na veel langere tijd verschijnen de stabielere Fe_4N -kiemen, die ten koste van het eerstgevormde precipitaat groeien. Boven 300° C is de thermische beweging der ijzeratomen zo groot dat de Fe_4N -kiemen zonder veel vertraging ontstaan. Krommen van het type van fig. 5 geven door de hoogten der horizontale gedeeltes direct de oplosbaarheden van stikstof in α -ijzer in evenwicht met Fe_8N en Fe_4N . Nauwkeurige metingen bij verschillende temperaturen gaven voor deze oplosbaarheden de waarden⁷⁾

$$q(Fe_8N) = 3.3 \cdot 10^2 e^{-9900/RT} \text{ gew } \% N \quad (2)$$

$$q(Fe_4N) = 12.3 e^{-8300/RT} \text{ gew } \% N \quad (3)$$

De onderzoeken hebben geleerd dat niet alleen het besproken evenwicht met Fe_8N als tweede fase een metastabiël evenwicht is, maar dat hetzelfde geldt voor het evenwicht met Fe_4N . In de stabiele evenwichtstoestand hebben beide nitriden zeer grote dissociatiedrukken bij de temperaturen der oplosbaarheidsmetingen. Terwijl echter de evenwichten tussen Fe_8N resp. Fe_4N en α -ijzer zich voldoende snel instellen om hun ligging te kunnen bepalen, verloopt de evenwichtinstelling tussen het metaal plus nitride en de gasfase met te verwaarlozen kleine snelheid. Ware dit anders dan zou men de evenwichten tussen de nitriden en het α -ijzer slecht onder stikstofdrücken kunnen meten corresponderend met de zeer hoge dissociatiedrukken der nitriden. De energiebarrière die de evenwichtinstelling tussen metaal en gasfase belet, is de activeringsenergie van de oppervlaktereactie waarbij ofwel N_2 wordt gevormd door recombinaatie van opgeloste N-atomen ofwel stikstof oplost na dissociatie van N_2 op het ijzeroppervlak.

Toch kan men ook het evenwicht met de gasfase meten door waterstof aan deze fase toe te voegen⁷⁾. Er bevindt zich dan geadsorbeerde atomaire waterstof op het oppervlak van het ijzer en de evenwichtinstelling komt tot stand via oppervlaktereacties met geringere activeringsenergieën dan de voor directe recombinaatie van N-atomen of directe dissociatie van N_2 -moleculen vereiste activeringsenergieën. In de bij aanwezigheid van waterstof optredende reacties spelen volgens sommige onderzoekers de geadsorbeerde radicalen NH en NH_2 een rol⁸⁾. Gebruik makende van deze katalytische werking van waterstof hebben wij voor temperaturen boven 700° C de oplosbaarheid van stikstof in α -ijzer in evenwicht met N_2 van 1 atm kunnen meten door 1 vol. % H_2 aan de stikstof toe te voegen. Gaande van 700° C tot 900° C blijkt deze oplosbaarheid van $2.4 \cdot 10^{-3}$ tot $4.5 \cdot 10^{-3}$ gew. % toe te nemen. Beschikte men niet over de besproken methode van dempingsmeting, dan zou het wel zeer moeilijk, zo niet onmogelijk zijn, dergelijke kleine oplosbaarheden te bepalen. De formule voor de oplosbaarheid van stikstof in α -ijzer in evenwicht met N_2 van 1 atm luidt⁷⁾:

$$q(N_2, 1 \text{ atm}) = 9.8 \cdot 10^{-2} e^{-7200/RT} \text{ gew } \% \quad (4)$$

Uit de formules (3) en (4) vinden we voor de dissociatiedrukken van Fe_4N de waarden

$$P_{N_2}(Fe_4N) = 1.6 \cdot 10^4 e^{-2200/RT} \text{ atm} \quad (5)$$

Uit geheel andere experimenten, uitgevoerd bij de bestudering van de katalytische activiteit van ijzer in de NH_3 -synthese, leidden Emmett, Hendricks en Brunauer⁹⁾ dissociatiedrukken af, die hiermee in bevredigende overeenstemming zijn.

Ik zou mijn voordracht willen besluiten met te wijzen op het grote belang dat dempingsmetingen de laatste jaren in de metaalkunde hebben gekregen en op het feit dat het pionierswerk op dit gebied door Snoek en anderen verricht is met een installatie zo eenvoudig als door een handige schooljongen kan worden gemaakt. Met een dergelijke simpele installatie gelukt niet alleen de meting van diffusiecoëfficiënten, oplosbaarheden, precipitatie-snelheden en oppervlaktereacties, maar ook de nauwkeurige analytische bepaling van zeer geringe hoeveelheden koolstof of stikstof in ijzer. In een verhandeling van een bekende chemicus ben ik kort geleden de verzuchting tegengekomen, dat hij met een zekere weemoed dacht aan de genoeglijke en rustige tijden van een Scheele (geboren 1742), waarin een enkele bekwame onderzoeker met zeer beperkte hulpmiddelen tot zeer belangrijke resultaten kon komen. Deze tijden zouden ver achter ons liggen. De helaas niet meer tot de levenden behorende onderzoeker Snoek heeft tijdens de afgelopen oorlog door zijn dempingsmetingen aan metalen draden laten zien, dat deze tijden toch niet geheel achter ons liggen.

Eindhoven, November 1954.

¹⁾ Snoek, J. L., Physica 8, 711 (1941); 9, 862 (1942); Chem. Weekblad 39, 454 (1942).

²⁾ Fast, J. D. en Verriyp, M. B., J. Iron Steel Inst. 176, 24 (1954).

³⁾ Polder, D., Philips Research Rept. 1, 5 (1945); Dijkstra, L. J., Philips Research Rept. 2, 357 (1947).

⁴⁾ Wert, C. A., J. Metals, Trans. AIME 188, 1242 (1950).

⁵⁾ Dijkstra, L. J., J. Metals, Trans. AIME 185, 252 (1949).

⁶⁾ Jack, K. H., Proc. Roy. Soc. A 208, 216 (1951).

⁷⁾ Fast, J. D. en Verriyp, M. B., J. Iron Steel Inst., in druk.

⁸⁾ Engelhardt, G. en Wagner, C., Z. physik. Chem. B 18, 369 (1932).

⁹⁾ Emmett, P. H., Hendricks, S. B. en Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc. 52, 1456 (1930).

Phasenonderzoek door Diffractie

door C. H. MacGillavry

541.12.01

Het diffractieonderzoek met behulp van röntgen-, electronen- of neutronenstralen speelt, vaak gecombineerd met thermische en micrografische methodes, een belangrijke rol bij het bepalen van fasendiagrammen. Tevens verschaft de röntgenmethode belangrijke gegevens over de structuur der verschillende fasen en over eventuele orde-op-afstand en locale orde in mengkristallen. Daarbij wordt ook inzicht verkregen in de processen die bij overgangen tussen fasen plaatsvinden.

1. Inleiding.

De grote verdienste van *Bakhuis Roozeboom* voor chemie en physica is, dat hij de abstracte taal van *Gibbs*, en tot op zekere hoogte van *van der Waals* en *Korteweg*, heeft vertolkt in de spreektaal van het dagelijkse leven van de chemicus. Uit de vrije energieoppervlakken leerde hij de fasendiagrammen afleiden, waaruit existentie en co-existentie der fasen direct zijn af te leiden, ook door hen die geen diepgaande kennis der thermodynamica bezitten. Zo is naast de thermodynamica de fasenleer ontstaan, een bij uitstek praktisch vak, welks betekenis door andere sprekers in dit symposium uitvoerig is toegelicht.

Vraagt men zich af, welke bijdragen de röntgen-diffractie tot de fasenleer heeft geleverd, dan zie ik vier hoofdrichtingen van onderzoek:

A. Hulp bij het vaststellen van fasendiagrammen, de meest directe uitbreiding van *Bakhuis Roozeboom's* werk. Elke fase geeft een karakteristiek buigingsbeeld, en kan dus hieraan herkend worden.

B. Specifieke informatie uit buigingsdiagrammen. Correlatie van verschillende systemen door signaleren van isomorfe fasen in die systemen. Studies over condities van stabiliteit der fasen, in afhankelijkheid van samenstelling en structuur. Na volledige structuur-bepaling, zo mogelijk, verklaring van de typische eigenschappen der fasen.

C. Studies over processen, die bij overgangen tussen fasen plaatsvinden.

D. Afwijkingen van homogeniteit. Volgens thermodynamische definitie is een fase een homogeen lichaam. Het blijkt dat werkelijk homogene vaste fasen niet of nauwelijks bestaan, en dat de afwijkingen der homogeniteit vooral op de mechanische eigenschappen der kristallen een enorme invloed hebben.

2. Vaststellen van fasendiagrammen. ¹⁾

Voorzover het de vaste fasen betreft is de röntgenografische methode, naast de klassieke technieken als thermisch en micrografisch onderzoek, bij het bepalen van fasendiagrammen geheel ingeburgerd. Om zich hiervan te overtuigen heeft men slechts een willekeurig recent nummer van bijv. *Acta Metallurgica*, *J. Inst. of Metals*, of *J. Am. Ceram. Soc.* door te bladeren. Voor röntgenografisch onderzoek is slechts weinig materiaal nodig; hygrosopische of sterk oxyderende verbindingen kunnen in dunwandige capillairen ingesmolten onderzocht worden. Uiteraard heeft de methode haar belangrijkste toepassing gevonden daar waar andere methodes falen, bijv. bij overgangen, die aan thermische differentiaalanalyse ontsnappen. Of: wanneer de kristallieten zo klein zijn, dat microscopisch onderzoek faalt. Meestal echter worden de drie methodes naast elkaar gebruikt, ter aanvulling en bevestiging der resultaten.

Fig. 1 illustreert de methodiek ²⁾. Eerst bepaalt men de typische diffractiepatronen van de afzonderlijke fasen, die in het systeem voorkomen (bij kamertemperatuur: α , β , γ , ϵ , η). Eénphasengebieden: Mengkristalvorming verraaft zich door verschuiving der

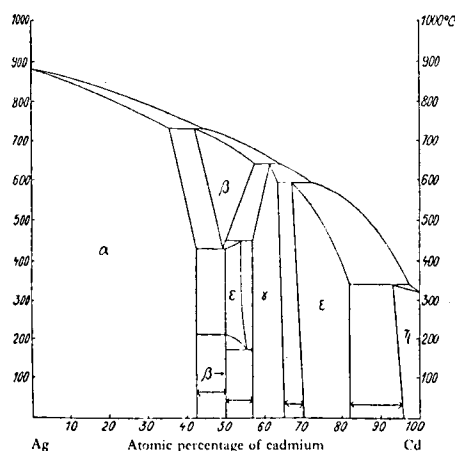


Fig. 1. a. Fasendiagram van het systeem Ag—Cd, met

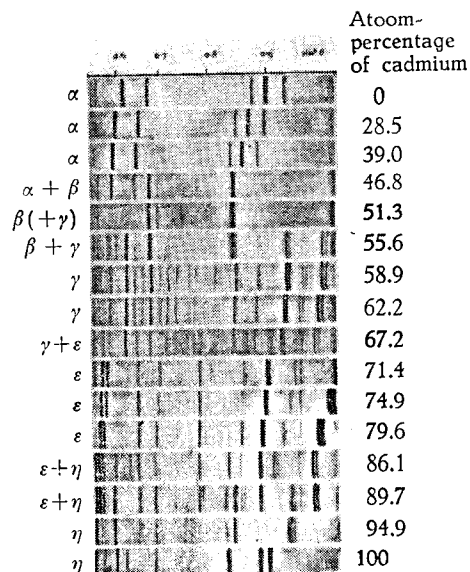


Fig. 1. b. Röntgenogrammen bij toenemend Cd-gehalte

diffractielijnen: „vreemde” atomen vervangen op willekeurige wijze atomen der oorspronkelijke structuur (z.g. substitutie-mengkristal); indien vervangend en vervangen atoom verschillend volume innemen, zet het rooster bij deze substitutie uit, resp. krimpt in. Verandering van de roosterafstanden heeft volgens de wet van *Bragg*, $2d \sin \theta = n\lambda$, verandering der afbuigingshoeken 2θ tengevolge. Het type van het diagram blijft behouden, met name de intensiteits-verhouding der lijnen.

Tweefasengebieden. Beweegt de samenstelling zich in een tweefasengebied, dan blijft bij constante temperatuur volgens de fasenleer de samenstelling der beide fasen constant, terwijl de verhouding hunner massa's door de hefboomrelatie gegeven wordt. Uit de diagrammen bij 86.1 en 89.7% Cd leest men dit af: de lijnen van zowel ϵ - en η -phase zijn hier tegelijk aanwezig; bij verandering der samenstelling verschuiven de lijnen niet (beide fasen in samenstelling ongewijzigd), doch de lijnen der η -phase zijn in het diagram met 89.7% Cd sterker dan in het diagram met 86.1%; de lijnen der ϵ -phase worden relatief zwakker met toenemend Cd-gehalte.

Grenzen van een tweefasengebied. Men zou deze kunnen bepalen door na te gaan, bij welke samenstelling de lijnen der ene, resp. andere phase juist verdwijnen. Deze methode blijkt echter weinig nauwkeurig, daar het buigingsbeeld van kleine bijmengsels wegens de geringe intensiteit vaak aan de waarneming ontsnapt. Veel nauwkeuriger resultaten verkrijgt men, als men gebruik maakt van de reeds genoemde eigenschap, dat de samenstelling, en daarmee de roosterconstanten, van een phase niet verandert in een tweefasengebied, en wel in een éénfasengebied. Nu zijn speciaal de netvlaksafstanden bij grote afbuigingshoek zeer nauwkeurig te meten: aan een kleine verandering van d beantwoordt hier een betrekkelijk grote verandering van θ , zoals men uit de wet van Bragg gemakkelijk afleidt. Men zet nu d (of θ) uit tegen de samenstelling (zie fig. 2) en bepaalt de

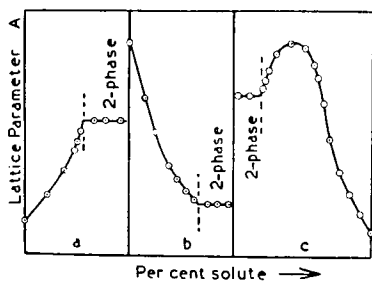


Fig. 2. Verandering van roosterparameters aan de grens van een éénphase- en tweefase-gebied. (A. Taylor, X-ray Metallography, London, 1945).

grens van het tweefasengebied als snijpunt van kromme en - horizontale - rechte.

Variatie van temperatuur. De preparaten worden bij de gewenste temperatuur in evenwicht gebracht, en de diagrammen of bij deze temperatuur vervaardigd, of, als het evenwicht zich laat invriezen, schrikt men de preparaten tot kamertemperatuur af en maakt dan de diagrammen.

Fig. 3 geeft een klassiek voorbeeld van röntgenografische bepaling van een ternair systeem³⁾. Een micrografisch onderzoek had de grenzen van α - en β -fasen al ongeveer vastgelegd. Het röntgenonderzoek stelde vast dat zowel in de vlak gecentreerde kubische α -phase als in de ruimtelijk gecentreerde β -phase z.g. superstructuren voorkomen (zie onder C, § 4), waarbij de roosterplaatsen niet meer alle gelijkwaardig zijn, doch sommige bij voorkeur door een soort atomen, andere door een ander soort bezet worden. Merk verder op:

1. de economie in het aantal onderzochte mengsels. Door gebruik te maken van de resultaten van het

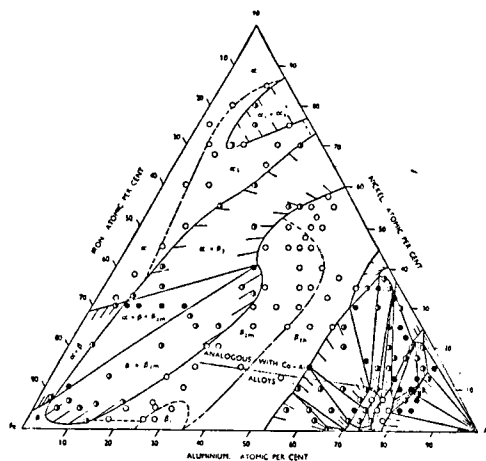


Fig. 3. Isotherme doorsnee van het systeem Fe—Ni—Al. Samenstellingen die één homogene phase geven zijn met o aangeduid, samenstellingen uit een tweefasengebied met uit drie fasen bestaande met •. (A. Taylor, X-Ray Metallography, London 1945).

micrografisch onderzoek kon dit aantal sterk beperkt worden.

2. Daar hier de roosterconstanten zowel in één- als in tweefasengebieden veranderen met de samenstelling, kan het verloop van de nodenlijnen uit de ligging der diffractielijnen bepaald worden.

3. Van speciaal praktisch belang wegens hun magnetische eigenschappen waren samenstellingen in de buurt van Fe_2NiAl . In de evenwichtstoestand coëxisteert hier een β -phase, zeer rijk aan ijzer, met een geordende, meer Ni en Al bevattende β -phase.

Hoge coercitiefkracht bezitten de legeringen, waarbij deze evenwichtstoestand niet bereikt is, maar waar, in het rooster der geordende β -phase, hier en daar al enige concentratie van ijzeratomen heeft plaats gevonden, zonder dat de ijzer-rijke phase zich al afscheidt.

In fig. 4 ziet men een typisch voorbeeld uit de

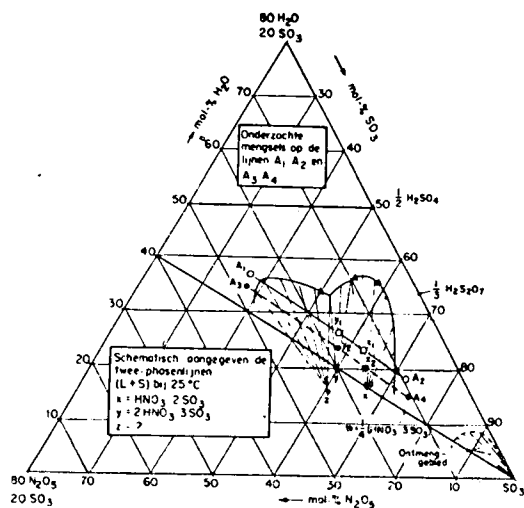


Fig. 4. Verbindingen en oplosbaarheden in het systeem $SO_3-N_2O_5-H_2O$. (Dissertatie L. Revallier, Delft).

anorganische chemie. Het systeem $SO_3-N_2O_5-H_2O$ is nog lang niet volledig onderzocht; het aantal binaire en tertiaire fasen schijnt legio te zijn. Doordat de mengsels moeilijk hanteerbaar zijn en de vloeistof-fasen zeer visceus, is het vaak niet eenvoudig een

zuivere kristallijne fase in handen te krijgen. Vandaar waarschijnlijk, dat verschillende onderzoekers het over de samenstelling der fasen soms niet eens zijn. In enige gevallen is het gelukt de kristalstructuur volledig op te lossen, waarmee dan uiteraard ook de chemische samenstelling vastgelegd is.

Dit brengt ons op ons in de inleiding genoemde punt B.

3. Specifieke informatie.

De röntgenmethode toont niet alleen, uit hoeveel phase een bepaalde samenstelling bestaat, zij geeft ook informatie over de rangschikking der atomen in deze fasen. Ten eerste vergelijkend: Analoge structuren geven analoge röntgenogrammen, zodat *isomorfie*, ook bij microkristallijne preparaten, direct blijkt. Vooral in het gebied der anorganische verbindingen maakt de natuur van sommige stapelmogelijkheden veelvuldig gebruik, soms bij chemisch zeer verschillende verbindingen. Door systematisch onderzoek heeft men enig inzicht gekregen in de omstandigheden die voor de vorming van een bepaald kristalstructuurtype gunstig zijn⁴⁾. Bij heteropolaire verbindingen is dit in de eerste plaats de straalverhouding der als bollen te beschouwen ionen, terwijl de waardigheid der ionen dikwijls een secundaire rol speelt. Vgl. de isomorfie der spinellen Al_2MgO_4 en Mg_2SnO_4 ; in het NaCl type kristalliseren, behalve hydriden, alkalihalogeniden, ook oxyden van alkalische aarden en voorts zulke „gemengde” verbindingen als $NaBiS_2$ en $LiFeO_2$.

Voor structuren met homopolaire binding is daar-

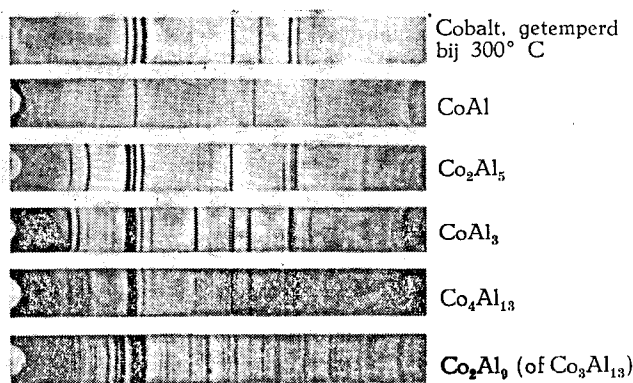
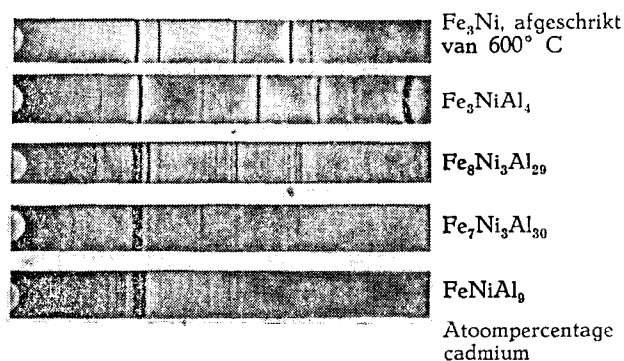


Fig. 5. Diagrammen a), uit het binaire systeem Co—Al,



b) uit het ternaire systeem Fe—Ni—Al, en wel van samenstellingen langs de stippellijn in fig. 3. Merk op dat: diagram 2a = diagram 2b; 3a = 3b; 5a = 4b; 6a = 5b. (A. Taylor, l.c. fig. 2).

entegen aantal en richting der valenties de factor die in eerste instantie het kristaltype bepaalt.

Een zeer grote rol speelt isomorfie bij *intermetallische systemen*; dezelfde rij van fasen als in fig. 1 wordt in een groot aantal binaire systemen van een éénwaardig en een meerwaardig metaal gevonden, wier atomen niet te veel in grootte verschillen. Ook in ternaire systemen treft men veel overeenkomstige fasen dikwijls aan. Fig. 5 toont diagrammen van fasen uit het ternaire systeem Fe—Al—Ni; met ter vergelijking röntgenogrammen van Co—Al-legeringen.

Overeenkomstige fasen in verschillende systemen blijken hier vaak onderling de meest afwijkende stoichiometrische samenstellingen te hebben (Tabel

Tabel I.
Enige Hume-Rothery-fasen.

Electronen/atomen	1.50	el./at. 1.615	el./at. 1.85
Lichaamsgec. kubisch	„β-mangaan”	γ-messing	Dicht gepakt hexagonaal
CuZn Cu ₃ Al Cu ₅ Sn CoAl *) FeAl *)	Ag ₃ Al Au ₃ Al Cu ₅ Si CoZn ₃ *)	Cu ₅ Zn ₈ Cu ₉ Al ₄ Cu ₃₁ Si ₈ Fe ₅ Zn ₂₁ *) Na ₃₁ Pb ₈	CuZn ₃ Cu ₃ Sn Ag ₅ Al ₃

*) In deze fasen tellen de overgangselementen alsof zij geen valentie-electronen afstaan, zie⁵⁾ en⁶⁾.

1) 5). Het is *Hume-Rothery's* grote vondst geweest, dat het bij deze structuurtypen in de eerste plaats om het aantal valentie-electronen in de elementaircel gaat. Hieruit volgt een bepaalde verhouding tussen aantal valentie-electronen en atomen (voor nader uiteen-

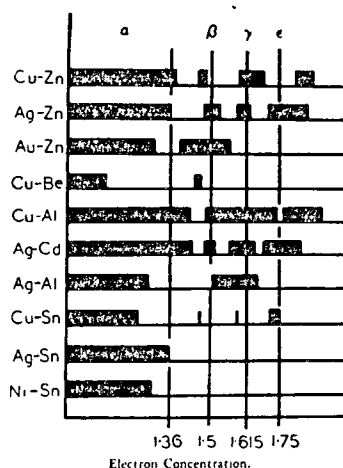


Fig. 6. Grenzen van éénphasengebieden in verschillende binaire systemen, uitgedrukt in aantal valentie-electronen per atoom (A. Taylor, l.c. fig. 2).

zetting zij naar een voortreffelijk artikel van *Bijvoet*⁶⁾ verwezen). Veelal vindt men de genoemde fasen dan ook in een smal existentiegebied dicht bij de uit *Hume-Rothery's* regels volgende samenstelling. Echter zijn er duidelijke afwijkingen, zie fig. 6. Met behulp van vrije energiekrommen (fig. 7), die immers aan de fasendiagrammen ten grondslag liggen, wordt duidelijk hoe een dergelijke afwijking valt te rijmen met de eis, dat een phase haar maximum stabiliteit (minimum vrije energie) bij de door *Hume-Rothery* gegeven verhouding electronen/atomen heeft.

Polymorfie. Het is bekend dat overgangen tussen modificaties van een element of chemische verbinding soms zeer gemakkelijk, vaak echter uiterst traag ver-

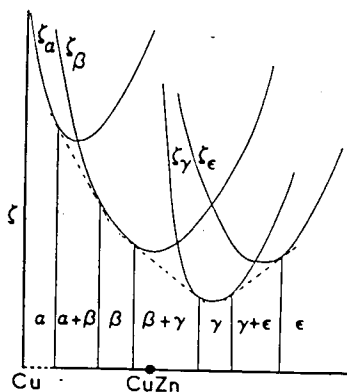


Fig. 7. Mogelijke ligging van de vrije-energiekrommen der fasen in het systeem Cu—Zn, in overeenstemming met de grenzen der éénfasengebieden van fig. 6. (A. Taylor, l.c. fig. 2).

lopen. In een aantal gevallen, vooral door *Bakhuis Roozeboom's* opvolger *Smits* onderzocht, vertoont het systeem dan een pseudobinaire, of zelfs nog ingewikkelder gedrag. Door röntgen- en ramanonderzoek is gebleken, dat de materie hier inderdaad in verschillende molecuulsoorten, meest van verschillende polymerisatiegraad, voorkomt. In het klassieke voorbeeld van zwavel vond men S_2 -moleculen in de damp, ringvormige S_8 -moleculen in de rhombische modificatie, terwijl de z.g. plastische zwavel uit hoogpolymere ketens S_n zou bestaan. Het gedrag van de verschillende vormen van fosforpentoxide in verband met hun kristalstructuur is indertijd in dit tijdschrift uitvoerig besproken⁷⁾. Ons laatste resultaat op dit gebied betreft de polymorfie van zwaveltrioxide; tabel II geeft een overzicht van eigenschappen en

Tabel II.
Verschijningsvormen van zwaveltrioxide.

Phase	Uiterlijk	Molecule - type
Damp		SO_3 (fig. 8a)
Vloeistof		$3 SO_3$ S_3O_9
γ -phase	„ijsachtig”	S_3O_9 (fig. 8b)
β -phase	„asbestachtig”	ketens $(SO_3)_n$ (fig. 8c)
α -phase	vezelig	in wezen zelfde als in β , doch met kristalfouten: ketens waarschijnlijk hier en daar afgebroken en door dwarsverbindingen vervult.

structuur der verschillende fasen, fig. 8 illustreert de molecule-typen die in deze fasen voorkomen.

In vele andere gevallen echter gaat een polymorfe overgang in het geheel niet met een verandering in „bouwsteen” gepaard. Dikwijls berust de polymorfie op verschil in stapeling van in alle vormen voorkomende, identieke lagen, bijv. de verschillende modificaties van kaolien (kaoliniet, nacriet, dickiet), ZnS, Co, e.a.

4. Bestudering van Fasenovergangen.

In aansluiting aan de voordracht van Prof. J. de Boer zal hier iets worden meegedeeld over de resultaten van diffractie-onderzoek bij de z.g. orde-waerovergangen.

Zeer in de belangstelling staan de *ferro-electrische* kristallen, waarin beneden een zekere temperatuur een spontane elektrische polarisatie optreedt. Van de

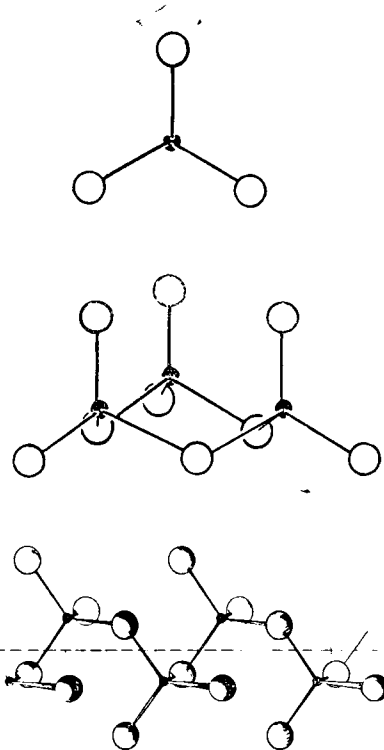


Fig. 8. Moleculenvormen van zwaveltrioxide. a. mono-meer, b. trimeer, c. hoogpolymeer.

kristallen die dit verschijnsel vertonen, is kaliumdihydrofosfaat het uitvoerigst bestudeerd; de structuur is vrij eenvoudig en de atomen zijn alle betrekkelijk licht, zodat niet het buigingseffect van één (vgl. Ba in $BaTiO_3$!) dat der anderen te sterk overheerst. Men ziet de structuur in fig. 9, geprojecteerd langs de as

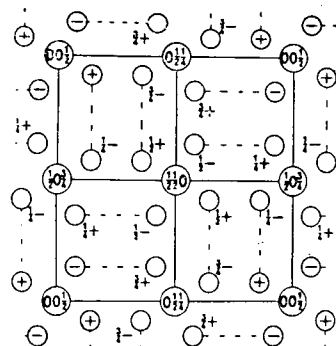


Fig. 9. Schematische voorstelling der structuur van KH_2PO_4 , gezien in projectie langs de tetragonale as, d.i. de as van elektrische polarisatie. Kleine cirkels: O, grote cirkels: K. De symbolen bij de posities der O-atomen geven de coördinaten langs de projectie-as van deze atomen aan; de coördinaten der K-atomen langs de drie assen zijn aangegeven. Onder elk K-atoom, in het midden van de zuurstof-tetraëder, denke men zich een P-atoom. Waterstof bevindt zich op de stippellijnen. De z-parameter der zuurstofatomen bedraagt ongeveer $1/8$, zodat de stippellijnen bijna parallel aan het projectievlak lopen.

van elektrische polarisatie. De waterstofatomen, welke positie door röntgendiffractie moeilijk is aan te tonen, zouden zich bevinden telkens tussen twee zuurstofatomen behorend tot naburige fosfaatgroepen, op de stippellijnen der figuur. Volgens een theorie van Slater⁸⁾ zouden de waterstofatomen boven het ferro-electrische Curie-punt niet geordend liggen, zó dat de

$\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$ -groepen zonder regelmaat zes verschillende standen innemen: een PO_4 -tetraëder heeft 6 ribben; de H-atomen kunnen willekeurig de eindpunten van één dezer ribben bezetten. Beneden de overgang zouden volgens Slater de H-atomen een regelmatig patroon vormen, zodat bij alle tetraëders bijv. de bovenste hoekpunten, langs de c-as gezien door OH bezet zijn, de onderste door O. Nader röntgenonderzoek leerde: 1) dat de H-atomen boven het Curie-punt inderdaad ongeordend liggen, 2) dat de polarisatie verkregen door ordening der H-atomen alléén slechts gering kan zijn, daar de stippellijnen, waarlangs de H.'s verschuiven, bijna loodrecht op de polaire as staan, 3) dat echter beneden het Curie-punt ook de P en K atomen verschuiven, en wel in de richting van de polaire as, zodat veeleer deze verschuivingen voor het elektrisch moment verantwoordelijk gesteld moeten worden. Diffractie-onderzoek met neutronen gaf geheel overeenkomstige resultaten, bovendien kon hier de plaats der waterstofatomen zowel boven als beneden het Curie-punt nauwkeurig worden vastgelegd, daar waterstof de neutronen relatief veel sterker verstrooit dan röntgenstralen.

Over orde-waer-overgangen bij metalen zijn zeer veel röntgenonderzoekingen verricht. Daar hier bij de ordening atomen van ongeveer gelijke grootte in een dichte pakking van plaats moeten verwisselen, is het proces veel trager dan bij KH_2PO_4 waar de diffusie practisch geen rol behoeft te spelen. De overgangstemperaturen liggen hier dan ook bij enige honderden graden Celsius, het Curie-punt van KH_2PO_4 bij 122°K . De instelling van het evenwicht is traag, zodat het zich laat invriezen.

In een kubisch gecentreerde structuur (fig. 10a) van samenstelling AB bij voorbeeld, zijn boven het λ -punt alle roosterplaatsen gemiddeld met gelijke kans door A- of B-atomen bezet (fig. 10b); beneden deze temperatuur bezetten A-atomen bij voorkeur zegge de

hoekpunten, B bij voorkeur de middelpunten van de cellen. Dit verraadt zich in het optreden van nieuwe lijnen (fig. 10d en e): de kortste translatie is niet meer $= \frac{1}{2} a \sqrt{3}$, doch a, de ribbe van de elementaire cel; vergroting van de primitieve translaties geeft kleiner hoekafstand tussen de buigingsmaxima. (Anders gezegd: de structuur gaat van de ruimtelijk gecentreerde over in een structuur van het CsCl-type, waarin hoekpunt en middelpunt niet meer gelijkwaardig bezet zijn.) De intensiteit der nieuwe lijnen, z.g. superstructuurlijnen, blijkt bij berekening evenredig te zijn met het kwadraat van de orde-parameter S, die een maat is voor het verschil in gemiddelde bezetting van hoekpunten en centra der elementaire kubussen.

De statistische theorie, ontwikkeld in analogie met die over het ferromagnetisme, doet verwachten dat ook boven het λ -punt nog een zekere regelmaat in de rangschikking bestaat, in zoverre dat de naaste omgeving van een atoom nog enigszins gelijk op die in het geordende kristal. Hoe, bij aanwezigheid van (gedeeltelijke) locale orde, de orde-parameter S, de z.g. orde op lange afstand, toch $= 0$ kan zijn, toont fig. 11 aan een twee-dimensionaal quadratisch model.

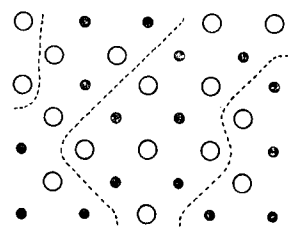


Fig. 11. Atomen A en B op een gecentreerd quadratisch rooster omringen zich bij voorkeur met ongelijksoortige naaste burenen. Géén orde op afstand, d.w.z. hoekpunten en centra door zelfde verhouding van A- en B-atomen bezet. „Bezettingfouten” langs de stippellijnen.

De theorie der röntgenverstrooiing leert nu, dat een rangschikking als in fig. 11 behalve scherpe kristalreflecties een diffuse verstrooiing zal geven, die maxima vertoont daar, waar beneden het λ -punt de superstructuurlijnen verschijnen (fig. 12b). Evenals de locale orde de ordening door het gehele kristal als het ware voorbereidt, zo trekken bij ordening over grotere afstand deze interferentiemaxima zich meer en meer tot de superstructuurlijnen samen, om bij het λ -punt abrupt even scherp te worden als de reeds aanwezige kristalreflecties. Door analyse van deze diffuse ondergrond boven het λ -punt is het mogelijk de locale orde te beschrijven door parameters P_u , die de kans aangeven dat twee roosterplaatsen op afstand u onderling bezet zijn op een wijze die met de geordende toestand overeen zou komen.

Bijv. in fig. 11 telt men uit, dat de kans, dat plaatsen op afstand van een halve diagonaal door ongelijksoortige atomen bezet zijn, $= 17/24$ is. Plaatsen van op één na naaste burenen, op afstand van één vierkantsribbe „behoren” gelijk bezet te zijn; men kan natellen, dat dit slechts voor 26 der 48 getekende paren het geval is; de P -waarde voor deze afstand is dus slechts iets meer dan $\frac{1}{2}$, d.i. de waarde voor volkomen wanorde.

Hoe kleiner de gebieden van volmaakte orde, in fig. 11 door stippellijnen aangegeven, zijn, hoe diffuser de ondergrond. Bij nadere analyse bleek dat ook locale deformaties van het rooster, veroorzaakt door het verschil in grootte van de atomen A en B, voor het ordeningsproces van groot belang zijn, dit

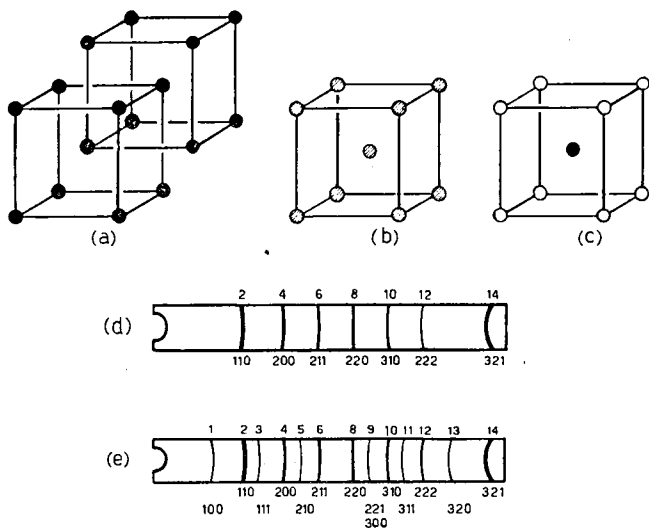


Fig. 10. a. Een kubisch ruimtelijk gecentreerd rooster kan beschouwd worden als twee enkelvoudige kubische roosters, over een halve lichaamsdiagonaal van de kubus t.o.v. elkaar verschoven. b. Ongeordend mengkristal: hoekpunten en middelpunten van de elementaire kubussen gemiddeld met zelfde frequentie door A- resp. B-atomen bezet. c. Geordende phase: A bezet bij voorkeur de plaatsen van het ene kubische rooster, B bij voorkeur de plaatsen van het andere. d. Poederdiagram van het ongeordende mengkristal. e. Poederdiagram van het geordende mengkristal (d en e schematisch). (Naar A. J. Bradley, W. L. Bragg en C. Sykes, J. Iron & Steel Inst. 1940).

in tegenstelling tot de „ferromagnetische” theorie. Deze roosterdeformaties verraden zich eveneens door diffuse verstrooiing; het is mogelijk uit de diffuse ondergrond inlichtingen over beide factoren afzonderlijk af te leiden⁹⁾.

Vorbereiding tot phasentransformaties. Men zou a priori verwachten dat de atomen in systemen waar ordening optreedt, de neiging hebben zich met ongelijksoortige burens te omringen, terwijl zich in systemen die bij lagere temperatuur een ontmenggebied in de mengkristalreeks hebben, eerder soort bij soort zouden klonteren. De theorie der röntgenverstrooiing voorspelt in het laatste geval een concentratie van diffuse verstrooiing om de reflecties van de ongeordende structuur, terwijl, zoals wij boven zagen, in het eerste geval concentratie van diffuse verstrooiing optreedt tussen de reflecties van de ongeordende structuur, nl. daar waar bij ordening de superstructuurlijnen verschijnen. Beide types van diffuse verstrooiing, dus van locale orde, zijn inderdaad aangetroffen, zie fig. 12.

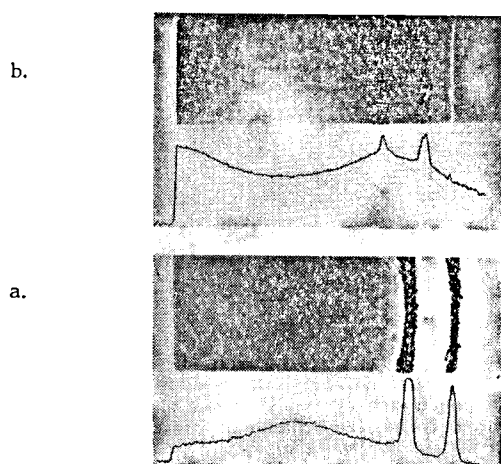


Fig. 12. Diagrammen met fotometerkrommen van mengkristallen zonder orde-op-afstand. a. Diffuse maxima om de roosterreflecties verraden locale concentraties van atomen van één soort. b. Diffuse maxima tussen de roosterreflecties van het ongeordende mengkristal duiden op voorkeur voor omringing door ongelijksoortige atomen (*P. A. Flinn, B. L. Averbach en M. Cohen, Acta Metallurgica 1, 664 (1953)*).

Nader onderzoek leert echter dat de voorbereiding tot de twee soorten phasenovergang, ordening of ontmenging, niet zo eenvoudig beschreven kan worden als in bovenstaande alinea. Ten eerste heeft in de geordende toestand van de legering CuPt elk atoom evenveel gelijke als ongelijke naaste burens, zodat „voorkeur voor ongelijke burens” hier niet voor de ordening verantwoordelijk kan zijn. Ten tweede blijkt uit de ondergrond-analyse van Ni_3Au_2 , een legering die zich bij afkoeling ontmengt, dat boven het kritische ontmengpunt het aantal ongelijke naaste burens groter is dan het aantal gelijke, in tegenstelling tot hetgeen men zou verwachten, en tot wat bijv. in het geval Al—Zn van fig. 12a ook is waargenomen. Volgens *Warren c.s.* zal men dan ook met het verschil in grootte der atomen, en de daardoor veroorzaakte inwendige spanningen in de structuur van mengkristallen, rekening moeten houden bij de verklaring van al deze verschijnselen.

Naharding bij legeringen hangt direct met de processen samen die zich in een metastabiël mengkristal afspelen als voorbereiding voor de ontmenging. Na afschrikken van het mengkristal tot beneden zijn ontmengpunt is een zekere tijd nodig om de gewenste naharding te verkrijgen. Wordt deze behandeling

zolang voortgezet tot de phase zich ontmengt, dan neemt de hardheid weer aanzienlijk af. Röntgenografisch heeft men kunnen aantonen welke processen zich tijdens de naharding afspelen.

Fig. 13 laat de röntgenogrammen zien van verschil-

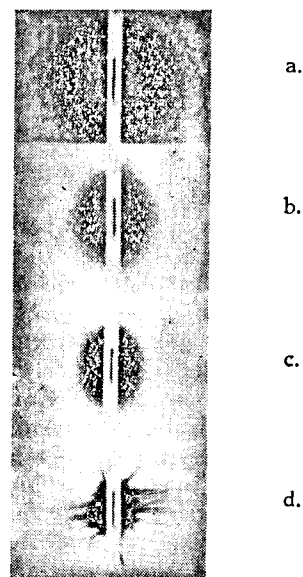


Fig. 13. Verstrooiing om het primaire maximum van polycrystallijn AlAg. a. afgeschrikt van 520° C. b. idem, 25 minuten getemperd bij 205° C. c. idem, 65 minuten getemperd bij 140° C (*C. B. Walker en A. Guinier, Acta Metallurgica 1, 568 (1953)*).

lende stadia bij Al—Ag. Uit de diffuse verstrooiing om het primaire maximum in fig. 13a blijkt een samenscholen der Ag-atomen in bolvormige gebiedjes, als bij fig. 12 beschreven. Fig. 13b en c: het diffuse maximum trekt zich samen, de zilverrijke gebiedjes worden groter. Het laatste diagram toont scherp begrensde strepen; i.p.v. in de oorspronkelijke equidimensionale gebiedjes, concentreert het zilver zich in hoofdzaak in octaëdervlakken van het oorspronkelijk homogene mengkristal. Deze lagen vertonen vrij grote laterale uitgebreidheid; de zilverrijke platen zijn echter maar weinig netvlakken dik. Het rooster loopt nog door, afscheiding der platen als afzonderlijke kristalletjes met eigen roosterconstante heeft nog niet plaats gehad, waardoor sterke locale spanningen ontstaan, die men voor de hardheid verantwoordelijk stelt. Ten slotte verschijnt de zilverrijke phase als afzonderlijke, plaatvormige kristalletjes, die in de microscoop waargenomen kunnen worden (*Widmanstätten-figures*).

5. Bestaan er werkelijk homogene fasen?

In 4. vonden wij hoe volgens röntgenresultaten in mengkristallen fluctuaties van samenstelling en/of orderingsgraad voorkomen; in het geval van de naharding bleek, dat deze fluctuaties een enorme invloed op de materiaalconstanten, i.c. de hardheid, kunnen hebben. In 2. werd de variatie in coërcitiefkracht van Fe—Ni—Al-legeringen aan een analoge oorzaak toegeschreven. Ook bij vele zuivere stoffen is gevonden dat fysische eigenschappen als hardheid, elektrisch geleidingsvermogen, van de voorgeschiedenis van het preparaat afhangen, zodat fluctuaties in de samenstelling niet de enige oorzaak van dergelijke verschijnselen

behoeven te zijn. Deze afhankelijkheid van de voor- geschiedenis lijkt in strijd met thermodynamische be- schouwingen, waaruit een volkomen bepaaldheid der eigenschappen door toestandsparameters p , T , en samenstelling volgt. Men bedenke echter dat bij deze beschouwingen de homogeniteit der fasen voorop- gesteld wordt. Nu bleek reeds in het begin der rönt- genanalyse, dat ook een schijnbaar volmaakt kristal uit vele ideale gebiedjes bestaat, met afmetingen van de orde van grootte van 10^{-5} cm, welke gebiedjes met kleine hoekfouten aan elkaar grenzen („mozaïek- kristal”). Er zijn slechts enkele kristalsoorten ge- vonden, o.a. diamant, waarvan sommige individuen de ideale toestand vrij goed benaderen. Röntgenogra- fisch onderscheidt zich een mozaïek-kristal van een ideaal kristal doordat de röntgenreflecties minde- scherp zijn en een grotere totale intensiteit hebben.

Dat een minder ideaal kristal sterker afbuiging geeft dan een ideaal, lijkt vreemd. Voor de verklaring, waarop hier niet kan worden ingegaan, moet naar de handboeken over röntgen- verstrooiing verwezen worden, bijv. *R. W. James, X-Ray Optics*.

Door gebruik te maken van zeer fijn gefocussieerde röntgenbundels gelukt het, de reflecties der afzonder- lijke „mozaïekblokjes” waar te nemen, en zo hun hoekfouten direct te meten. Meer en meer wint het inzicht veld, dat deze mozaïekblokjes niet los van elkaar gestapeld zijn, maar dat zij verbonden zijn door een soort niemandsland, waarin het kristalrooster, zij het met fouten („dislocaties”) min of meer doorloopt, als in het model van fig. 14. Hoe groter het orientatie-

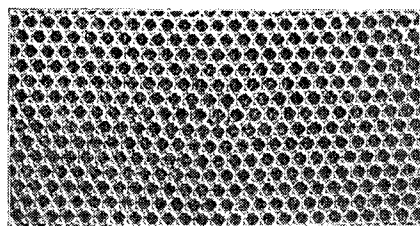


Fig. 14. Kristalmodel geïmiteerd door rooster van zeepbellen, met roosterfout, waardoor orientatieverandering ontstaat. (*W. L. Bragg en J. F. Nye, Proc. Roy. Soc. London A 190, 474 (1947)*).

verschil, hoe meer van dergelijke dislocaties in het grensgebied voor moeten komen. Intensief onderzoek van de laatste jaren, vooral aan metalen, heeft aan het licht gebracht, dat dislocaties de mechanische eigen- schappen sterk beïnvloeden. Ook voor kristalgroei zijn dislocaties – zij het van een ander soort dan die in fig. 14 – welhaast noodzakelijk, vandaar dat „ideale” kristallen praktisch niet voorkomen. Zelfs in „chemisch” opzicht zijn de korrelgrenzen, waarin de dislocaties zich ophopen, verschillend van de meer

ideale gebieden: atomen van onzuiverheden, die door diffusie een dislocatie bereiken, worden daar vast- gehouden, zodat bijv. afscheiding van een nieuwe fase dikwijls aan korrelgrenzen plaats vindt (fig. 15a). Bij etsen wordt het kristal bij de dislocaties

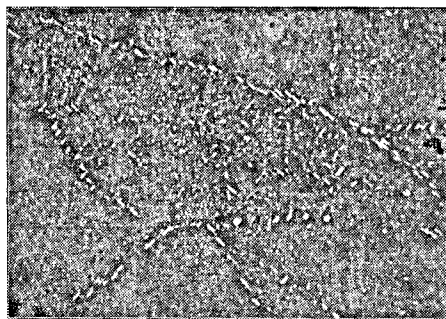


Fig. 15a. Afscheiding van Al_2Cu in een $Cu-Al$ -kristal geschiedt bij voorkeur aan de korrelgrenzen. (Electronen- microscopische foto van *R. Castaing; A. Guinier in: Imperfections in nearly perfect crystals, New York/London, 1952*).

(plaatsen van hogere energie en geringer zuiverheid) het eerst aangetast (fig. 15b). Hier is de laatste jaren een groot en voor de praktijk hoogst belangrijk arbeids-

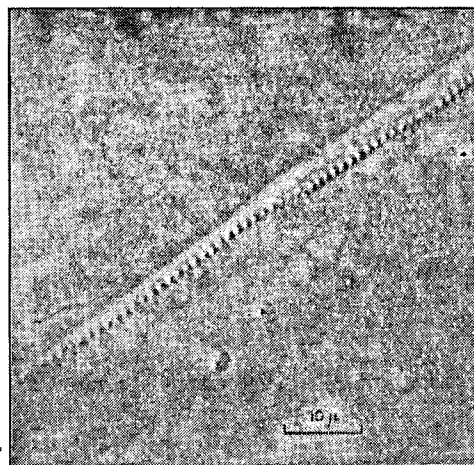


Fig. 15b. Etsputten ter plaatse van dislocaties die een korrelgrens veroorzaken in een germaniumkristal. Oriëntatieverschil tussen links boven en rechts onder is ongeveer $1'$. (*F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Corey en E. E. Thomas, Bull. Am. Phys. Soc. 28, 32 (1953)*).

veld ontsloten. De opzet van deze voordracht laat echter niet toe, hier nader op in te gaan¹⁰). Onver- meld mocht echter niet blijven dat de röntgendiffractie een van de eerste duidelijke aanwijzingen voor het bestaan van deze fouten heeft gegeven, door het mozaïek-karakter der kristallen aan te tonen.

1) Zie o.a. *Taylor, A. X-ray Metallography (London 1945)*.
 2) *Westgren, A. en Phragmén, G., Metallwirtschaft 7, 700 (1928)*.
 3) *Bradley, A. J. en Taylor, A., J. Inst. Metals 66, 53 (1940)*.
 4) Vgl. *Bijvoet, J. M., Kolkmeijer, N. H. en MacGillavry, C. H., Röntgenanalyse van kristallen (Amsterdam, 1948)*.
 5) *Hume-Rothery, W., The Structure of Metals and Alloys (London, 1945)*.
 6) *Bijvoet, J. M., Chem. Weekblad 34, 93 (1937)*.
 7) *MacGillavry, C. H. en Decker, H. C. J. de, Chem. Weekblad 39, 227 (1942)*. Sindsdien is ook de structuur van de

derde, toen nog enigszins twijfelachtige modificatie bepaald. Zij bestaat uit plaatvormige macromoleculen, hetgeen de „splijting” door water verklaart (zie artikel *Chem. Weekblad*).

8) *Slater, J. C., J. Chem. Phys. 9, 16 (1941)*.
 9) *Warren, B. E. en Averbach, B. L., Techniques in Physical Metallurgy (Am. Soc. f. Metals, Cleveland, Ohio, 1953)*.
 10) *Imperfections in Nearly Perfect Crystals (New York/London, 1952)*. *Read, W. T., Dislocations in Crystals (New York, 1953)*. *Cottrell, A. H., Dislocations and Plastic Flow (Oxford, 1953)*.

Het systeem koper- nikkel- chroom

door J. L. Meijering

541.123.3 : 669.3 : 669.24 ; 669.26

Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven—Nederland

Afgaande op de reeds bekende toestandsdiagrammen Cu—Ni, Ni—Cr en Cu—Cr zou men verwachten dat in het ternaire systeem Cu—Ni—Cr slechts twee vaste fasen kunnen optreden: een Cr-rijke ruimtelijk gecentreerd kubische fase en een Cu—Ni-rijke vlakkegecentreerd kubische fase. Er werd echter gevonden dat reeds enkele procenten Cr ontmenging in twee vlakkegecentreerde fasen kunnen veroorzaken.

Het bij 930° C bepaalde toestandsdiagram wordt vergeleken met een thermodynamisch berekend. De hiervoor nodige parameters van de vrije enthalpie-oppervlakken zijn bepaald uit gegevens der binaire randsystemen. De genoemde ontmenging wordt zo inderdaad gevonden.

Het ternaire systeem koper-nikkel-chroom werd in Eindhoven onderzocht naar aanleiding van het ontwikkelen van een legering voor het hardsolderen van hittevaste stalen¹⁾. Hier zal niet ingegaan worden op evenwichten met de vloeibare fase, maar alleen op de fasenstructuur in de vaste toestand; deze is ook praktisch van belang in verband met eigenschappen als oxydatievastheid en walsbaarheid.

De drie binaire randsystemen zijn al vrij lang goed bekend. Cu en Ni zijn beide vlakkegecentreerd kubisch — met een verschil in roosterparameter van ongeveer 2½ % — en onderling volledig mengbaar in de vaste toestand. Cr is ruimtelijk gecentreerd kubisch en dus slechts gedeeltelijk mengbaar met Cu en met Ni. In het systeem Cu—Cr bedraagt de oplosbaarheid aan beide kanten slechts enkel promilles. In Ni—Cr is dit anders: Bij 930° C (de temperatuur waarbij we het ternaire systeem het uitvoerigst onderzochten) lost 10 at % Ni in Cr op en niet minder dan 39 at % Cr in Ni. Geen der drie randsystemen vertoont intermetallische verbindingen.

Het lag voor de hand dat de isotherme ternaire doorsnee (bijv. bij 930° C) er ongeveer uit zou zien als fig. 1: een ruimtelijk gecentreerd gebied in de

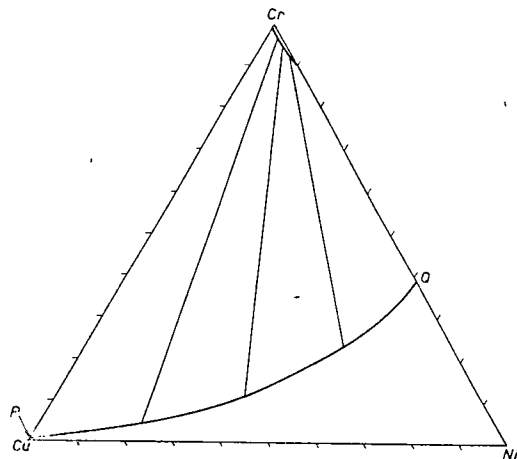


Fig. 1. Geschat toestandsdiagram van Cu—Ni—Cr bij 930° C, verkregen door graphische interpolatie van de oplosbaarheden in de binaire randsystemen. Atoom %.

Cr-hoek en een vlakkegecentreerd gebied langs de Cu—Ni-kant met een tweefasens-gebied ertussen. Het metallographische en röntgenographische onderzoek toonde echter aan²⁾ dat de zaak minder eenvoudig was. In een groot concentratiegebied (zie fig. 2) werden drie vaste fasen gevonden: de Cr-rijke ruimtelijk gecentreerde en twee vlakkegecentreerde met (bij 930° C) een verschil in roosterparameter van 0.6 %. Het in fig. 2 afgebeelde diagram is verkregen door

onderzoek van 35 legeringen die drie weken op 930° C getemperd waren. Van de zijden van de drie-fasens-driehoek F af ziet men 3 twee-fasens-gebieden C, D en E naar de binaire kanten toe lopen. Het gebied C, waarin een Cu-rijke en een Ni-rijke (vlakkegecentreerde) fase coëxisteren, bereikt de Cu—Ni-kant echter niet, maar eindigt in een kritisch punt.

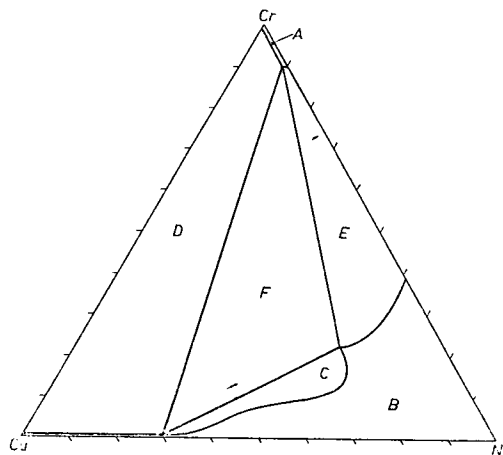


Fig. 2. Experimenteel bepaald²⁾ toestandsdiagram van Cu—Ni—Cr bij 930° C.

- A: één fase: ruimtelijk gecentreerd.
- B: id. id.: vlakken gecentreerd
- C: 2 vlakken gecentreerde fasen
- D: 2 fasen: ruimtelijk gecentreerd en vlakken gecentreerd Cu-rijk
- E: id. id., maar vlakken gecentreerd Ni-rijk
- F: 3 fasen.

Wat moeten we eigenlijk denken van dit op het eerste gezicht verrassende verschijnsel dat Cu—Ni mengkristallen met meer dan ca. 30 % Ni door toevoeging van 1 à 2 % Cr ontmengen in een Cu-rijke en een Ni-rijke fase van dezelfde structuur? Geheimzinnig hoeft dit niet te lijken, vooral als we over een Cr-rijke (vlakkegecentreerde) fase spreken i.p.v. een Ni-rijke. Hiermee is bedoeld, dat — als we ons abstraheren van het optreden van de ruimtelijk gecentreerde fase en dus alléén de vlakkegecentreerde beschouwen — het best kan zijn, dat ook vlakkegecentreerd Cr en Cu niet in alle verhoudingen mengbaar zouden zijn. In het ternaire diagram zou de vlakkegecentreerde fase dan een ontmenggebied van het type fig. 3 vertonen. Denken we ons de grenslijn van de vlakkegecentreerde fase in evenwicht met de ruimtelijk gecentreerde fase (PQ in fig. 1) op fig. 3 gesuperponeerd, dan zal P in elk geval onder M vallen. Snijden PQ en MN elkaar niet, dan is de hele kromme MKN metastabiël. Snijden ze elkaar echter wél, dan krijgen we een diagram van het experimenteel ge-

vonden type fig. 2; de afgesneden „top” van MKN is dan stabiel en een stuk PQ metastabiel.

Diagrammen van het type fig. 3 zijn bekend³⁾ in de systemen Cu-Ni-Co en Cu-Ni-Fe, bijv. ook bij 930°. Bij deze temperatuur zijn Co en Fe vlakkegecentreerd kubisch; ze mengen in alle verhoudingen met Ni, maar *niet* met Cu. Beneden 900°, als ruimtelijk gecentreerd Fe stabiel is, vertoont Cu-Ni-Fe een diagram van het type fig. 2, zij het dan ook dat hier de drie-fasen-driehoek smal is en dicht bij de Cu-Fe-kant ligt.

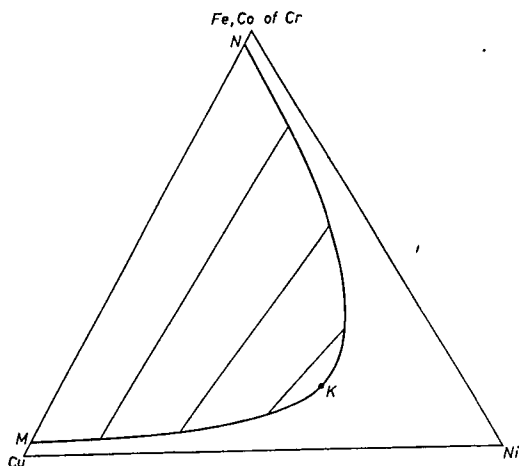


Fig. 3. Ontmenggebied in de vlakkegecentreerd kubische fase (schematisch) in de systemen Cu-Ni-Co, Cu-Ni-Fe en eventueel Cu-Ni-Cr. K is een kritisch punt.

Om te kijken of we fig. 2 voor Cu-Ni-Cr semi-quantitatief – of althans kwalitatief – a priori zouden kunnen voorspellen uit gegevens der binaire rand-systemen, moeten we de zaak thermodynamisch bekijken⁴⁾. Dit kan slechts tamelijk ruw gebeuren, al was het alleen maar omdat vlakkegecentreerd Cr nooit verregen is.

We zullen de vrije enthalpie G van de vlakkegecentreerde fase als functie van de concentratie voorstellen door:

$$G = H - TS = axy + bxz + cyz + RT(x \ln x + y \ln y + z \ln z) \quad (1)$$

In deze „regulaire” benadering stellen x , y en z de atoomfracties der 3 componenten voor, i.c. resp. van Ni, Cr en Cu; $x + y + z = 1$. De term met RT (in ons geval is $T = 1200^\circ \text{K}$) stelt de bijdrage van de normale mengentropie volgens *Gibbs* voor, en de drie eerste termen de mengenthalpie H . Deze laatste wordt dus additief opgebouwd gedacht uit energetische wisselwerkingen tussen Ni en Cr, Ni en Cu, resp. Cr en Cu. Deze wisselwerkingsenergieën zijn evenredig gesteld met het product der concentraties in kwestie. De evenredigheidsconstanten a , b en c zijn drie parameters, elk daarvan hangt samen met een der binaire randsystemen⁵⁾.

Stellen we in (1) bijv. $y = 0$, dan krijgen we voor een binair systeem:

$$G = bx(1-x) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \quad (2)$$

De parameter b kan positief of negatief zijn, vgl. fig. 4; $b = 0$ betekent, dat het systeem ideaal is. In het geval van positieve b verandert de positieve H -parabool uit fig. 4 bij hogere T door de bijdrage van de mengentropie S in een kromme als in de rechterhelft van fig. 6. Zoals bekend geven de raakpunten

van de dubbelraaklijn (in dit symmetrische geval dus de minima) de concentraties aan van de beide coëxisterende fasen. Vergelijking 2, reeds een halve eeuw geleden gebruikt door *van Laar* – geeft zodoende het

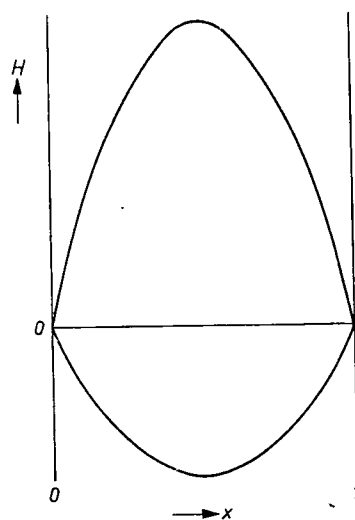


Fig. 4. Mengenthalpie in een binaire fase volgens de „regulaire” benadering $H = bx(1-x)$. De parabolen geven voorbeelden voor positieve en negatieve b .

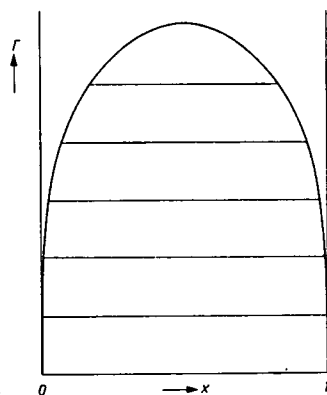


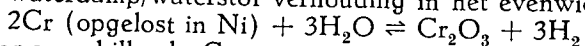
Fig. 5. Voor een positieve b geeft vergelijking (2) de ontmengkromme $RT = b(1-2x.) / \ln\{(1-x)/x\}$ met een kritisch punt bij $x = 1/2$, $RT = 1/2 b$ (*van Laar*).

T, x diagram, afgebeeld in fig. 5. Het ontmenggebied eindigt in een kritisch punt bij $x = 1/2$ en $T = b/2R$. Boven deze temperatuur is de G, x kromme van onder gezien geheel convex.

We bekijken nu eerst het binaire systeem Cu-Ni. De parameter b moet hier klein zijn (zwak positief of negatief), want er is geen tendenz tot ontmenging of ordening te constateren. Uit de reeds genoemde ternaire systemen Cu-Ni-Co en Cu-Ni-Fe (namelijk uit het draaien van de schematisch in fig. 3 aangegeven connodenrichting naar de Cu-Ni-zijde toe) kan men concluderen dat b wat groter is dan de overeenkomstige interactieparameters Co-Ni en Fe-Ni. Aangezien deze beide laatste systemen – naar reeds bekend is – praktisch ideaal zijn moeten we voor Cu-Ni $b > 0$ aannemen; een quantitative analyse⁴⁾ der genoemde connoden geeft als plausibel gemiddelde: $b = 1.2 \text{ kcal}$, d.w.z. $b/RT = +0.5$ bij $T = 1200^\circ \text{K}$. Dit komt overeen met een binair kritisch mengpunt in Cu-Ni bij 300°K (vgl. fig. 5). Daar bij deze temperatuur de diffusie in Cu-Ni mengkristallen onmerkbaar klein is,

betekent dit geen conflict met het feit, dat in dit binaire systeem geen ontmoeting te constateren valt.

De parameter a in (1) moeten we uit het systeem Ni-Cr halen. Grube en Flad⁶⁾ hebben hierin activiteitsmetingen uitgevoerd en wel door metingen van de waterdamp/waterstof verhouding in het evenwicht



voor verschillende Cr-concentraties in de legeringen. Hun op G omgerekende resultaten voor de vlakkegecentreerde fase kan men vrij bevredigend weergeven door een vergelijking van het type (2) en wel met $a/RT = -2.0$ bij 1200°K .

Tot hier toe hebben we de ruimtelijk gecentreerde fase nog niet beschouwd. In principe kunnen we ook hiervoor net zo'n soort vergelijking als (1) opschrijven, waarbij dan nog de lineaire termen $ex + fy + gz$ komen. Hierin stellen e , f en g de verschillen in vrije enthalpie voor tussen de ruimtelijk gecentreerde en de vlakkegecentreerde fase in resp. zuiver Ni, Cr en Cu. Dit zou de zaak nodeloos gecompliceerd maken aangezien de ruimtelijk gecentreerde fase praktisch geen Cu opneemt. Daar ook het Ni-gehalte niet zo erg groot is, zullen we als eerste benadering aannemen, dat de ruimtelijk gecentreerde fase steeds uit zuiver chroom bestaat. Dan behoeven we hiervoor alleen de parameter f te bepalen. Deze vinden we uit de bekende oplosbaarheid van Cr in Ni: Aan de G, x kromme voor de vlakkegecentreerde Ni-Cr fase (zie linkerhelft van fig. 6) wordt bij de concentratie in kwestie een raaklijn getrokken tot aan $x = 0$. We vinden zo $f/RT = -1.7$ bij 1200°K .

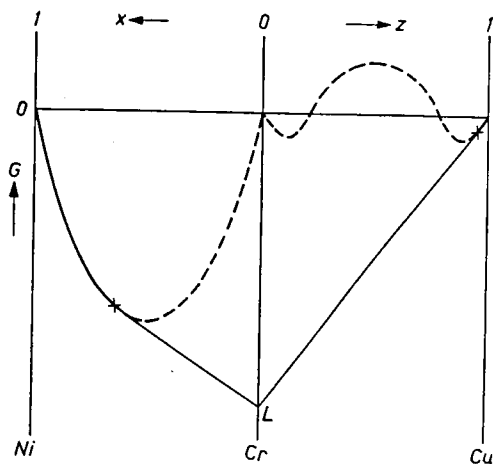


Fig. 6. De krommen stellen schematisch het verloop van de vrije enthalpie G voor als functie van atoomfractie voor de vlakkegecentreerde fase in Ni-Cr en Cr-Cu. Het punt L geeft G aan van ruimtelijk gecentreerd Cr. Van hieruit zijn raaklijnen aan de beide krommen getrokken. De door kruisjes aangegeven raakpunten moeten bij de verzadigingsconcentraties van Cr in Ni resp. Cu liggen.

Nu moeten we alleen nog c , de interactieparameter tussen Cr en Cu (in de vlakkegecentreerde fase) bepalen. Dit gebeurt weer met behulp van de bekende oplosbaarheid van Cr in Cu. Als de vlakkegecentreerde G, x kromme weer door een vergelijking van het type (2) voorgesteld wordt, moeten we c zo kiezen, dat de raaklijn vanuit G voor ruimtelijk gecentreerd Cr bij de juiste concentratie raakt (zie de - schematische - rechterhelft van fig. 6). Het blijkt dat c zo sterk positief is, dat de G, x kromme zelfs bij 1200°K nog lang niet convex geworden is ($c/RT = 4.0$). Dit

wil zeggen, dat ook in de vlakkegecentreerde fase Cr en Cu slechts in geringe mate onderling mengbaar zouden zijn; er is dus inderdaad een ontmenggebied zoals in Cu-Ni-Co en Cu-Ni-Fe (fig. 3). Dit kunnen we uitrekenen, nu a , b en c in (1) bekend zijn. Geometrisch komt dat neer op het rollen van een dubbel-raakvlak onder aan het G, x, y -oppervlak, dat immers een plooi heeft uitgaande van de Cu-Cr-kant en doodlopend in een punt waarvan de projectie het kritische punt K is. De met PQ in fig. 1 overeenkomende kromme krijgen we door vanuit het ruimtelijk gecentreerde Cr-punt ($f = -1.7 RT$, $y = 1$) een raakvlak aan het G, x, y -vlak te laten rollen. Het blijkt nu, dat dit raakvlak niet achter de plooi om rolt (dan zouden PQ en MKN elkaar niet snijden), maar dat het in een bepaalde stand het G, x, y -vlak op twee punten raakt. Deze stand komt overeen met een driefasen-evenwicht tussen Cr en twee vlakkegecentreerd kubische fasen.

Inderdaad komt er dus een diagram van het type fig. 2 te voorschijn. Om te zien hoe gevoelig dit resultaat is t.o.v. afwijkingen in de parameters, werd ook $a/RT = -1.5$ resp. -2.5 genomen i.p.v. -2.0 ; daarbij werden f en c tegelijk ook veranderd om de oplosbaarheden van Cr in Ni en in Cu gelijk te houden aan de experimentele waarden. In beide gevallen trad weer een driefasendriehoek op. Voor alle drie combinaties van a , f en c werd ook $b/RT = 0$ onderzocht (Cu-Ni ideaal) i.p.v. $+0.5$. In het geval $a/RT = -2.5$ was het resultaat kwalitatief weer hetzelfde, maar voor $a/RT = -1.5$ en -2.0 is de ontmengkromme MKN geheel metastabiel; in het laatste geval ligt het kritische punt K slechts 0.2 at % van de kromme PQ af. We kunnen dus zeggen dat een Cu-Ni ontmengtendenz wel bevorderlijk maar niet noodzakelijk is voor (stabiele) ontmenging in het ternaire gebied, zoals in fig. 2. Verder blijkt een sterker negatieve a (dus een sterkere affiniteit tussen Ni en Cr) „gunstig” te zijn.

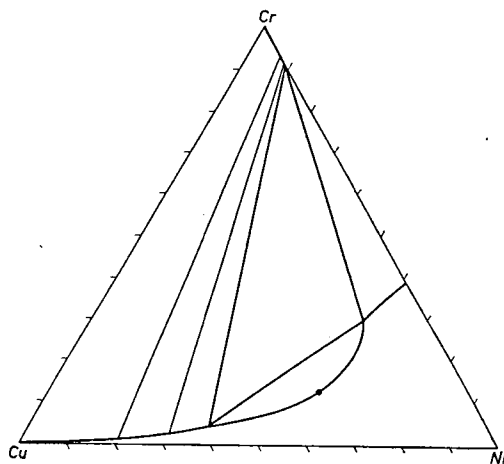


Fig. 7. Berekend toestandsdiagram van Cu-Ni-Cr bij 1200°K . G/RT voor de vlakkegecentreerde fase $= -2xy + 0.5xz + 4.15yz + x \ln x + y \ln y + z \ln z$, waarin $x =$ atoomfractie Ni, $y =$ id. Cr, $z =$ id. Cu. Voor de ruimtelijk gecentreerde Cr-rijke fase is $z = 0$ genomen en $G/RT = -2xy + x \ln x + y \ln y - 1.55y + 3.1x$. Het Cr-rijke hoekpunt van de driefasendriehoek ligt bij 9 at % Ni; de oplosbaarheid van Ni in Cr is 1 at % groter. Twee connoden tussen de Cr-rijke en Cu-rijke fasen zijn getekend. De stip geeft het kritisch punt aan, waar Cu-rijke en Ni-rijke fase identiek worden.

In dit verband is het de moeite waard op te merken dat het door de kromme MKN omsloten ontmenggebied (vgl. fig. 3) kleiner is voor $a/RT = +0.5$; $b/RT = +0.5$; $c/RT = +4.0$ dan voor $a/RT = -2.0$; $b/RT = +0.5$; $c/RT = +4.0$. Het is helemaal geen zeldzaamheid⁵⁾ dat de mengbaarheid in een ternair systeem wordt bevorderd door een ontmengingstendenz tussen twee van de drie componenten.

Bij de 2×3 genoemde parametercombinaties werd alleen gecontroleerd of de krommen MKN en PQ elkaar al of niet snijden. Het berekenen van het hele ternaire diagram is namelijk nogal tijdrovend en werd daarom alleen uitgevoerd voor het geval $b/RT = 0.5$; $a/RT = -2.0$ (zie fig. 7). Daarbij werd tevens de tot nu toe verwaarloosde oplosbaarheid van Ni in Cr in aanmerking genomen. De interactieparameter Ni-Cr in de ruimtelijk gecentreerde fase is gelijk genomen aan die in de vlakkegecentreerde. Dit is een vrij

willekeurige keuze, maar gezien de kleine Ni-concentraties in de eerste fase, is dit helemaal niet kritisch, mits de lineaire termen natuurlijk zo genomen worden dat de experimentele onderlinge oplosbaarheden in Ni-Cr eruit komen.

Bij vergelijking van fig. 7 en fig. 2 blijkt de quantitative overeenstemming niet al te mooi. Dit was ook nauwelijks te verwachten: de „regulaire” vergelijking (1) is maar een ruwe benadering. Toch komt er tenminste het werkelijke type diagram uit, terwijl een directe graphische interpolatie van de binaire oplosbaarheden automatisch tot het type fig. 1 zou leiden. Het inschakelen van een thermodynamische tussenstap - hoe ruw ook - heeft dus zeker zin.

Eindhoven, December 1954.

- 1) Rathenau, G. W., Meijering, J. L. en Steeg, M. G. van der, Ned. Octr. 73316 (1953) (N.V. Philips Gloeil.fabr.).
- 2) Zal elders uitvoeriger gepubliceerd worden; Rathenau, G. W., Meijering, J. L., Steeg, M. G. van der en Braun, P. B.
- 3) Te vinden (evenals de binaire systemen Cu-Ni, Cu-Cr en Ni-Cr) in Jänecke, E., Handbuch aller Legierungen, Berlin, 1940.

- 4) Wordt elders uitvoeriger gepubliceerd.
- 5) Voor een analyse van de ontmenging in ternaire „regulaire” fasen bij alle mogelijke combinaties van de parameters a, b en c, zie men Meijering, J. L., Philips Research Rept. 5, 333 (1950) en 6, 183 (1951).
- 6) Grube, G. en Flad, M., Z. Elektrochem. 48, 377 (1942).

Ontvangen Boeken

- A. P. Barsis, J. W. Herbstreit and K. O. Hornberg, Cheyenne Mountain Tropospheric propagation experiments. NBS Circular 554. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1955, 20×26 cm, IV + 39 pp., 46 Fig., \$ 0.30.
- P. H. Brans, J. J. Hoff en M. H. L. Zuiderma, Handleiding voor het apothekers-assistentsexamen, waarin opgenomen de officiële lijsten van synoniemen en van plantaardige en dierlijke grondstoffen, derde druk. D. B. Centen, Amsterdam, 1955, 15×24 cm, 295 pp., f 7.—
- B. T. Brooks and A. E. Dunstan, The science of Petroleum Volume V: Part III. Refinery products. Oxford University Press, London, New York, Toronto, 1955, 21×29 cm, IX + 397 pp., ill., geb. £ 6, 6 s net (in U.K. only).
- W. Bucksch und H. Briefs, Presswerkzeuge in der Kunststofftechnik. Chemie und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, herausgegeben von R. Nitsche, Band 4. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1953, 16×24 cm, VII + 152 pp., 156 Abb., geb. DM 25.50.
- S. P. Colowick and N. O. Kaplan, Methods in enzymology. I: Preparation and assay of enzymes. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1955, 15×24 cm, XXV + 835 pp., geb. \$ 13.—
- W. N. Dawydoff, Bestimmung des Molekulargewichts von Polyamiden, insbesondere von Polykaproamiden, Eine Übersicht. Schriftenreihe des Verlages Technik Band 189. VEB-Verlag Technik Berlin, 1954, 15×21 cm, 98 pp., 21 Abb., DM 9.—
- Berichtsband 3. Internationaler Elektrowärmekongress, Paris und Elektrowärmetagung, Essen. Zusammengestellt und bearbeitet von H. Müller und H. Masukowitz. Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen, 1954, 21×30 cm, IV + 138 pp., 150 Abb., DM 12.40, geb. DM 15.—
- J. D. Edwards and R. I. Wray, Aluminum paint and powder, third edition. Reinhold Publishing Co., New York, 1955, 16×23 cm, VIII + 219 pp., geb. \$ 4.50.
- Farrington Daniels and R. A. Alberty, Physical chemistry. New York, John Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall Ltd., 1955, 15×24 cm, VIII + 671 pp., ill., geb. \$ 6.50.
- Foreign Trade Zones in the U.S.A. Technical Assistance Mission no. 28. Published by The Organisation for European Economic Co-operation, Paris, 1954, 15×24 cm, 67 pp., \$ 0.75 (Fr. 240.—, 4/6).
- Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen no. 59. Ein Schnellanalysenverfahren zur Bestimmung von Aluminiumoxyd, Eisenoxyd und Titanoxyd in feuerfestem Material mittels organischer Farbreagenzien auf photometrischem Wege. Untersuchungen des Alkali-Gehaltes feuerfester Stoffe mit dem Flammenphotometer nach Riehmlange. Westdeutscher Verlag/Köln und Opladen, 1954, 20×30 cm, 51 pp., DM 11.60.
- W. Fulda † und H. Grinsberg, Tonerde und Aluminium. Ergebnisse und Erfahrungen aus der Betriebspraxis 1920—1953. II Teil: Das Aluminium. Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, 1953, 18×25 cm, IX + 358 pp., 264 Abb., 43 Tabellen, geb. DM 44.—
- R. F. Galscock, Isotope gas analysis for biochemists. Academic Press Inc., Publishers, New York, 1954, 16×24 cm, 74 fig., geb. \$ 5.80.
- H. H. van Genderen, Pre-school child mortality in the Netherlands. Verhandelingen van het Nederlands Instituut voor praeventieve geneeskunde dl. 28. H. E. Stenfort Kroese N.V., Leiden, 1955, 16×24 cm, 138 pp., fig., f 9.—
- B. W. Gilbert, Shore scleroscope hardness tests made on Mohs' seale minerals form talc to quartz inclusive. Published by the Department of Mining and metallurgical engineering. University of Illinois, Urbana, 1954, 15×23 cm, 23 pp., 4 fig., geen prijs.
- Hadert Prüf-, Mess- und Kontroll-geräte Lexikon herausgegeben und bearbeitet von Hans Hadert. Hadert-Lexikon-Verlag, Berlin W 30, 16×22 cm, XII + 748 pp., Abb., geb. DM 38.—
- J. C. Hughes, Testing of Hydrometers, NBS Circular 555. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20×26 cm, II + 10 pp., ill., \$ 0.10.
- H. H. Kreutzer, Biologie van de mens, 2e druk. Leerboek voor de hoogste klassen van gymnasium en H.B.S.: P. Noordhoff N.V., Groningen-Djakarta, 16×24 cm, 135 pp., 99 fig., f 3.50, geb. f 4.50.
- G. J. W. Kreijveld, Eenvoudige scheikunde voor Mulo en scholen met beperkt scheikunde-programma. J. B. Wolters. Groningen-Djakarta, 1955, 15×22 cm, ill., f 5.90, geb. f 6.50.
- T. W. Lashof and L. B. Macurdy, Precision Laboratory Standards of Mass and Laboratory weights. NBS Circular 547, section 1. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20×26 cm, III + 24 pp., \$ 0.25.
- H. A. Lubs, The Chemistry of synthetic dyes and pigments. ACS Monograph No. 127. Reinhold Publishing Co., New York, 1955, 16×23 cm, XIV + 734 pp., geb. \$ 18.50.
- Th. J. A. Manders, De infrarood lamp en haar toepassingen op industrieel agrarisch en medisch gebied. 2e druk. Diligentia-reeks. N.V. Uitgevers Mij Dilgentia, Amsterdam, 1955, 15×21 cm, 90 pp., 66 fig., f 5.90.

F. D. Miles, Cellulose nitrate. The physical chemistry of nitrocellulose its formation and use. Published for Imperial Chemical Industries Ltd. by Oliver and Boyd, London-Edinburgh, 1955, 16 × 25 cm, XIII + 422 pp., ills., geb. 45 s. net.

Rapport Studiegroep Tuinbouw. Kwaliteitscontrole in de groenten- en fruitverwerkende industrie. Contactgroep Opvoering Productiviteit, 's-Gravenhage, 1954, 17 × 24 cm, 60 pp., 14 fig., f 2.—

Permissible dose from external sources of ionizing radiation. Recommendations of the National Committee on Radiation Protection. NBS Handbook 59. For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C. 1954, 13 × 20 cm, VIII + 79 pp., \$ 0.30.

R. L. Powell and W. A. Blanpied, Thermal conductivity of metals and alloys at low temperatures. A review of the literature. NBS Circular 556. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20 × 26 cm, IV + 68 pp., 33 fig., \$ 0.50.

I. A. Preece, The biochemistry of brewing. Oliver & Boyd, Edinburgh-London, 1954, 15 × 23 cm, VII + 393 pp., ills., 25 s. net.

R. K-F. Scal, Miniature intermediate-frequency amplifiers. NBS Circular 548. For U.S. Department of Commerce and the National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20 × 26 cm, IV + 46 pp., 36 fig., \$ 0.40.

R. Schenck, Bedingungen und Gang der Kohlenhydratsynthese im Licht. E. Lehnartz, Die Endstufen des Stoffabbaues im Organismus. Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen. Heft 34. Westdeutscher Verlag Köln und Opladen, 1954, 16 × 24 cm, 67 pp., DM 5.50.

W. H. Smit en J. H. Ruiter, Vloeistof-damp-evenwichtsmeting. I. Beschrijving van een nieuw toestel voor de bepaling van vloeistof-damp-evenwichten. Stichting Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten, Utrecht, 1953, 17 × 21 cm, 18 pp., 4 fig., gratis.

Specification for Dry Cells and batteries. NBS Circular 559. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1955, 20 × 26 cm, VIII + 17 pp., ills., \$ 0.25.

Standards samples and reference standards issued by the National Bureau of Standards. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20 × 26 cm, II + 23 pp., \$ 0.25.

R. E. Stephens, Computation of achromatic objectives. NBS Circular 549. For U.S. Department of Commerce and The National Bureau of Standards by U.S. Government Printing Office, Washington-25, D.C., 1954, 20 × 26 cm, II + 7 pp., \$ 0.10.

N. J. Trappeniers, Chaos en orde. Rede, uitgesproken bij de aanvaarding van het ambt van hoogleraar in de fysische scheikunde aan de Rijks-universiteit te Groningen op Zaterdag 7 Mei 1955. J. B. Wolters, Groningen-Djakarta, 1955, 16 × 24 cm, 15 pp., f 1.25.

W. Treibs, Zur Biochemie und Biogenese der Inhaltsstoffe ätherischer Öle. Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Mathematik und Allgemeine Naturwissenschaften, 1953, no. 6. Akademie-Verlag, Berlin, 1954, 14 × 21 cm, 18 pp., DM 1.—

Personalia

Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar zal in het kader van het Culturele Accoord Nederland-Oostenrijk in juni 1955 een aantal colleges geven aan de Universiteit van Innsbruck en aan de Technische Hogeschool te Wenen

* * *

Drs. J. Groen, leraar aan de Dr. Ir. C. Lely-H.B.S. te Amsterdam is met ingang van 1 September a.s. benoemd tot rector van het op te richten Openbare Lyceum te Emmeloord (N.O.P.).

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De complexometrische titratiemethode bij het onderzoek van geneesmidde-

len”. (Complexometric titrations in pharmaceutical analysis) de heer J. S. Faber, apotheker, geboren te Franeker.

* * *

Aan de Technische Hogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Some thermodynamic properties of the system benzene-1,2-dichloroethane”, de heer L. H. Ruiter, scheikundig ingenieur, geboren te Tandjong Morawa.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren W. J. van Kooten, G. M. W. Laseur, P. Smits en E. Swaan; idem, zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, mejuffrouw J. H. M. Meeusen en de heren W. E. Boerrigter en G. J. W. van Dam; idem, letter g, de heren J. A. J. M. Bakkeren, P. J. H. Chr. Cornelissen, J. Elema, J. de Gier en H. H. ten Voorde.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 2 April 1955 onder 208 en 209 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewoon, resp. gewoon lid.

Candidaat-leden.

226. Knop (Mej. C. J.), pharm. cand., Utrecht, Frans Halsstraat 41; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. C. van Pinxteren te Utrecht en Dr. Ir. C. J. de Wolff te Hilversum.
227. Slater (Prof. Dr. E. C.), Amsterdam-Z., Botticellistraat 38, hoogleraar in de fysiologische chemie aan de Universiteit van Amsterdam; voorgesteld door Dr. A. C. van der Linden te Haarlem en Dr. B. S. J. Wöstmann te Amsterdam.
228. Uilmann (R. M.), chem. stud., Leiden, Rapenburg 24; voorgesteld door Prof. Dr. J. J. Hermans en Prof. Dr. E. Havinga, beiden te Leiden.
229. Visscher (Mej. W. H. M.), chem. cand., Amsterdam-Z., van Breestraat 53; voorgesteld door Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar en Dr. J. Kooy, beiden te Amsterdam.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1954.

- Blz. 28: Anteonis (M.), Gent, België, Godshuizenlaan 117 a.
- .. 32: Berger (Drs. H.), Leiden, Bilderdijkstraat 4 a.
- .. 33: Bezemer (Ir. A.), Arnhem, Velperweg 48 V.
- .. 36: Boer (Dr. D. H. W. den), Lillestrøm, Noorwegen, Odalsgaten 15.
- .. 38: Bos (Drs. J. J.), Nijmegen, Broerweg 67.
-: Bosch (Mej. Ir. A. E. M.), Utrecht, Parkstraat 1.
- .. 44: Bijlsma (Ir. S. C.), Monster, Larixlaan 33.
- .. 55: Eggels (P. J. H.), pharm. cand., Utrecht, Herenweg 28 bis.
- .. 56: Eijk (Dr. J. L. van), Gouda, Graaf Florisweg 74.
- .. 61: Golterman (Drs. H. L.), Amsterdam-Z., J. Verhulststraat 140 boven.
- .. 62: Griend (Ir. D. L. J. van der), 's-Gravenhage, Fagelstraat 25.
- .. 64: Gijzen (Ir. J. van), Vlaardingen, Spoorsingel 157 A.
- .. 84: Konings (Drs. T.), Vlaardingen, Julianalaan 80.
- .. 90: Lardelli-Roodzant (Mevrouw Ir. A. M.), Rotterdam-O., Jericholaan 69 b.
-: Leeuwen (Drs. H. B. van), Amsterdam-O., Lord Kelvinstraat 3 II.
-: Lehr (Drs. C. F. G.), Amsterdam-O., Lord Kelvinstraat 8 II.
- .. 94: Loot (Ir. W. H.), Arnhem, Weg langs het Hazegrietje 27.
- .. 98: Meurs (C. A.), chem. cand., Leiden, Noordeinde 15.
- .. 106: Ottenheym (Dipl. Ing. J. H.), Sittard, Irenelaan 21.
- .. 108: Persijn (Ir. J. M.), Vlaardingen, Pr. Hendriklaan 18.
- .. 139: Voorwijk (J. F.), chem. stud., Leiden, Witte Singel 24.

Wie kent het adres van:

W. H. I. Hackeng, chem. stud., vroeger Utrecht, J. W. Frisostraat 5 bis. Met mededeling zal men het Secretariaat zeer verplichten.

PROGRAMMA VAN DE
114e ALGEMENE VERGADERING
DER
KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING
op 12, 13 en 14 Juli 1955 te Rotterdam

*

ERECOMITÉ

EREVOORZITTER

Mr. G. E. van Walsum, Burgemeester van Rotterdam.

LEDEN

Dr. Ir. J. P. K. van der Steur, Adviseur Unilever N.V.

Ir. A. C. van Wijk, Directeur N.V. Bierbrouwerij d'Oranjeboom.

Ir. J. A. Emmens, Directeur N.V. Heineken's Bierbrouwerij-Mij.

Dr. M. C. Geerling, Directielid Albatros Superfosfaatfabrieken N.V.

J. P. Coelingh, Directeur N.V. de Erven de Wed. J. van Nelle.

REGELINGSCOMMISSIE

Dr. D. W. Dijkstra, *voorzitter*.

Mej. B. M. Haringsma, *secretaresse*.

Dr. P. Kreuger, *penningmeester*.

Ir. J. P. Domnisse.

Dr. G. Carrière.

Code nr.	Datum	Uur	Onderwerp	Gebouw	Plaats
121	12 Juli	18-20	Aankomst Maaltijd	Restaurant Engels	Stationsplein
122		20-24	Ontvangstavond	Restaurant Engels Beatrix, Irene en Margrietaal	
131	13 Juli	9-9.45 9.45-10.15 10.15-11	Algemene vergadering Huishoudelijk gedeelte Koffie Voordracht	Luxor theater	Kruiskade
132		9.30-11.15	Excursie (dames)		
133		11.30-12	Officiële ontvangst	Raadhuis	Coolsingel
134		12-13.30	Lunch	Restaurant Beursfoyer	Coolsingel
135		14	Bezoek E 55		Mathenesserlaan
136		19-20	Borrel	Restaurant Atlanta	Coolsingel
		20-02	Officieel diner		
141	14 Juli	9-12	Sectie-vergaderingen Analytische en micro- chemie Physische en Kolloïd- chemie	Groothandelsgebouw, 2e verdieping	Stationsplein
142		10-12	Excursie (dames)	Museum Boymans	Mathenesserlaan
143		12.30-17.30	Boottocht	Spido havendienst	Willemsplein

Bijzonderheden	Kosten
In restaurant Engels is een commissielid aanwezig voor het geven van inlichtingen. Maaltijd facultatief voor eigen rekening.	Ter plaatse te voldoen.
Optreden van Triangelcabaret: Wim Ibo. Bonboekje voor consumpties wordt de deelnemers toegezonden.	Geen
Ir. C. van Traa, directeur Dienst van Stadsontwikkeling en Wederopbouw. Onderwerp verband houdende met Wederopbouw Rotterdam.	
Wederopbouwrit met bussen R.E.T. Vertrek en terugkomst Coolsingel.	Geen
Ontvangst door Burgemeester en Wethouders der Gemeente Rotterdam.	
Hollandse koffietafel.	f 3,50 per persoon.
Bezichtiging in groepen van het Chemische Paviljoen waarbij deskundige voorlichting wordt gegeven. Nadere bijzonderheden volgen later.	Geen
Consumpties voor en na het diner.	Ter plaatse te voldoen.
Diner leden met een dame. Overige introducés.	f 10,- p. p. f 17,50 p. p.
Programma's nader aan te kondigen in het Chemisch Weekblad.	
Bezoek aan zomertentoonstelling: „Kunstschaten uit Nederlands particulier bezit”, rondleiding.	Geen
Door de havens en naar Hoek van Holland en terug op m.s. „Erasmus”. Koud buffet aan boord wordt gratis verstrekt.	Boottocht f 2,50 p. p. (eventuele dranken voor eigen rekening).

ALGEMENE MEDEDELINGEN.

Inlichtingenbureau.

De V.V.V. te Rotterdam heeft zich bereid verklaard gedurende de zomervergadering op te treden als centraal inlichtingenbureau. Alle gewenste inlichtingen omtrent hoteladressen van kennissen, bezienswaardigheden van Rotterdam enz. kunnen dus verkregen worden op het bureau van de V.V.V., Coolsingel, dat elke dag open is tot 24.00 uur.

Hotelaccommodatie.

In verband met de geringe hotelaccommodatie in Rotterdam heeft de regelingscommissie slechts een beperkt aantal, in hoofdzaak 2 persoons-kamers, kunnen reserveren in een prijsklasse van f 6,- tot f 9,- p.p. De resterende kamers liggen in een prijsklasse van f 9,- tot f 12,50 p.p. in een 1e rangs hotel. Er zal zoveel mogelijk rekening worden gehouden met de wensen van de leden in zake de hotelreserveringen doch er wordt niet voor ingestaan dat aan alle wensen zal kunnen worden voldaan.

Met de hotels is overeengekomen dat indien zij voor 1 Juli geen reserveringen mochten hebben ontvangen, zij na die datum over de kamers kunnen beschikken. Men sture dus zo spoedig mogelijk het aanmeldingsformulier in.

De logieskosten dienen ter plaatse te worden voldaan.

Vervoer.

Het vervoer tijdens de zomervergadering heeft plaats met bussen van de R.E.T. en is voor rekening van de regelingscommissie.

Excursies.

Behalve aan de boottocht zijn aan de excursies, wat betreft toegangsbewijzen etc., geen kosten verbonden. Alle eventuele consumpties zijn voor eigen rekening. Tijdens de boottocht wordt een koud buffet gratis aangeboden.

Kosten.

Te gireren kosten zijn voor de deelnemers slechts verbonden aan het diner, de boottocht en aan de lunch op Woensdag 13 Juli. De dinerprijs à f 10,- per persoon geldt voor leden en voor één geïntroduceerde dame per lid. Overige introducé(e)s betalen f 17,50 per persoon. De andere verteringen moeten ter plaatse worden voldaan.

De deelnemers wordt dringend verzocht de verschuldigde bedragen zo spoedig mogelijk, doch uiterlijk 25 Juni over te maken op gironummer 14424 van de penningmeester der regelingscommissie van de zomervergadering K.N.C.V. 1955 Rotterdam. Na ontvangst van het bedrag worden programma, bonboekjes etc. tijdig voor de zomervergadering toegezonden.

Aanmeldingskaart.

De aanmeldingskaart van het vorige jaar in Arnhem is als voorbeeld genomen. In kolom 1 strepe men de code-nummers aan van de bij te wonen programma-onderdelen. In kolom 2 geve men het aantal personen op. In kolom 3 vulle men de kosten in, waarna het eindbedrag wordt ingevuld. De inschrijvingskaarten dienen voor 20 Juni verzonden te worden.

DE ORGANISATIE VAN DEZE ZOMERVERGADERING WERD MOGELIJK GEMAAKT DOOR DE MEDEWERKING VAN DE VOLGENDE INDUSTRIEËN:

Albatros Superfosfaatfabrieken N.V.
Caltex Petroleum Mij. (Nederland) N.V.
N.V. Chefaro Maatschappij (Chemische Fabriek Rotterdam).
Ferro Enamels (Holland) N.V.
Heineken's Bierbrouwerij Mij. N.V.
De Erven de Wed. J. van Nelle N.V.
N.V. Brouwerij „d'Oranjeboom”.
Unilever N.V.
N.V. Fabriek van Chemische Producten „Vondelingenplaat”.

De tituluur van de a.s. analyst.

Aangezien de kwestie van de betiteling van analisten en aantstaande analisten telkens weer een punt van discussie vormt, waarover bij de Centrale Commissie ook geregeld vragen binnenkomen, schijnt het ons dienstig het standpunt van de Centrale Commissie hierbij ter algemene kennis te brengen. Bij de reorganisatie van het analysexamen is ook aan het vraagstuk der tituluur aandacht besteed.

Zowel de Centrale Commissie als de desbetreffende adviseurs waren van mening, dat het zowel een belang is van de gediplomeerde analisten als van de degenen, die deze in dienst hebben, dat de titel „analyst” slechts wordt gebruikt voor hen, die het volledige diploma hebben behaald.

Ten einde hierop de nadruk te leggen en tevens te stimuleren, dat het volledige examen door zoveel mogelijk gegadigden wordt afgelegd, is bij de reorganisatie besloten om voor hen, die slechts het eerste gedeelte van het examen met succes hebben afgelegd, de aanduiding leerling-analyst in te voeren. De leerling-analyst kan zich dan, afhankelijk van de gekozen richting, bekwalen voor het examen van bedrijfsanalyst (diploma A), wetenschappelijk chemisch analyst (diploma B), klinisch analyst (diploma C) enz.

De Centrale Commissie hoopt, dat bovengenoemde namen algemeen ingang zullen vinden, o.a. opgenomen zullen worden in het stelsel van rangen voor laboratorium-hulpkrachten in particuliere- en overheidsinstellingen en consequent in advertenties zullen worden gebruikt.

Voor de Centrale Commissie
J. P. W. A. van Braam Houckgeest.

Examens voor Analyst

Wijziging in de normen voor vrijstelling van het examen naar de Algemene Ontwikkeling.

De Centrale Commissie heeft besloten, dat voor kandidaten, die in 1957 of later voor de eerste maal aan de examens voor leerling-analyst (chemische of medische richting) deelnemen, het diploma van een erkende Middelbare Meisjesschool, of het bewijs van toelating tot de 4e klasse van een erkende M.M.S. geen recht meer geeft op algehele vrijstelling van het examen naar de Algemene Ontwikkeling. Deze kandidaten moeten laatstgenoemd examen afleggen in algebra en vlakke meetkunde.

Examenprogramma A (chemisch bedrijfsanalyst).

Errata.

De Centrale Commissie brengt ter kennis van belanghebbenden, dat in bovengenoemd examenprogramma (uitgave Februari 1955) de volgende verbeteringen moeten worden aangebracht:

blz. 8 (rubriek 8) regel 21 van onderen, te lezen: „voor de kandidaten die b kiezen:” enz.

idem, regel 18 van onderen, te lezen: „die c kiezen”.

blz. 15 (rubriek 18, regel 21 t/m 23 van boven, te lezen: „Gas: bepaling van de dichtheid, ammoniak, zwavelwaterstof, organische zwavelverbindingen, gasanalyse volgens Bunte, Hempel en Orsat, calorische waarde (met de calorimeter van Junkers of overeenkomstig toestel).”

Volledigheidshalve zij voorts vermeld dat de combinaties van halve rubrieken 8a en 8b, 8a en 8c, 19a en 19b, 19a en 19c, 19b en 19c ieder voor een gehele rubriek tellen.

Oproep voor het Materiaalanalystexamen tweede gedeelte, diploma D in 1955.

Om in 1955 aan dit examen te kunnen deelnemen is aanmelding voor 8 Augustus noodzakelijk en wel bij het Bureau van de Bond voor Materialenkennis, Koninginnegracht 41, 's-Gravenhage.

Aangifte uitsluitend schriftelijk op een formulier dat bij het genoemde Bureau kan worden aangevraagd. Het aanmeldingsformulier dient zo volledig mogelijk te worden ingevuld en bij inzending vergezeld te gaan van:

1. het bewijs dat men het algemeen analysexamen eerste gedeelte, het materiaalanalystexamen eerste gedeelte of het examen voor leerling-analyst (chem. richting) met gunstig gevolg heeft afgelegd of het bewijs dat men van een dezer examens is vrijgesteld. In dit laatste geval dient het geboortebewijs of een extract uit het bevolkingsregister te worden bijgevoegd.

2. opgave van de groepen waarin men geëxamineerd wenst te worden. Hierbij dient een lijst gevoegd te worden van de verrichte bepalingen voor zover deze betrekking hebben op de opgegeven groepen, gewaarmerkt door degenen die het dagelijkse en onmiddellijk toezicht op de kandidaat hebben uitgeoefend;

van iedere bepaling moet zijn aangegeven of zij één enkele maal, enige malen of vele malen zelfstandig door de kandidaat is uitgevoerd. De keuze der groepen moet geschieden uit het programma dat in Aug. 1950 is verschenen*).

3. een als onder 2 gewaarmerkte opgave omtrent de tijd (ten minste 2 jaar) gedurende welke men geregeld heeft gewerkt in een voor dat doel geschikt laboratorium (zulks ter beoordeeling door de Commissie voor het Materiaalanalystexamen).

4. het bewijs van storting of overschrijving van f 40.— op postrekening 209046 van het Bureau van de Bond voor Materialenkennis te 's-Gravenhage. Op het girostrookje vermelden dat de betaling bestemd is voor examen II D. Andere wijze van betalen is niet toegestaan.

N.B. Alleen aanmeldingen waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd worden in behandeling genomen.

Het Bureau behoudt zich het recht voor om aanmeldingen die te laat binnen komen of niet aan de eisen voldoen, terzijde te leggen, zodat de desbetreffende kandidaten niet worden opgeroepen. Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

In verband met de mogelijkheid van in het ongereede geraken van stukken is het gewenst van getuigschriften afschriften te zenden die dan „voor copie conform” door een der opleiders moeten zijn getekend.

Men zij er aan herinnerd dat het aanvullend Materiaalanalystexamen is vervallen en dat een deel van de stof van dat examen is ingedeeld bij de theorie voor het tweede deel.

Het examen zal zo mogelijk in de maand September of October worden gehouden, een vroegere of latere datum is niet geheel uitgesloten.

De Commissie voor het
Materiaalanalystexamen.

's-Gravenhage, Koninginnegracht 41.

*) Een afdruk van dit programma wordt toegezonden na storting van f 0.50 op postrekening 209046 van het Bureau van de Bond voor Materialenkennis te 's-Gravenhage. Op het girostrookje te vermelden examenprogramma Materiaalanalyst.

Examens voor Botanisch Analyst.

(Kon. Ned. Chem. Vereniging en Kon. Ned. Botanische Vereniging).

Oproep voor het Botanisch Analysexamen, eerste gedeelte en het Botanisch Analystexamen, tweede gedeelte, Diploma F.

Aanmeldingen voor de in hoofde genoemde examens worden tot uiterlijk 19 Juli 1955 ingewacht bij het Secretariaat van de Centrale Commissie voor het Analysexamen p/a Kon. Ned. Chemische Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

De aangiften moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag — voor 15 Juli a.s. — worden toegezonden en die zo volledig mogelijk moeten worden ingevuld.

Aangiften voor het Botanisch Analysexamen, eerste gedeelte, moeten vergezeld gaan van:

1. het bewijs, dat men het Algemeen Analysexamen eerste gedeelte, of het examen voor leerling-analyst (chemische richting) met gunstig gevolg heeft afgelegd;
2. opgave van alle personen, die de kandidaat voor het examen hebben opgeleid.
3. een verklaring omtrent de duur der praktische opleiding, ondertekend door degenen, onder wier onmiddellijke leiding men heeft gewerkt.
4. Bewijs van storting of overschrijving van een bedrag van f 25.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analysexamen der Kon. Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft (1 F). Andere wijze van betalen is niet toegestaan.

Aangiften voor het Botanisch Analysexamen, tweede gedeelte, moeten vergezeld gaan van:

1. het bewijs, dat men het botanisch analysexamen, eerste gedeelte, met gunstig gevolg heeft afgelegd. (Zoals vanzelf spreekt, geldt dit niet voor degenen, die zich tegelijkertijd voor het botanisch analysexamen, eerste gedeelte, aanmelden).
2. een opgave van de werkzaamheden, die men gedurende de practijktijd heeft verricht, vallende onder de in het laatst

verschenen examenprogramma (September 1954) vermelde eisen. Deze opgave moet gewaarmerkt zijn door degenen, die het dagelijkse en onmiddellijke toezicht op de candidaat hebben uitgeoefend.

3. een als onder 2 gewaarmerkte opgave omtrent de tijd (ten minste 2 jaar) gedurende welke men *geregeld* in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt.
4. Opgave van het keuzeonderwerp.
5. Bewijs van storting of overschrijving van een bedrag van f 40.— op girorekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen der Kon. Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. *Andere wijze van betalen is niet toegestaan. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft. (II F).*

N.B. Alleen stukken, waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd, worden in behandeling genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eisen voldoen, terzijde te leggen, zodat de desbetreffende candidaten niet worden opgeroepen.

Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

In verband met de mogelijkheid van verloren gaan of in het ongereede raken van stukken is het zeer gewenst van getuigschriften afschriften te zenden, die dan „voor copie conform” door een der opleiders moeten zijn getekend.

's-Gravenhage,
Lange Voorhout 5.

De Centrale Commissie
voor het Analystexamen.

Mededelingen van verwante verenigingen

The Faraday Society.

General Discussion on The physical chemistry of enzymes.

10 t/m 12 Augustus 1955 te Oxford.

Bovengenoemde General Discussion waarvan het programma, dat op het Redactie-bureau ter inzage ligt, 29 voordrachten vermeldt, waaronder een van onze landgenoten Dr. J. A. Cohen, R. A. Oosterbaan en H. Jansz (Laboratorium der Rijksverdedigingsorganisatie T.N.O., over: The mechanism of action of esterases) zal op Woensdag 10, Donderdag 11 en Vrijdag 12 Augustus 1955 in het Laboratorium voor Physiologie van de Universiteit, Parks Road, te Oxford worden gehouden.

Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Zomervergadering

Vrijdag 10 Juni 1955 te Kootwijk.

Excursie naar het Centrum voor Radio-astronomie.

De voordrachten, die gehouden zullen worden in het Hotel „Kootwijk-Radio”, dienen als inleiding tot het bezichtigen van de apparatuur door de Stichting „Radiostraling van zon en melkweg” en door de P.T.T. in de buurt van het Radiostation te Kootwijk opgesteld.

Dag orde:

- 11.00—11.40 h: J. H. Oort (Leiden): Gegevens over de structuur van het melkwegstelsel afgeleid uit waarnemingen bij 21 cm golflengte.
- 11.45—12.15 h: C. A. Muller (Kootwijk): De ontvanger voor waarneming van de 21 cm lijn van interstellair waterstof.
- 12.20—12.50 h: A. D. Fokker Jr. (Den Haag): P.T.T. en radio-astronomie.
- 13.15—14.00 h: Gemeenschappelijke lunch.
- 14.00—16.15 h: Rondleiding.

Degenen die aan deze excursie en/of de gemeenschappelijke lunch wensen deel te nemen wordt verzocht daarvan zo spoedig mogelijk bericht te zenden aan Dr. J. C. van den Bosch, Zeeman Laboratorium, Plantage Muidergracht 4, Amsterdam-C. Bussen zullen de deelnemers des morgens van station Amersfoort naar het Radiostation te Kootwijk brengen. Deze bussen vertrekken om precies 10 uur van station Amersfoort (treinen uit de richtingen Groningen, Utrecht en Amsterdam komen aan in Amersfoort om resp. 9.38, 9.49 en 9.52 u). 's Middags zullen zij omstreeks 16.30 u van het Radiostation vertrekken naar station Amersfoort. Kosten van de bus: retour f 2.50 p.p.

In Hotel Kootwijk-Radio zal gelegenheid zijn gezamenlijk een eenvoudige lunch te gebruiken. Kosten f 2.30.

De dames van de heren leden zijn eveneens van harte welkom.

J. C. van den Bosch, 2e secretaris.

Korte samenvattingen.

Gegevens over de structuur van het melkwegstelsel, afgeleid uit waarnemingen bij 21 cm golflengte.

door J. H. Oort.

De waarnemingen te Kootwijk hebben voornamelijk betrekking op de emissielijn van waterstof bij 21 cm golflengte die door de interstellaire gaswolken uitgezonden wordt. De emissielijn is verbreed door Doppler-effect. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door de rotatie van het Melkwegstelsel, anderzijds door „toevalige” bewegingen der gaswolken. De hoeksnelheid van het Melkwegstelsel neemt van binnen naar buiten af.

Neemt men in een bepaalde richting waar dan zal ten gevolge van deze differentiële rotatie de snelheid der gaswolken langs de gezichtslijn variëren met de afstand van de zon. Analyse van het lijnprofiel maakt het dus mogelijk de verdeling der waargenomen waterstofatomen door de ruimte af te leiden.

Het blijkt dat de waterstof opgehoopt ligt in spiraalvormig gewonden armen. De structuur dezer armen is te Kootwijk gedurende de laatste 3 jaar uitvoerig onderzocht. Daarnaast hebben onderzoeken plaatsgevonden over de wijze waarop de rotatiesnelheid varieert met de afstand tot het centrum en tevens over de „turbulente” eenheden in het interstellair gas.

De spiraalstructuur is een verschijnsel dat waarschijnlijk nauw samenhangt met de evolutie van een sterrenstelsel. Er bestaat echter nog geen bevredigende theorie over de oorsprong dezer structuur.

De ontvanger voor waarneming van de 21 cm lijn van interstellair waterstof

door C. A. Muller.

Na een kort overzicht van de waarnemingsmethodes en de instrumentele problemen van de radiosterrekunde wordt de ontvanger besproken, waarmee reeds enige jaren waarnemingen van de 21 cm in Kootwijk worden verricht. Tot dusver werd hierbij een in Kootwijk opgestelde 7.5 meter parabolische reflector gebruikt, maar in de loop van dit jaar zal de grote reflector, die bij Dwingeloo (Dr.) in aanbouw is voor deze metingen in gebruik worden genomen.

P.T.T. en Radio-astronomie

door A. D. Fokker Jr.

Behalve door zijn vertegenwoordiging in de Stichting Radiostraling van Zon en Melkweg geeft de P.T.T. ook blijk van belangstelling voor Radio-astronomie door eigen werkzaamheid op dit terrein. Radio-astronomie wordt in PTT-verband bedreven door de afdeling voor Ionosfeer-onderzoek en Radio-astronomie. Het belangrijkste motief voor deze eigen activiteit berust op de storende werking welke van de zon op de radioverbindingen wordt ondervonden. Het is dan ook in hoofdzaak de radiostraling van de zon welke wordt waargenomen; de dagelijkse observatie van deze straling is het hoofdprogramma. De PTT levert hiermee een bijdrage tot de continue bewaking van de zon, zoals die door een aantal observatoria, over de hele wereld verspreid, wordt onderhouden. Op het ogenblik worden de waarnemingen op 2 frequenties verricht: 200 MHz ($\lambda = 1.5$ m) en 545 MHz ($\lambda = 55$ cm). Over enige tijd zullen waarnemingen op 3000 MHz ($\lambda = 10$ cm) hieraan worden toegevoegd. Deze dagelijkse observaties vinden plaats te Nederhorst den Berg, waar het ontvangstation van de PTT is gevestigd. De apparatuur wordt gebouwd te Kootwijk; hier worden ook proeven van meer experimentele aard gedaan, zoals bijv. met een grote, in de grond uitgegraven, parabolische reflector.

Naast de continue observatie van de zon worden, voor zover mogelijk, ook waarnemingen van meer gespecialiseerde aard verricht. In dit verband moet de interferometer te Nederhorst den Berg worden genoemd alsmede de mogelijkheid tot het snel registreren van de stormachtige zonnenuis (dit is een verhoging van het normale ruisniveau, welke is opgebouwd uit een groot aantal afzonderlijke radiostoten). In Nederhorst den Berg bevindt zich voorts een heliostaat met spiegeltelescoop en monochromatisch filter, waardoor de visuele verschijnselen op de zon kunnen worden vergeleken met het gedrag van de zon op radio-frequenties.

Tenslotte zij vermeld, dat des nachts regelmatig het scintilleren van de puntvormige radiobron in het sterrebeeld de Zwaan wordt gevolgd, terwijl te Kootwijk gedurende de afgelopen maanden metingen op een golflengte van 10 cm van de thermische radiostraling van de maan zijn verricht. In de toekomst zal voorts de polarisatiegraad van de stormachtige zonnenuis worden gemeten. Vooral het snel registreren, gelijktijdig van de rechts- en van de linksdraaiende component der straling, zou wel eens tot interessante resultaten kunnen leiden.

Bond voor Materialenkennis.

(Bureau, 's-Gravenhage, Koninginnegracht 41, telefoon 115817).

Studiekern Galvanotechniek.

Op Vrijdag 10 Juni 1955 zal de Studiekern Galvanotechniek een bijeenkomst houden in het Gebouw voor Kunsten en Wetenschappen, Mariaplaats, te Utrecht.

De heer P. H. Meuldijk van Platingchemie te 's-Hertogenbosch zal spreken over *Glansnikkelen*.

Aanvang 14.30 uur; einde ca. 17 uur.

Mededelingen van verschillende aard

Internationale Technische Hulp.

Vacatures in Australië.

De Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization roept sollicitanten op voor een betrekking als research-chemicus bij de:

- A. Fishermen's Bend te Melbourne, Australië, afdeling organische chemie, onderafdeling Alkaloiden.
- B. Fishermen's Bend te Melbourne, Australië, afdeling organische chemie.
- C. Division of Building Research te Victoria, Australië.

Voor de aan deze posities verbonden eisen en voorwaarden moge naar onderstaande Engelse teksten worden verwezen:

ad A. Duties: To carry out investigations on the chemistry of substances given out by plant roots.

Qualifications: University honours degree in science with organic chemistry as a major subject. Knowledge and some experience in the use of modern techniques of isolation and separation are essential. Experience in research on natural products and interest in plant chemistry are desirable.

The successful candidate may be required to spend a short period visiting British laboratories before taking up duties in Melbourne.

Salary: Dependent on qualifications and experience commencing salary will be determined within the range of Research Officer, £A 1184-£A 1730 p.a., 13 increments, subject to efficiency review at £A 1268 and £A 1520 p.a.

ad B. Duties: To take part in work upon the chemistry of wool wax acids, including further examination of the component hydroxy, straight and branched chain acids, together with the preparation of derived materials likely to have uses in industry.

Qualifications: University honours degree in science with organic chemistry as a major subject, or equivalent qualifications, with further post-graduate research experience.

Salary: Dependent on qualifications and experience, commencing salary will be determined within the range of Research Officer, £A 1184-£A 1730 p.a., 13 increments, with efficiency bars at £A 1268 and £A 1520 p.a.

ad C. Duties: To carry out investigations on the extensive use of fibrous plaster as a lining material for building and the problems connected with the painting of fibrous plaster with particular attention to the interaction between the paint and the plaster, including the relationship between the chemical and physical characteristics of the plaster as well as to the behaviour of the decorative treatment; the study of the pore structure of the fibrous plaster and of the movement of moisture through that structure. Contact will be maintained with manufactures, and some field work, requiring inter-State travel, will be necessary.

Qualifications: University honours degree or equivalent in science and preferably with research experience.

Salary: Dependent on qualifications and experience, the commencing salary will be determined within the range of Senior Research Officer, £A 1814-£A 2070 p.a., £A 42 increments, subject to efficiency review at £A 1898 p.a. or Research Officer, £A 1184-£A 1730 p.a., 13 increments, subject to efficiency review at £A 1268-£A 1520 p.a.

Het salaris zal met de vast te stellen datum van vertrek naar Australië ingaan of aanvangen van de datum af, dat gegadigde voor niet langer dan 14 dagen in Engeland te werk wordt gesteld. Tot het vertrek uit Engeland wordt het salaris in Engelse ponden betaald, daarna in Australische courant. De overtochtkosten van gegadigde en zijn eventueel gezin komen voor rekening van de werkgever.

Indien de gegadigde voldoet aan een desbetreffend medisch onderzoek zal hij kunnen contribueren aan het Commonwealth

Superrannuation Fund of aan het Commonwealth Provident Account voor een pensioenfonds.

Gegadigde wordt verzocht hun in het Engels gestelde sollicitaties respectievelijk onder no. 590/551 (voor functie A), 590/552 (voor functie B) en 390/217 (voor functie C) voor 24 Juni 1955 in te dienen bij het Australian Scientific Liaison Office, Africa House, Kingsway, London W.C. 2 en te richten aan de heer W. Ives, Chief Liaison Officer, aldaar.

De sollicitatie dient gegevens te omvatten omtrent naam en voornamen, woonplaats, datum en jaar van geboorte, nationaliteit, gezinssamenstelling, tegenwoordige betrekking, bijzonderheden over opleiding en ervaring, militaire dienst en bij voorkeur vergezeld te gaan van ten minste twee adressen voor referenties; indien aanwezig, dienen copieën van ten hoogste vier getuigschriften te worden toegevoegd.

Commission Internationale des Industries Agricoles.

Symposia.

Les matières étrangères et éléments synergiques dans les aliments.

De C.I.I.A. heeft met instemming van het „Bureau International Permanent de Chimie Analytique” het initiatief genomen tot het houden van een viertal symposia over bovengenoemd hoofdthema.

1e symposium.

6-9 Juli 1955 te Wenen.

Het eerste symposium dat door de Oostenrijkse Gesellschaft für Ernährungsforschung in samenwerking met de Hochschule für Bodenkultur in Wenen, de Arbeitsgemeinschaft für Volksgesundheit, het Fachverband der Nahrungs- und Genussmittel-Industrie, de Oostenrijkse Biochemische Gesellschaft en de Oostenrijksche Chemiker Verein, georganiseerd wordt zal van 6-9 Juli 1955 te Wenen worden gehouden.

Dit eerste symposium zal handelen over:

Adjonction d'éléments non alimentaires en vue d'améliorer les qualités organoleptiques des aliments. (aspect, odeur, consistance, saveur).

Programma:

6 Juli:

1. Rôle psychologique dans l'alimentation. (Prof. Brucke, Vienne).
2. Influence sur la nutrition. (Prof. Diemair, Francfort).

7 Juli:

3. Autres actions physiologiques. (Prof. Truhaut, Paris; Prof. Marotta, Rome).
4. Méthodes pratiques de détermination de la toxicité. (Prof. Frazer, Birmingham).

8 Juli:

5. Recherches et identification:
 - a. méthodes physiques. (Prof. O. Högl, Berne).
 - b. méthodes chimiques. (Dr. J. Kufferath, Bruxelles).
 - c. méthodes biologiques. (Dr. J. A. A. Mossel, Utrecht).

9 Juli:

6. Nomenclature des améliorants tolérables, doses et normes de pureté de ces corps. (Prof. K. Bergner, Stuttgart).
7. Bases d'une réglementation internationale. (Dr. Bielefeldt, Copenhagen; Dr. A. Toubeau, Paris; Prof. Villanua, Madrid).
8. Conclusions. Prof. A. Szilvinyi, Vienne.

Het 2e Symposium, waarvan evenals van het 3e en 4e nog geen datum en plaats bekend is gemaakt, zal handelen over:

Intégrité biologique des aliments et pratiques industrielles.

Programma:

Eléments synergiques dans les aliments.

Le raffinage des produits alimentaires et ses conséquences sur leur valeur alimentaire.

Répercussions sur la santé publique- maladies de carence.

Améliorations de la valeur nutritive des aliments.

- a. En matières minérales.
- b. en protéines animales et acides aminés.
- c. en vitamines.

Conclusions.

Lutte contre les propagandes abusives.

Base d'une normalisation internationale concernant la définition de l'aliment complet.

Normes d'étiquetage garantissant la valeur hygiéniques des aliments; création d'un label international de qualité.

Het 3e symposium zal handelen over:

RépercuSSION des conditions de production, de transformation, de conservation de conditionnement et d'emballage, sur la valeur hygienique des aliments.

Programma:

Influence des méthodes de production agricole:

1. Engrais, oligo-éléments, hormones synthétiques de croissance et de production, substances vitaminogènes.
2. Pesticides, Recherche, dosages, tolérance.
3. Antibiotique.
4. Maturation artificielle.

Influence des méthodes de transformation industrielle des produits naturels:

1. Contaminations accidentelles.
2. Répercussions des méthodes de traitement sur la stabilité de certains facteurs essentiels.

Influence des méthodes de conservations, de conditionnement et d'emballage.

1. Agents chimiques de conservation (antiseptiques, antifermen-taires, antioxydants, germicides, etc.).
2. Enrobages protecteurs (paraffine, etc.).
3. Emballages (feuilles métalliques, plastiques, papiers spéciaux, etc.).

Nomenclature des oligo-éléments, indispensables. Détermi-nation des seuls maxima.

Nomenclature des antiseptiques tolérables. Quantités maxima admissibles.

Van het 4e symposium is nog slechts bekend dat het zal han-delen over:

Les aliments artificiels.

Wij ontvangen:

(56) Van G. Dikker & Co., Hengelo, De prijslijst behorende bij de brochure „Seriefabrikaten” no. 565.

(57) Een overdruk uit *Advances in Chemistry Series*. Pieter Honig: Journals, annual reports, and yearbooks devoted tot sugar production, or containing some papers of value.

(58) Een brochure over Studiereizen door Europa, georgani-seerd door de Deutsche Studienreisen Gesellschaft e.V., Veil-lodterstrasse 1, Nürnberg, in verband met belangrijke medische en andere wetenschappelijke congressen in Europa.

(59) Van het Rubberinstituut T.N.O., de volgende overdruk-jes:

- a) Prof. Dr. G. E. van Gils: München 1954. Beschouwingen betreffende de van 20—23 October 1954 te München gehou-den bijeenkomst van de Duitse „Kautschuk Gesellschaft”.
- b) Ir. L. L. Ho: Overzicht van enkele karakteristieke eigen-schappen van butadieen-acrylnitril copolymeren.
- c) Prof. Dr. G. E. van Gils: Rubber-hars combinaties.
- d) Drs. J. W. H. Zijp: Papierchromatografische indentifizie-ring der Vulkanisationsbeschleuniger.

(60) 18th Annual Report of the „Rubber-Stichting” covering 1954.

Vraag en Aanbod

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Kon. Ned. Chem. Vereniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

2e plaatsing.

- * R. Adams, *Organic Reactions* VII.
- * Wild, *Characterisation of org. comp.*
- Shriner & Fuson, *Identification of org. comp.*
- Hutin, *L'alchimie; les sociétés secrètes.*
- Besant, *Esoteric chemistry.*
- Organic Syntheses, Coll. Vol. I, II, III.*
- Richter-Anschütz, *Chemie d. C-Verb. dl III aromaten.*
- * H. C. Brinkman, *De bouw der atomen en moleculen.*
- * Grunze-Thilo, *Papierchromatografie der kondensierten Phos-phate.*

Ter overneming aangeboden:

- * Gildemeister und Hoffman, *Die ätherischen Oele*, 3 dln., 2e druk.
- Kolbeck, *Plattner's Probierekunst mit dem Lötrohre.*
- Bauer, *Nahrungsmittelchemisches Praktikum* 1911.
- Kremann, *Die periodischen Erscheinungen in der Chemie.*

van Lommel, *Experimental Physik*, 24—26. Auf.

Symposia 1943—44.

Structuur en eigensch. van macromol. stoffen.

Theorie der sterke electrolyten.

Sterke electrolyten en electr. dubbellaag.

Sporenelementen.

Kringprocessen i. d. Biochemie.

Technologie v. d. volledig synth. Kunststoffen.

Verband tussen chem. structuur en physiologie.

2e plaatsing.

* Burettendoos: 3 buretten, maatkolpjes, 4 pipetten.

De enige van een inzender afkomstige opgave of de eerste van een serie van eenzelfde inzender afkomstige opgaven is met een ster gemerkt.

Reflectanten kunnen daardoor volstaan met insluiting van eenmaal porto voor door-zending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.

Zie de advertenties in no. 21.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 22.

Proctor & Gamble, Cincinnati (Ohio) heeft vacatures voor „chemical engineers” en „chemists” (Dr. Chemie).

Aan de Academie Minerva (afd. M.T.S.) wordt m.i.v. 1 Sep-tember gevraagd een leraar in de scheikunde, volledige be-trekking).

Bij de Rijksdienst Gasvoorziening te 's-Gravenhage bestaat plaatsingsmogelijkheid voor een scheikundig ingenieur.

Unilever N.V. zoekt voor het bacteriologisch laboratorium van haar vleeswarenfabriek N.V. H. Hartog's Fabrieken te Oss, een jong chemicus, ir. of Drs. met hoofdvak bacteriologie.

Algemene Kunstzijde Unie N.V. te Arnhem zoekt voor het laboratorium voor fundamentele research te Utrecht een — bij voorkeur gepromoveerd — research chemicus.

Gevraagde betrekkingen

885: Chem. doctorandus met enige jaren ervaring op gebied van de diazotypie zoekt werkring.

887: Jong scheikundig ingenieur, organisch-technische richting, 1 jaar ervaring in onderzoek enzymen, zoekt tijdelijke werkring (eventueel ook onderwijs).

Agenda van vergaderingen

18 Mei—3 Sept.: E 55 (Rotterdam). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pag. 763, 900; 51 (1955) pg. 382.

30 Mei—10 Juni: Canadian International Trade Fair (Toronto). Zie Chem. Weekblad pg. 72.

1—11 Juni: British Plastics Exhibition and Connection. National Hall, Olympia Londen. Aankondigingsformulier ter inzage op Redactie bureau.

5—20 Juni: Internationale Petroleum Tentoonstelling (Napels). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pg. 863; 51 (1955) pg. 241.

6—15 Juni: 4e Wereldpetroleumcongres (Rome). Zie Chem. Weekblad 50 (1954), pg. 480, 515, 641, 798, 814; 51 (1955) pg. 10, 329.

7 Juni: Nederl. Congres voor Openbare Gezondheidsre-geling (Utrecht). Klein Congres. Men zie Chem. Weekblad pg. 385.

8 Juni: Bond voor Materialenkennis (Hengelo). M. Elton, B. Sc., *Textile fibre lubrication*. Zie Chem. Weekb. pg. 384.

9 Juni: Bond voor Materialenkennis (Tilburg). M. Elton, B. Sc., *Textile fibre lubrication*. Zie Chem. Weekb. pg. 384.

10 Juni: Bond voor Materialenkennis, Studiekern Galvano-techniek (Utrecht): P. H. Meuldijk, Glansnikkelen. Zie Chem. Weekblad pg.

Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 94.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94—96 en 277—278.