

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	891	Verenigingsnieuws.	903
Mevrouw Ir. H. J. van Dorsser-Goudsmit, Weerstand van glas tegen plotselinge temperatuurwisselingen.		Mededelingen van het Secretariaat. — Referendum vacatures 1956. — Secties. — Chemische Kringen.	
Mejuffrouw Ir. E. Hoekstra en F. C. van Dorp, Enige ervaringen in het bedrijfslaboratorium met de analyse van synthetische silicaten.		Mededelingen van verwante verenigingen.	904
Dr. W. M. Smit, IJkpunten voor thermometrie. 3.		Mededelingen van verschillende aard.	905
<b>Uit Wetenschap en Techniek.</b>	901	Wij ontvingen.	905
Dr. C. van Heerden, Jahrestreffen 1955 der Verfahrens-Ingenieure München, 3-5 October.		Vraag en Aanbod.	906
Boekbesprekingen.	902	Aangeboden betrekkingen.	906
Personalía.	903	Gevraagde betrekkingen.	906
		Agenda van vergaderingen.	906

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*Weerstand van glas tegen plotselinge temperatuurwisselingen<sup>\*)</sup>

door H. J. van Dorsser—Goudsmit.

666.115 : 539.377

Besproken worden de verschijnselen, die optreden wanneer bij een glazen bol de temperatuur van het oppervlak plotseling wordt veranderd.

De spanningen, die in de bol ontstaan worden berekend.

De barsten die ontstaan worden bestudeerd, in enkele gevallen met behulp van filmopnamen, waarbij 64 beelden per sec werden opgenomen. Bij het plotseling afkoelen van een bol van 100° tot 0° C ontstaat na ongeveer 1/4 sec een ringvormige barst volgens een grote cirkel van de bol. Ongeveer 1/8 sec hierna ontstaat een tweede ringvormige barst, loodrecht op de eerste, deze loopt echter maar over het halve oppervlak van de bol. Deze manier van barsten is reproduceerbaar, wanneer men de bollen van tevoren goed heeft uitgedroogd. Na het ontstaan van deze beide barsten wordt het verder barsten onoverzichtelijk.

Bij plotseling verhitten in een vlam van ongeveer 1000° C ontstaat na ongeveer 6 sec radiale breuk, die van het hart van de bol uitgaat.

Er worden bovendien enige gevallen besproken, waarbij de wijze van barsten weer geheel anders is.

De verschijnselen worden kwalitatief, sommige zelfs min of meer kwantitatief verklaard.

## 1. Inleiding.

Een van de voornaamste factoren, waardoor de bruikbaarheid van vuurvaste materialen wordt bepaald, is de weerstand tegen plotselinge temperatuurwisselingen. Het is dus van belang hierover kwantitatieve gegevens te verkrijgen. De eersten die zich daarmee bezighielden waren *Winkelmann* en *Schott*<sup>1)</sup>. Zij beperkten zich tot glas en berekenden, uitgaande

van een lichaam dat oorspronkelijk spanningsvrij was en dat overal dezelfde temperatuur had, de spanningen die ontstaan wanneer dat lichaam aan een plotselinge temperatuurverandering wordt onderworpen. Deze spanningen kunnen zowel druk- als trekspanningen zijn, en zijn te wijten aan het verschillend uitzetten van de verschillende volume-elementen van het lichaam. Daar de treksterkte van glas aanzienlijk kleiner is dan de druksterkte springt volgens hen het materiaal wanneer de trekspanning zo groot wordt dat de treksterkte van het glas zou worden overschreden. Zij voeren de „weerstandscoefficient” in

\*) Voordracht, gehouden op de vergadering van de Nederlandse Keramische Vereniging van 9 September 1955 te Eindhoven.

die, uitgedrukt in enige fysische grootheden van het materiaal een maat is voor het plotseling aangebrachte temperatuurverschil, dat het glas kan verdragen. Daartoe wordt de verhouding van de treksterkte van het materiaal P en de spanning  $\sigma$ , die op een bepaalde plaats na een bepaalde tijd tengevolge van een bepaalde temperatuursprong ontstaat, berekend.

Ze vinden:

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{1}{B} \cdot \frac{P}{E\alpha} \sqrt{\frac{\lambda}{\rho c}} \cdot \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{B\Theta} \cdot F.$$

Hierin is B een constante, waar de bij  $\sigma$  behorende plaats en tijd in zitten, verder is

E de elasticiteitsmodulus

$\alpha$  de lineaire uitzettingscoëfficiënt

$\lambda$  het warmtegeleidsvermogen

$\rho$  de soortelijke massa en

c de soortelijke warmte van het materiaal

$\Theta$  is de temperatuurverandering van het oppervlak.

F wordt de thermische weerstandcoëfficiënt genoemd. Hoe groter deze is, des te groter is P/ $\sigma$ , dus des te groter is het temperatuurverschil, dat het glas kan verdragen.

Norton<sup>2)</sup> komt, mede dank zij experimenten aan vuurvaste stenen, tot de conclusie, dat breuk door het overschrijden van de trek- of van de schuifsterkte veroorzaakt kan worden. Koelt men een lichaam snel af, dan zal de buitenste laag krimpen en tangentieel onder trek komen te staan; verhit men daarentegen het lichaam dan zal aan de buitenkant druk en aan de binnenkant trek ontstaan, beide ook in tangentiële richting. Bij plotseling afkoelen neemt hij scheuren onder een hoek van 90° met het oppervlak waar, bij verhitten daarentegen maken de barsten een hoek van 45° met het oppervlak. Hij concludeert hieruit, dat bij afkoelen de breuk veroorzaakt wordt door het overschrijden van de treksterkte, bij verhitten door het overschrijden van de schuifsterkte.

Kingery<sup>3)</sup> constateert, dat bij verhitten ook de trekspanning, die binnen in het lichaam ontstaat de oorzaak van breuk kan zijn. Of de schuifspanning aan het oppervlak of de trekspanning binnen in het lichaam oorzaak van de breuk is hangt af van het aangebrachte temperatuurverschil en van de verhouding tussen schuif- en treksterkte.

## 2. Het berekenen van de spanning.

De theoretische behandeling van het probleem is voor een bol en een plaat eenvoudiger dan voor een cylinder. Bij de bol hebben we bovendien het voordeel, dat er geen randeffecten zijn, zoals dit bij de vlakke plaat en de cylinder het geval is. Daarom werd met bolvormige proeflichamen gewerkt, waarvan het oppervlak aan een plotselinge temperatuurverandering werd onderworpen. De proeven werden aan glas verricht, daar dit materiaal homogeen is.

Men kan de temperatuur van de bol als functie van de straal en de tijd uitrekenen met behulp van de vergelijking voor de warmtegeleiding. Daarbij moeten dan de begin- en de randvoorwaarde aangepast worden aan ons probleem. Wanneer we veronderstellen, dat de buitenste schil van de bol bij het plotseling opwarmen of afkoelen onmiddellijk de temperatuur van de omgeving aanneemt wordt de oplossing van de vergelijking voor de warmtegeleiding:

$$\Theta = 2\Theta_b \sum_{m=1,2, \text{ enz.}}^{\infty} e^{-\frac{km^2\pi^2t}{R^2}} \cdot \frac{R}{r} \sin \frac{m\pi r}{R} \left[ \frac{1}{m\pi(-1)^{m+1}} \right]. \quad (1)$$

$\Theta$  is de temperatuur ter plaatse r, verminderd met de oorspronkelijke temperatuur  $\Theta_b$  van de bol.

$k = \sqrt{\lambda/\rho c}$  en heet de temperatuurvereffeningscoëfficiënt.

R is de straal van de bol.

Met nadruk zij er op gewezen, dat bovenstaande oplossing slechts geldt voor het geval van oneindig goede warmteoverdracht tussen bol en omgeving. Wanneer de warmteoverdracht tussen de beide media niet oneindig goed is, volgt uit de randvoorwaarde een warmteoverdrachtscoëfficiënt, die een maat is voor de warmtestroom via het oppervlak van de bol. Deze warmteoverdrachtscoëfficiënt komt dan ook te voorschijn in de formule voor de temperatuurverdeling, die nu veel ingewikkelder wordt. We zullen hier niet verder op ingaan.

Ook de *spanningstoestand* waarin de bollen komen door het aanbrengen van een plotseling temperatuurverschil kan nu met behulp van de temperatuurverdeling berekend worden:

Uit de voorwaarden, waaraan de rek van de bol moet voldoen volgt:

$$r^3\sigma_r = -\frac{2\alpha}{1-\mu} \int_0^r r^2 \Theta dr + C \quad (2)$$

$\sigma_r$  is de spanning in radiale richting, C is een constante, die volgt uit de voorwaarde dat  $\sigma_r$  aan de rand van de bol nul is, immers daar kan de bol in radiale richting vrij uitzetten.

Uit de evenwichtsvoorwaarde voor een stukje van de bolschil volgt:

$$\sigma_t = \sigma_r + \frac{r}{2} \frac{d\sigma_r}{dr} \quad (3)$$

$\sigma_t$  is de spanning in tangentiële richting.

Vullen we (1) en (2) in en berekenen we met dit resultaat  $\sigma_t$  uit (3) dan vinden we  $\sigma_r$  en  $\sigma_t$  als functie van r en t bij een bepaalde omgevingstemperatuur.

Voor grote t (in de orde van grootte van 10 sec) kunnen nu  $\sigma_r$  en  $\sigma_t$  numeriek als functie van de straal van de bol berekend worden. Bij de proefnemingen bleek echter, dat de tijd tot het springen van de bollen ongeveer  $\frac{1}{4}$  sec bedraagt. Vullen we deze tijd in onze formules in, dan convergeert de reeks . . . (1) niet snel genoeg om  $\sigma_r$  en  $\sigma_t$  op deze wijze eenvoudig te berekenen. Daarom werden de temperatuurverdelingen voor kleine tijden gebruikt, zoals die door Williamson en Adams<sup>4)</sup> worden opgegeven. Daaruit kan vrij gemakkelijk  $\int r^2 \Theta dr$  opgelost worden, en met behulp van deze oplossing kunnen  $\sigma_r$  en  $\sigma_t$  als functie van r berekend worden.

Fig. 1 geeft het resultaat van een dergelijke berekening.

## 3. Proefnemingen aan glas.

Er werd gewerkt met:

1. Kinderknikers met een diameter van 15 mm.
2. Bollen, die speciaal voor dit onderzoek in Leerdam\*) gemaakt werden van normaal kalksodaglas (75 % SiO<sub>2</sub>, 15 % Na<sub>2</sub>O en 10% CaO) en die een diameter hadden van 25 mm.

\*) Op deze plaats zij Dr. F. W. Klaarenbeek nogmaals bedankt voor de fabricage van deze bollen.

Voor er met proeven begonnen kon worden moesten de bollen zorgvuldig spanningsvrij worden gegloeid. Hiertoe werden ze verhit tot even onder het verwerkingspunt (ongeveer 550 °C) en een uur op deze temperatuur gehouden. Daarna werden ze zeer langzaam gekoeld. Optisch werd gecontroleerd of de spanningen er uit waren; indien dit niet het geval was werd de bewerking herhaald.

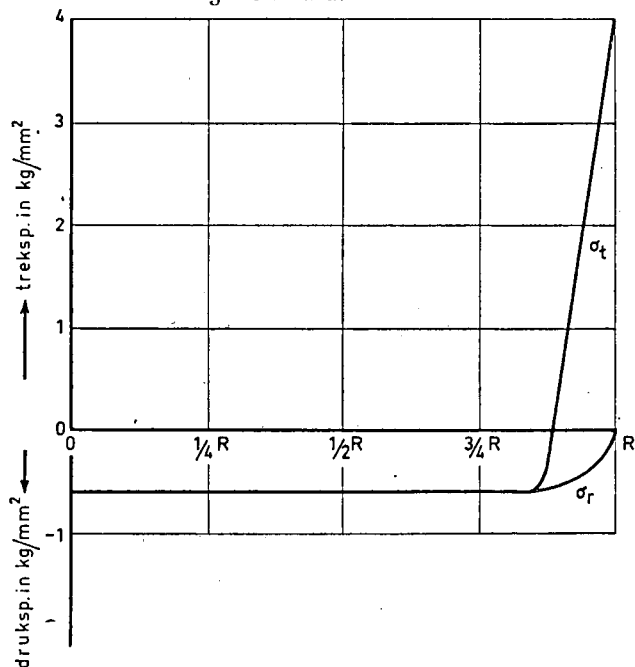


Fig. 1. Afkoeling van een bol van 100° C in ijs.  $\sigma_r$  en  $\sigma_t$  als functie van  $r$ , na  $t = \frac{1}{4}$  sec bij oneindig goede warmteoverdracht.

Er blijkt een essentieel verschil te bestaan tussen de aard van de breuk bij afkoelen en bij verhitten; de barsten ontstaan nl. in deze verschillende gevallen op geheel andere plaatsen en zijn van geheel andere aard.

A. Het barsten bij plotseling afkoelen.

Een bol die oorspronkelijk een temperatuur van 100° C heeft, wordt plotseling tot 0° afgekoeld door hem in ijswater van 0° te werpen (zie fig. 2).

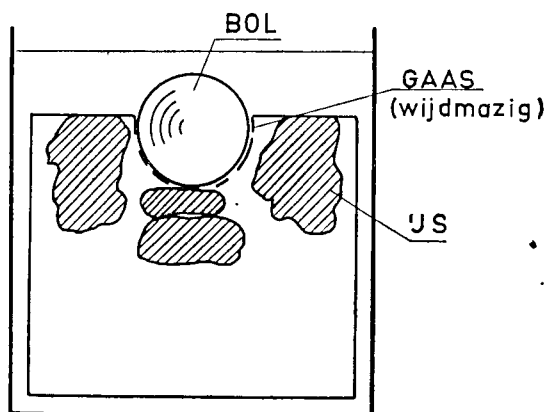


Fig. 2. Doorsnede van de cuvet waarin de bollen werden gefilmd.

Omdat het barsten zeer snel na het onderdempelen begint, werd het proces van het onderdempelen in ijswater af gevolgd met een camera die 64 beelden per sec opneemt. De eerste barst ontstaat ongeveer  $\frac{1}{4}$

sec na het onderdempelen. Deze barst is ringvormig en loopt volgens een grote cirkel van de bol (zie fig. 3 en 4). De barst staat dus steeds loodrecht op een ter plaatse te denken raakvlak aan de bol. Ongeveer  $\frac{1}{8}$  sec later ontstaat een tweede barst, loodrecht op de eerste, zo een halve tweede grote cirkel vormend. Fig. 3 geeft een opeenvolgend aantal beelden van een filmopname en toont deze beide barsten duidelijk.

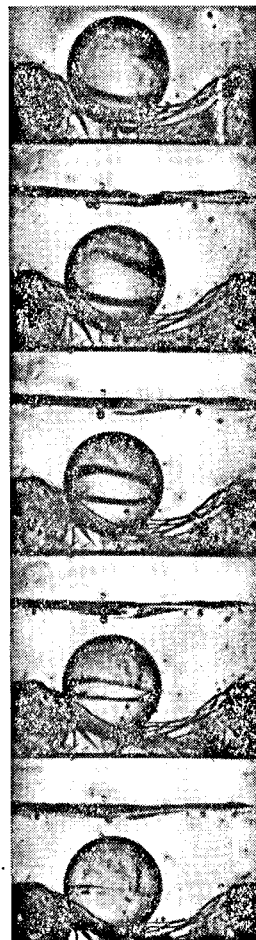


Fig. 3. Opeenvolgende beelden van een van de filmopnamen, resp. 0.38 tot 0.44 sec na het onderdempelen opgenomen.

Hierna ontstaan successievelijk nog meer barsten, echter altijd zo, dat ze van een van de vorige uitgaan en daar een hoek van 90° mee maken, reden waarom we aannemen, dat ze van een oudere barst zijn uitgegaan. De nieuwe barst loopt door tot hij een oudere bereikt; deze behoeft hij niet onder een hoek van 90° te treffen.

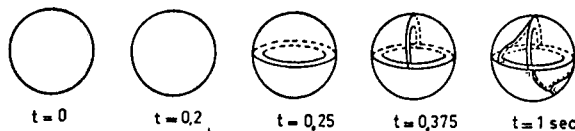


Fig. 4. Schema van de manier van barsten van een bol, die plotseling wordt afgekoeld.

Deze verschijnselen verklaren we als volgt: Uit de berekeningen blijkt, dat de tangentiële trekspanning aan de rand van de bol,  $\frac{1}{4}$  sec nadat de bol in ijswater is gebracht, ongeveer 4 kg/mm<sup>2</sup> bedraagt (zie figuur 1). Daar de bol op dat moment aan de rand begint te scheuren en omdat de trek-

sterkte van het glas iets beneden de  $4 \text{ kg/mm}^2$  ligt (bij een trekproef aan hetzelfde glas verricht werd  $3.7 \text{ kg/mm}^2$  gemeten) nemen we aan, dat het bereiken van de treksterkte de oorzaak van het begin van het scheuren is.

De spanningstoestand, die in de bol ontstaat, kan beschreven worden met behulp van de hoofdspansingen in de hoofdspansingsrichtingen. Dat betekent, dat in die richtingen geen schuifspanningen bestaan. Stel dat AB en CD (zie fig. 5) twee van deze hoofdspansingsrichtingen zijn. Scheurt nu het oppervlak van de bol in de richting AB, dan zal de spanning in de richting CD bijna geheel of geheel zijn verdwenen. Er rest dus slechts spanning in de richting AB; deze spanning kan een scheur doen ontstaan in de richting loodrecht op AB.

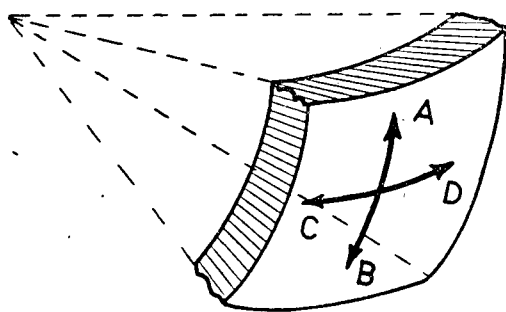


Fig. 5. Twee hoofdspansingsrichtingen aan het oppervlak van een bol.

Uit de proeven blijkt, dat een oude barst steeds als een barrière werkt voor een nieuwere, zodat we praktisch nooit twee snijdende barsten zien. Na het ontstaan van verschillende barsten is de spanningstoestand van de bol onoverzichtelijk geworden; het is dan niet meer eenvoudig te voorspellen hoe nieuwe scheuren zullen ontstaan. Het beeld, dat de barsten vormen is dan ook onregelmatig, elke barst staat echter aan één uiteinde loodrecht op de vorige, waaruit we concluderen, dat voor het begin van het ontstaan van elke barst bovenstaande theorie geldt.

Men vraagt zich af, waarom pas na  $\frac{1}{4}$  sec de eerste barst ontstaat, immers voor kleinere tijden loopt de  $\sigma_t$ -grafiek van fig. 1 steiler naar boven, hetgeen betekent, dat de spanning aan de rand van de bol direct na het onderdempelen maximaal zou zijn.

Wellicht zijn één van de beide volgende punten hiervan de oorzaak:

- 1e. De berekening geldt alleen voor het geïdealiseerde geval van oneindig goede warmteoverdracht tussen de bol en het ijswater. Dit is in werkelijkheid niet het geval.
- 2e. Volgens Weibull<sup>6)</sup> is het minder waarschijnlijk, dat er breuk optreedt wanneer plaatselijk een hoge spanning bestaat, dan wanneer een groter volume onder spanning staat (ondanks het feit, dat de maximale spanning in dat geval lager is). Naarmate de tijd verstrijkt, staat een groter volume onder spanning, zodat de kans op breuk enige tijd na het moment waarop de spanning aan de rand van de bol maximaal was, het grootst is.

Schrikken we van een hogere temperatuur dan  $100^\circ\text{C}$  af (bijv. van  $250^\circ\text{C}$ ), dan ontstaan tegelijkertijd zoveel barsten, dat de aequatoriaal- en meridiaanvor-

mige barsten niet worden waargenomen; het glas springt nu op allerlei plaatsen tegelijk en de barsten vormen aan het oppervlak zeer onregelmatige veelhoekjes. Sommige scheuren zetten zo diep door dat ze het middelpunt van de bol bereiken, vele zijn echter oppervlakkig. Bij het filmen van een proef waarbij een bol van  $400^\circ\text{C}$  plotseling tot  $0^\circ\text{C}$  wordt afgekoeld, blijkt dat de tijd tot het ontstaan van de eerste barst aanzienlijk kleiner moet zijn dan  $1/64$  sec.

#### B. Het barsten bij plotseling verhitten.

- 1e. Brengen we een bol van  $0^\circ\text{C}$  snel in kokend water dan springt de bol niet. Ook wanneer een bol van  $-190^\circ\text{C}$  in kokend water wordt gedompeld, treedt geen breuk op. Werpen we echter een bol van  $-190^\circ\text{C}$  in smeltend lood ( $327^\circ\text{C}$ ) dan springen schilfers van de bol af. De hoek  $\varphi$  (zie fig. 6) waaronder dit gebeurt, ligt in de buurt van  $60^\circ$ . Wanneer breuk veroorzaakt zou zijn door het overschrijden van de maximaal toelaatbare schuifspanning zou hoek  $\varphi$   $45^\circ$  geweest zijn. Men kan echter een breuk onder een hoek van  $60^\circ$  verklaren, wanneer men aanneemt, dat de breuk veroorzaakt wordt, doordat de trekspanningen om de Griffith-cracks<sup>5)</sup> de treksterkte overschrijden. We zullen hier niet verder op ingaan.

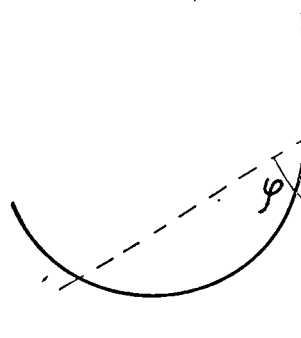


Fig. 6.  $\varphi$  is de hoek waaronder een kapje van de bol afspringt.

- 2e. Brengen we een bol van kamertemperatuur in een persluchtvlam van ongeveer  $1000^\circ\text{C}$ , dan vliegt de bol na ongeveer 6 sec met een klap uit elkaar. De scherven zijn veelvlakken, waarvan het gewelfde grondvlak vier tot zeven kanten telt. Deze proef gelukte het best met kinderknikkers (zie fig. 7).

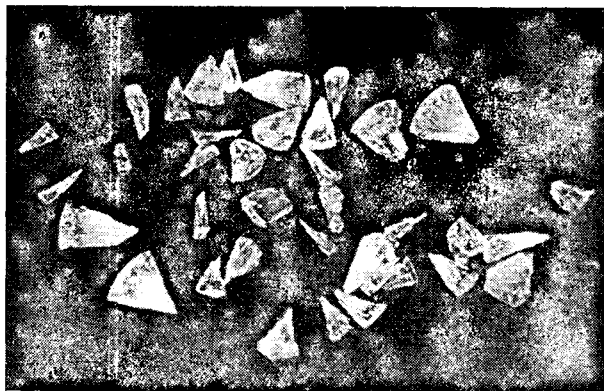


Fig. 7. Breuk die optreedt, wanneer een bol van kamertemperatuur plotseling in een persluchtvlam wordt gebracht.

3e. Indien we een bol in een zuurstofvlam van ongeveer 1200 °C brengen, zien we iets dergelijks gebeuren, maar de barsten lopen nu niet door tot het buitenoppervlak van de bol; er blijft een schil van ongeveer 1½ mm praktisch ongeschonden (zie fig. 8).

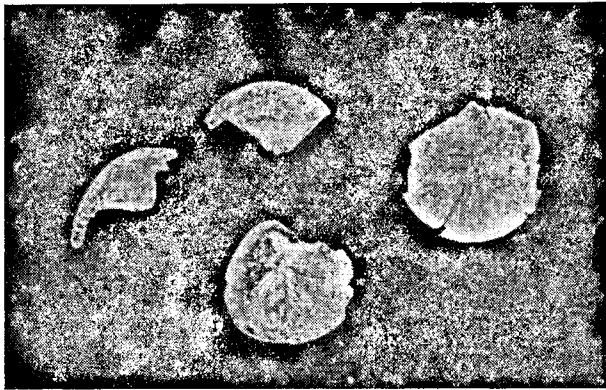


Fig. 8. Breuk die optreedt, wanneer een bol van kamertemperatuur plotseling in een zuurstofvlam wordt gebracht.

Het is dus aannemelijk, dat de radiale breuk die in beide gevallen ontstaat van binnen uit gaat, immers in het laatste geval had de buitenkant van de bol de verwekingstemperatuur van het glas reeds bereikt, zodat de schil de spanningen kon opnemen. Ook hier is het overschrijden van de treksterkte de oorzaak van de breuk, daar bij plotseling verhitten de buitenste schil uitzet en een tangentiële trek in de kern veroorzaakt. We zien dus, dat zowel bij plotseling verhitten als bij plotseling afkoelen de breuk kan worden

verklaard door aan te nemen, dat de trekspanning de treksterkte overschrijdt; hoewel de scheuren in de verschillende gevallen op geheel andere plaatsen ontstaan.

#### 4. Samenvatting.

Zowel theoretisch als experimenteel werd de weerstand van glazen bollen tegen plotselinge temperatuurwisselingen onderzocht. Berekend werd de tangentiële en de radiale spanning op het moment van breuk, in een bol die plotseling wordt afgekoeld. De berekende tangentiële trekspanning blijkt aan de rand van de bol juist de treksterkte te overschrijden; hieruit kan de breuk worden verklaard. Ook de breuk, veroorzaakt door plotseling verhitten van de bollen kan in de onderzochte gevallen verklaard worden uit het feit, dat de trekspanning de treksterkte overschrijdt, in dit geval echter in het hart van de bol.

Tot slot wil ik mijn dank uitspreken voor de hulp, die Prof. Dr. M. J. Druyvesteyn mij tijdens de uitvoering van het onderzoek heeft gegeven.

Delft, September 1955.

Technische Hogeschool,  
Lab. voor Technische Physica.

- 1) Winkelmann, A. en Schott, O., Ann. 51, 730 (1894).
- 2) Norton, F. H., Refractories, pg. 420-436 (third edition).
- 3) Kingery, W. D., J. Am. Ceram. Soc., Jan. 1955, pg. 3.
- 4) Williamson, E. D. en Adams, L. H., Phys. Rev. 14, 111 (1919).
- 5) Chalmers, B., Progress in Metal Physics Dl. 5 (1954) pg. 19.
- 6) Manson, S. S. en Emith, R. W., J. Am. Ceram. Soc. Jan. 1955, pg. 18.

## Enige ervaringen in het bedrijfslaboratorium met de analyse van synthetische silicaten\*)

door Mej. E. Hoekstra en F. C. van Dorp

546.284 : 545

Chemisch Laboratorium van W. Smit en Co's Transformatorenfabriek N.V. Nijmegen

Beschreven wordt de toepassing van min of meer bekende methodes bij de bepaling van silicium, aluminium, ijzer, titaan, mangaan, calcium, magnesium, kalium, natrium, fluor, phosphor en zwavel in met glas en emaille verwante synthetische silicaten, die voor bepaalde lasprocedé's worden gebruikt.

Daarbij wordt een indruk gegeven van de bereikte nauwkeurigheid en van de juistheid van de uitkomsten.

### Inleiding.

Bij de analyse van synthetische silicaten, die voor bepaalde lasprocedé's worden gebruikt, pasten wij naast algemeen bekende ook enkele in de literatuur slechts weinig genoemde analysemethodes toe.

Deze silicaten zijn verwant met glas en emaille, ook in die zin, dat zij tijdens de bereiding gesmolten zijn geweest. De keuze van de analysemethode is een compromis tussen

- a) het streven naar juistheid en nauwkeurigheid.
- b) het bevorderen van een rationele werkverdeling, door zoveel mogelijk bepalingen elk in een afzonderlijke hoeveelheid analyse-materiaal uit te voeren en
- c) de gewenste beperking van de tijdsduur en van de arbeidsintensiviteit.

Het aandeel van factor b is steeds belangrijk, in de eerste plaats omdat in de practijk soms de bepaling van enkele bestanddelen wordt gevraagd en verder omdat hierdoor in het algemeen het aantal bewerkingen voor een bepaling wordt beperkt. In de regel gaat hiermede een vermindering van het aantal mogelijke foutenbronnen samen, terwijl de geschiktheid voor seriewerk toeneemt.

De uit analytisch oogpunt belangrijkste verschillen tussen genoemde silicaten en verwante producten zijn de gemakkelijke oplosbaarheid in sterke zuren en de soms hoge gehalten aan mangaan.

\*) Voordracht, gehouden door Mej. Ir. E. Hoekstra op 21 Juli 1954 te Arnhem voor de Sectie voor Analytische- en Microchemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Door deze eigenschappen is enerzijds de ontsluiting eenvoudiger dan bij de meeste andere silicaten, terwijl anderzijds voor enkele bepalingen de toepassing van een extra scheidingsmethode is vereist.

De gehalten aan de verschillende bestanddelen die in de praktijk zouden kunnen voorkomen zijn samengevat in tabel I.

Tabel I. Samenstelling.

Bestanddeel	Gehalten in %
SiO <sub>2</sub>	30 — 55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 — 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5 — 3
TiO <sub>2</sub>	0.05 — 1
MnO	0.1 — 45
CaO	5 — 35
MgO	1 — 15
K <sub>2</sub> O	0.1 — 4
Na <sub>2</sub> O	0.05 — 1
F	0 — 5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.005 — 0.1
S	0.005 — 0.1

Hierbij moet worden opgemerkt, dat niet wordt ingegaan op de bindingsvorm, waarin genoemde elementen aanwezig zijn. Achtereenvolgens zullen nu besproken worden de principes van de bepalingsmethodes voor deze elementen. Tevens zal een indruk gegeven worden van de bereikte nauwkeurigheid en van de juistheid van de uitkomsten.

#### Ontsluiting.

De ontsluitingen voor de bepaling van silicium volgens de boorzuurmethode, aluminium, kalium, natrium en fluor worden uitgevoerd in platina. In alle andere gevallen wordt glas gebruikt.

#### Silicium.

Bij de gravimetrische bepaling van silicium is storing door fluor te verwachten<sup>1)</sup>.

Daarom werd voor fluorhoudende silicaten aanvankelijk een methode gebruikt, waarbij fluor niet stoort<sup>2)</sup>.

Hierbij wordt het materiaal met boriumoxyde gesmolten op de blaasvlam. Na oplossen van de smelt wordt het grootste deel van het silicium afgescheiden door indampen met zoutzuur. In het filtraat wordt de rest van het silicium tezamen met aluminium en ijzer neergeslagen met ammonia<sup>3)</sup>. In beide neerslagen wordt silicium bepaald door afroken met fluorwaterstofzuur, na vervluchtiging van meegeslept borium met methanol/zoutzuur.

Tabel II. Silicium.

Monster	% SiO <sub>2</sub> gegeven	% SiO <sub>2</sub> gevonden	
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HCl
Nat. Bur. Stand. No 91 (opal glass) 57 % F	67.53 (67.41 — 67.61)	67.61 67.40	66.28 66.21
Synthetisch silicaat  2.5 % F		36.30 36.29 36.37	36.32/wrnr. 1 36.23  36.32 36.36 36.27/wrnr. 4

Bij de fluorvrije silicaten wordt de gewone zoutzuurmethode toegepast, waarbij na oplossen van het materiaal in zoutzuur het grootste deel van het silicium wordt afgescheiden door indampen, terwijl in het filtraat de rest wordt gevangen door nogmaals in te dampen. Ook hier wordt tenslotte in beide neerslagen silicium bepaald door afroken met fluorwaterstofzuur. In de praktijk bleek nu, dat de laatste methode ook bij toepassing op fluorhoudende silicaten juiste uitkomsten geeft. In tabel II worden beide methodes vergeleken aan een monster glas en een monster synthetisch silicaat.

Uit de uitkomsten blijkt, dat bij het glas de storing door fluor duidelijk optreedt, terwijl hiervan niets te bemerken is bij het synthetische silicaat. Als regel passen wij dan ook de veel snellere zoutzuurmethode toe.

#### Aluminium.

Het materiaal wordt opgelost in fluorwaterstofzuur en zwavelzuur en afgerookt.

Daarna worden uit de oplossing ijzer en titaan verwijderd door extractie met chloroform van de verbindingen van deze elementen met cupferron<sup>4)</sup>.

Tenslotte wordt aluminium gescheiden van mangaan, calcium en magnesium, door dubbele precipitatie met oxine bij pH 9 in aanwezigheid van complexon III en gravimetrisch bepaald als oxinaat.

De scheiding van aluminium van mangaan is een gravimetrische uitvoering van de in recente literatuur<sup>5)</sup> beschreven scheiding van microhoeveelheden aluminium van o.a. mangaan, door extractie van het oxinaat met chloroform in aanwezigheid van complexon III. De gravimetrische uitvoering is, voor zover ons bekend, nog niet in de literatuur genoemd.

De uitkomsten in tabel III geven een indruk van de juistheid van de uitkomsten en van de volledigheid van de scheiding van aluminium van mangaan.

Tabel III. Aluminium

Genomen	Gevonden	Waarnemer	Opmerkingen.
20.00 mg Al 50 mg Mn	20.4 mg Al		enkele precip. met oxine oxinaat bevat 0.9 mg Mn
20.00 mg Al 50 mg Mn	20.08 mg Al		dubbele precip. met oxine oxinaat bevat < 0.01 mg Mn
30.00 mg Al 90 mg Mn 30 mg Ca 10 mg Mg 5 mg Fe 0.5 mg Ti	30.06 mg Al		dubbele precip. met oxine
Nat. Bur. Stand. No 91 (opal glass), gegeven 6.01 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.98 — 6.02)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.00 6.01 6.02	1 1 3	
Nat. Bur. Stand. No 98 (plastic clay), gegeven 25.54 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25.44 — 25.68)	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25.33		

#### IJzer.

Na het monster opgelost te hebben in fluorwaterstofzuur en zoutzuur wordt drooggedampt. De indamprest wordt opgelost in zoutzuur. In deze oplossing wordt, na toevoeging van boorzuur, ijzer bepaald naar keuze door titratie met dichromaat na re-

ductie met zilver<sup>6)</sup> 7) 8), dan wel spectrofotometrisch met o-phenanthroline bij pH 4<sup>9)</sup>.

In tabel IV worden de uitkomsten van beide methodes vergeleken aan enkele synthetische silicaten.

Tabel IV. IJzer.

Monster	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Titrimetrisch	Spectrofotometrisch.
Synthetisch silicaat No 1	1.47	1.51 } gem. 1.50 } 1.2 1.55 }
	1.56 } gem.	
	1.56 } 1.53	
	1.53	
Synthetisch silicaat No 2	1.99 } gem.	2.05 } gem. 2.00 } 2.02
	2.05 } 2.02	

De fotometrische methode is meer selectief dan de titrimetrische en zal steeds de voorkeur verdienen indien bijv. vanadium en molybdeen aanwezig zijn.

### Titaan.

We lossen het materiaal op in fluorwaterstofzuur en zoutzuur. Door afroken met zwavelzuur worden deze zuren en het gevormde kiezelwaterstofzuur verdreven, terwijl eventueel afgescheiden titaandioxyde daarbij in oplossing gaat.

In deze oplossing wordt titaan spectrofotometrisch bepaald met waterstofperoxyde, waarbij door toevoeging van fosforzuur de bepaling ongevoelig wordt gemaakt voor de storing door fosphaat<sup>10)</sup>.

In tabel V zijn enkele uitkomsten vermeld, verkregen bij toepassing van de methode op een standaardmonster.

Tabel V. Titaan.

Monster	% TiO <sub>2</sub> gegeven	% TiO <sub>2</sub> gevonden
Nat. Bur. Stand. No. 98 (plastic clay)	1.43 (1.35—1.50)	1.34
		1.37 } gem.
		1.33 } 1.35
		1.36 }

### Mangaan.

Het materiaal wordt opgelost in fluorwaterstofzuur en zwavelzuur. Door toevoeging van dichromaat en een overmaat arseniet wordt, tijdens de reductie van dichromaat, mangaan geoxydeerd tot MnF<sub>5</sub><sup>2-</sup>, dat wordt getitreerd met ijzer(II)-sulfaat, met diphenylamine als redox indicator<sup>11)</sup>.

In de aangehaalde literatuur wordt een wachttijd van 2 min voorgeschreven tussen de toevoeging van arseniet en de titratie i.v.m. de traagheid van de reductie van dichromaat enerzijds en de beperkte bestendigheid van het mangaanfluoride complex anderzijds. Wij stelden deze tijd op ca. 8 min, omdat bij proeven bleek, dat, onder de gekozen omstandigheden, reductie van dichromaat als regel pas na 4 à 5 min, volledig is, terwijl na 11 à 12 min te lage uitkomsten worden gevonden. De benedengrens van de wachttijd is veel kritischer dan de bovengrens. De in de literatuur genoemde storing door aluminium en calcium konden wij niet bevestigen.

Tabel VI. Mangaan.

Toegevoegd	mg Mn genomen	mg Mn gevonden
—	114.0	114.0
—	108.2	108.1
0.1 g Ca als CaCO <sub>3</sub> +	113.8	113.8
0.1 g Al als Al	110.7	110.8
1 g Ca als CaCO <sub>3</sub> +	110.4	110.5
1 g Al als Al	106.8	106.9

Tabel VII geeft een indruk van de juistheid en van de reproduceerbaarheid van de uitkomsten.

Tabel VII. Mangaan.

Monster	Gevonden	Waarnemer	Gegeven
Synthetisch Silicaat No 1	29.64 % Mn 29.66	1	Door ander laboratorium gevonden 29.77 % MnO (methode niet bekend).
	29.74 29.74 29.66	2	
Synthetisch Silicaat No 2	28.68 % MnO 28.67	1	
	28.75 28.76	2	
Nat. Bur. Stand. No 68a (ferromanganeze)	79.99 % Mn	1	80.07 % Mn (79.95—80.19)
	79.94 80.02 80.10	2	

Deze methode wordt door ons ook op materialen als mangaan, bruinsteen en mangaanlegeringen met succes toegepast.

### Calcium en Magnesium.

Na het materiaal opgelost te hebben in salpeterzuur worden eerst silicium en mangaan verwijderd. Om dit te bereiken wordt de oplossing na toevoeging van kaliumchloraat drooggedampt, waarna de indamprest opgenomen wordt in salpeterzuur en gefiltreerd<sup>12)</sup>.

Het neerslag bevat naast bijna al het mangaan en silicium gedeelten van titaan, ijzer en aluminium.

In het filtraat worden calcium en magnesium gescheiden van aluminium, ijzer en titaan door dubbele precipitatie met ammonia bij pH 6.5 à 7. Na verwijdering van ammoniumzouten door droogdampen met salpeterzuur<sup>13)</sup> worden ze daarna na elkaar bepaald door titratie met complexon III, met de indicatoren murexide en eriochroomzwart.

Bij gebrek aan vergelijkbare standaardmonsters verkregen wij geen rechtstreekse aanwijzingen over de juistheid van de uitkomsten. Wij hebben de indruk, dat de uitkomsten zowel voor calcium als voor magnesium aan de lage kant kunnen zijn (tot ca. 2 % relatief), indien het silicaat veel mangaan bevat. De oorzaak hiervan wordt gezocht in de voorscheidingen. Wel zijn voor bepaalde elementen betere scheidingsmethodes beschikbaar (o.a. verwijdering van mangaan en ijzer door uitschudden met diaethylthiocarbamaat en chloroform), maar wij vonden nog geen sluitende combinatie van betere methodes voor bedrijfscontrole.

In tabel VIII wordt de methode met complexon ver-geleken met de oxydimetrische bepaling van calcium na precipitatie als oxalaat en met de gravimetrische bepaling van magnesium als oxinaat, telkens aan één oplossing van een monster silicaat. Hierbij blijkt, dat het verantwoord is, de bepalingen als oxalaat en oxinaat voor de bedrijfscon- trôle te vervangen door de veel snellere met complexon.

In tabel VIII zijn ook de uitkomsten vermeld van de bepaling van calcium en magnesium in een stand-aardmonster dolomiet. In dit geval werd silicium ver-wijderd door afscheiding met zoutzuur en ijzer en aluminium door precipitatie met ammonia.

Tabel VIII. Calcium en magnesium.

Monster	% CaO		% MgO.	
	Oxa- laat	Complexon	Oxine	Complexon
Synthetisch Silicaat No 1	9.03	9.03 9.27 9.18	2.09	2.25 2.19
2	8.50	8.60 8.57	2.35	2.46 2.42
3	12.64	12.60 12.60		
4	12.59	12.40 12.68 12.62 12.62		
5			9.84	9.87 9.78
6			9.90	10.01 9.87
7			8.52	8.68 8.62
Nat. Bur. Stand. No 88 (dolomite) CaO 30.49 (30.48 en 30.50) MgO 21.48 (21.42 en 21.54)		30.64 30.48 } 30.42 } 30.39 }		gem. 30.48 21.32 } 21.59 } gem. 21.46

### Kalium.

Na ontsluiting met fluorwaterstofzuur en zoutzuur wordt bijna drooggedampt met perchloorzuur<sup>14)</sup>. De zouten worden geëxtraheerd met watervrije aethyl-  
acetaat, waarin alleen de perchloraten van K, Cs en Rb slecht oplosbaar zijn. Het neerslag wordt gezu-  
verd door na oplossen in water opnieuw bijna droog  
te dampen en te extraheren met aethylacetaat. Na  
drogen bij 310° C wordt tenslotte gewogen.

De nauwkeurigheid is, vooral voor lage gehalten, niet erg bevredigend. In afwachting van de invoering van de vlamfotometrische methode, waaraan op het ogenblik wordt gewerkt besteedden wij geen aandacht aan verbetering van de gravimetrische bepaling.

De uitkomsten in tabel IX geven een beeld van de betrouwbaarheid van de methode; de waarden in de laatste kolom van deze tabel zijn het gemiddelde van een duplo.

Tabel IX. Kalium.

Monsters Nat. Bur. Stand.	% K <sub>2</sub> O gegeven	% K <sub>2</sub> O gevonden
No. 91 (opal glass)	3.25 (3.21—3.30)	3.36
No. 98 (plastic clay)	3.17 (3.10—3.25)	3.16
No. 99 (sodafeldspar)	0.41 (0.38—0.44)	0.38

### Natrium.

Na ontsluiting als bij de bepaling van kalium wordt natrium neergeslagen als natrium-magnesiumuranyl-  
acetaat uit zwak perchloorzure oplossing<sup>15) 16)</sup> en gravimetrisch bepaald. Tabel X geeft een indruk van de juistheid van de uitkomsten.

Tabel X. Natrium

Monsters Nat. Bur. Stand.	% Na <sub>2</sub> O gegeven	% Na <sub>2</sub> O gevonden
No. 91 (opal glass)	8.48 (8.41—8.56)	8.57 8.38
No. 98 (plastic clay)	0.28 (0.22—0.33)	0.34 0.26
No. 99 (sodafeldspar)	10.73 (10.65—10.82)	10.69

Evenals bij de bepaling van kalium zal de methode worden vervangen door de vlamfotometrische.

### Fluor.

Voor de fluor-bepaling smelten we het monster met kaliumnatriumcarbonaat en kwarts<sup>17) 21)</sup>. Na de smelt uitgelooft te hebben met water koken we de suspensie met waterstofperoxyde en filtreren. Het filtraat wordt vervolgens geneutraliseerd met zoutzuur, behandeld met zinkoxyde en gefiltreerd. Door deze werkwijze worden o.a. Al, Mn, Si en P verwijderd. In een deel van het filtraat wordt F getitreerd met thoriumnitraat, met Na-alizarinesulfonaat als indicator<sup>18) 19)</sup>. De verhouding F/thoriumnitraat wordt o.a. beïnvloed door alkaliconcentratie en pH. Gunstige resultaten worden verkregen door vóór de titratie de oplossing te verzadigen met natriumchloride en bij de titerstelling een overeenkomstige hoeveelheid kaliumnatriumcarbonaat toe te voegen. Bovendien wordt de hoeveelheid fluor bij bepaling en titerstelling ongeveer gelijk genomen.

Door toevoeging van zetmeel, waardoor het uitvlokken van een onoplosbaar fluoride wordt tegen-  
gegaan<sup>20)</sup> en door het gebruik van methyleenblauw als „achtergrondkleur” wordt een scherpe omslag ver-  
kregen. Uit de uitkomsten in tabel XI blijkt, dat voor gehalten van enkele procenten de methode betrouwbaar is. Waar in tabel XI twee uitkomsten door een accolade zijn verenigd, duidt dit op een titratie in duplo, in eenzelfde oplossing van het monster.

Tabel XI. Fluor.

Monster	% F gegeven	% F gevonden	wrn.
Nat. Bur. Stand. No. 91 (opal glass)	5.72 (5.65—5.80)	5.68 5.72	2
Synthetisch Silicaat	1.16 (gevonden door een amerikaans lab., methode onbekend)	1.09 1.08 1.06	3 2

De titratie wordt gestoord door sulfaat, maar bij een verhouding F/S > 50, zoals bij deze silicaten regel is, is de storing niet reëel.

Bij toepassing van de methode op het monster vloeispaath No. 79 van het Nat. Bur. Stand. werden bruikbare uitkomsten verkregen, mits de in bewerking genomen hoeveelheid monster niet groter was dan 0.3 g.

Naar onze ervaring is het bij isolatie van F door destillatie als kiezelfluorwaterstofzuur uit phosphor-  
zure of zwavelzure oplossing moeilijk, het destillaat



vrij te houden van storende hoeveelheden fosfaat, resp. sulfaat, terwijl gebruik van perchloorzuur het na-deel van een lagere temperatuur heeft<sup>22)</sup>. Bovendien bleek aan een isolatie door destillatie noodzakelijk een verwijdering van kiezelzuur vooraf te moeten gaan, waardoor de destillatiemethode t.a.v. de tijd geen voordelen biedt.

### Phosphor.

Het materiaal wordt ontsloten met fluorwaterstof-zuur en zoutzuur en afgerookt met perchloorzuur. In de overblijvende oplossing wordt, na toevoeging van salpeterzuur (3.5 à 4 N aan HNO<sub>3</sub>) en ammonium-nitrat, phosphor neergeslagen als ammoniumphosphormolybdaat en alkalimetrisch bepaald.

Tabel XII geeft een beeld van de juistheid van de uitkomsten.

Tabel XII. Phosphor.

Monster	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gegeven	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> gevonden
Nat. Bur. Stand. No 91 (opal glass)	0.022(0.019—0.025)	0.019 0.022 0.022 } gem. 0.020 } 0.020 0.020 0.020
Nat. Bur. Stand. No. 99 (sodafeldspar)	0.142	0.144 0.151 0.155 } gem. 0.149 } 0.148 0.153 0.137 0.148

### Zwavel.

Door verhitting met een toeslag van ferrovanadium op 1300° C in een zuurstofstroom, worden de zwavelverbindingen omgezet in zwaveloxyden, die worden geabsorbeerd in broomwater.

Na het uitkoken van het broom wordt het gevormde zwavelzuur bepaald door titratie met bariumacetat bij pH 6, met tetrahydroxychinon als indicator, waarbij door toevoeging van aceton de oplosbaarheid van bariumsulfaat wordt verlaagd. Gewoonlijk wordt voor dit doel aethanol of isopropylalcohol aangegeven<sup>23)</sup> 24) 25). Naar onze ervaring worden met aceton scherpere omslagen verkregen, mits de zuiverheid hiervan voldoende is. Niet alleen is chemisch zuivere aceton onbruikbaar, maar zelfs bij pro analyse kwaliteiten varieert de scherpthe van de omslag sterk met het fabrikaat.

In tabel XIII worden een aantal uitkomsten vergeleken met die van de gravimetrische methode en in enkele gevallen met die van de kooldioxyde-kaliumjodaatmethode<sup>26)</sup>.

Bij de gravimetrische methode ontsloten we 2 g met salpeterzuur en broom; silicium, aluminium, ijzer en titaan werden verwijderd door droogdampen met zoutzuur en dubbele precipitatie met ammonia, waarna in de verzamelde filtraten sulfaat werd neergeslagen met bariumchloride.

Bij de kooldioxyde — kaliumjodaatmethode verhitten we met een toeslag van tinpoeder in een kooldioxydestroom op 1450° C; het gevormde zwavel-dioxyde werd geleid in een zure oplossing van kaliumjodide en direct getitreerd met kaliumjodaat.

Tabel XIII. Zwavel.

Monster	% S × 10 <sup>3</sup>		
	O <sub>2</sub> —Ba—acetat	Gravimetrisch	CO <sub>2</sub> —KJO <sub>3</sub>
1	25 } gem. 24 } 24	27 } gem. 28 } 28	25
2	22 } gem. 24 } 23	27 } gem. 18 } 24 18 } 32 }	24 } gem. 24 } 23 21 }
3	50 } gem. 51 } 51 52 }	45 } gem. 52 } 57 73 } 56 } 60 }	53
4	19 } gem. 18 } 18	11 } gem. 21 } 15 14 }	
5	23 } gem. 28 } 26	18 } gem. 24 } 21 22 }	
6	14 } gem. 20 } 17 18 } 15 }	12 } gem. 16 } 15 17 }	
7	92 } gem. 90 } 91		94 } gem. 91 } 92
8	9 } gem. 8 } 8		10 } gem. 10 } 10
Nat. Bur. Stand. No d) 98 (las- tic clay), gegeven 0.07 % SO <sub>3</sub> (0.08 en 0.06)	% SO <sub>3</sub> 56 } gem. 56 } 57 60 } wrnr 2  52 } 56 } gem. 50 } 53 52 } wrnr 3 54 }		

Uit tabel XIII blijkt, dat de uitkomsten van de beide titrimetrische methodes onderling niet reëel verschillen, terwijl de gemiddelde uitkomsten van de gravimetrische methode, bij een belangrijk kleinere nauwkeurigheid, redelijk overeenstemmen met die van de beide andere methodes.

Een gravimetrische zwavelbepaling in monster no. 98 van het NBS hebben wij niet uitgevoerd. Evenmin hebben wij nagegaan of er met andere toeslagen bij dit monster, dat een natuurproduct is en in aard sterk verschilt met de synthetische silicaten, uitkomsten verkregen worden die beter overeenstemmen met de waarden van het certificaat.

Het is bij toepassing op andere materialen steeds noodzakelijk de methode aan een aantal monsters te vergelijken met de gravimetrische of een andere absolute methode.

## Nauwkeurigheid.

In tabel XIV zijn de gevonden standaarddeviaties vermeld. In enkele gevallen zijn dit, door het kleine aantal vrijheidsgraden, slechts schattingen.

Tabel XIV. Nauwkeurigheid.

Bestanddeel	Standaarddeviatie in % absoluut	Aantal vrijheidsgraden	Opmerkingen
SiO <sub>2</sub>	0.12	22	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	22	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	7	titrimetrisch
	0.02	20	spectrofotometrisch.
TiO <sub>2</sub>	0.007	22	voor gehalten < 0.50%
MnO	0.01	6	voor gehalten tot ca. 10%
	0.08	26	voor gehalten > 10%
CaO	0.06	24	
MgO	0.08	23	
K <sub>2</sub> O	0.08	15	
Na <sub>2</sub> O	0.02	16	
F	0.04	23	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.003	36	
S	0.002	57	

## Slotopmerking.

De beschrijving van de gebruikte analysemethoden geeft eigenlijk een momentopname. Zo wordt op het ogenblik gezocht naar een nauwkeurige uitvoering van de fotometrische bepaling van silicium en naar meer gezonde voorscheidingsproeven voor de bepaling van calcium en magnesium. In dit laatste geval is de aandacht vooral gericht op extractiemethodes. De vlamfotometrische bepaling van kalium en natrium wordt voorbereid.

## Discussie.

Ir. S. C. Rademaker vraagt:

Worden bij de S-bepaling door uitdrijven als SO<sub>2</sub> door verhitting op 1300 °C met ferrovanadium, geen moeilijkheden ondervonden van onvolledige verwijdering door smelten van het monster?

Bij smelten van glazen, hetgeen gebeurt bij temperaturen van 1400-1500 °C blijven immers altijd S-verbindingen (hoofdzakelijk SO<sub>4</sub>'') in het glas achter tot soms enkele 0.01 %.

Antwoord:

Dat bij dit materiaal met de beschreven methode te lage uitkomsten verkregen zouden worden, is ons nooit gebleken. De overeenstemming met de gravimetrische bepaling wijst ook zeker niet op te lage uitkomsten. Wel is het bij toepassing op andere materialen steeds noodzakelijk de methode te vergelijken met de gravimetrische of een andere absolute methode. Zo nodig moet een andere toeslag genomen worden. Bij deze synthetische silicaten kan het S-gehalte zeer laag zijn; gehalten van ongeveer 0.010 % komen voor. Ook in dit geval is er overeenstemming tussen de gravimetrische en de titrimetrische methode.

De heer J. M. Rellage merkt op:

Inleidster wordt in overweging gegeven, om voor de bepaling van zwavel in synthetische silicaten de methode toe te passen als beschreven door Luke (Anal. Chem.), waarbij reductie met HJ en hypophosphiet tot H<sub>2</sub>S wordt toegepast. Uiterst snelle methode.

De heer P. H. Janssen vraagt:

Kan storing van SiO<sub>2</sub> bij de F-bepaling opgeheven worden door toevoeging van ferrosilicium?

Antwoord:

Bij destillatie van zuivere natriumfluoride-oplossingen (enkele mg F) verkregen wij bij toevoeging van ferrosilicium, silicomangaan of metallisch silicium te lage uitkomsten. Alleen wanneer een dergelijke toevoeging achterwege werd gelaten en dus de destillatiekolf als siliciumbron diende, waren de uitkomsten juist.

Prof. Ir. R. J. Forbes vraagt:

Welk materiaal wordt gebruikt voor boorzuur smeltingen van silicaten?

Antwoord:

Er wordt gesmolten in platina.

Dr. G. J. van Kolmeschade vraagt:

Prof. Salmang beval voor de ontsluiting van silicaten inder tijd aan smelten met NaOH. Past U deze ontsluiting ook toe?

Antwoord:

Bij de besproken synthetische silicaten is ontsluiting door smelten in de regel niet nodig. Op andere silicaten passen wij deze methode inderdaad toe.

- Hoffman, J. I. en Lundell, G. E. F. Bureau of Standards Journal of Research, 3, 581-89 (1929).
- German Fluorine and Fluoride Chemistry; B.I.O.S. Final Report No. 1595, Item No. 22, London, pg. 106-7 en 125-27.
- Dawson, L. R. en Andes, R. V., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 138 (1940).
- Furman, N.H., Mason, W. B. en Pekola, J. S., Anal. Chem. 21, 1325 (1949).
- Claassen, A., Bastings, L. en Visser, J., Anal. Chim. Acta, 10, 373 (1954).
- V 3104 pg. 53.
- Willard, H. H. en Diehl, H., Advanced Quantitative Analysis, New York 1950, pg. 97 en 139.
- Edmonds, S. M. en Birnbaum, N., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 60 (1940).
- Fortune, W. B. en Mellon, M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10, 60 (1938).
- Sandell, E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York 1950, pg. 572-76.
- Willard, H. H. en Diehl, H., Advanced Quantitative Analysis, New York 1950, pag. 173.
- Evans, R. L., Anal. Chem., 20, 87 (1948).

- Corey, R. B. en Jackson, M. L., Anal. Chem., 25, 624 (1953).
- Willard, H. H. en Diehl, H., Advanced Quantitative Analysis, New York 1950, pg. 254-57.
- Koenig, E. W., J. Am. Ceram. Soc., 22, 24 (1939).
- Elliot, E. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 12, 416 (1940).
- Frere, F. J., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 17 (1933).
- Matuszak, M. P. en Brown, D. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 100 (1945).
- Willard, H. H. en Horton, C. A., Anal. Chem., 22, 1190 (1950).
- Ellis, J. F. en Musgrave, W. K. R., J. Chem. Soc., 1969 (1950).
- German Fluorine and Fluoride Chemistry, B.I.O.S. Final Report No. 1595; Item No. 22, London, pg. 108 en 130.
- Lacroix, S. en Labalade, M., Anal. Chim. Acta, 4, 83-4 (1950).
- Schroeder, W. C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 5, 403 (1933).
- Sheen, R. T. en Kahler, H. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 127 (1936).
- Folder THQ van Griffin and Tatlock. Ltd.
- Fincham, C. J. B. en Richardson, F. D., J. Iron and Steel Institute 172, 53-5 (1952).

# Ijkpunten voor thermometrie

3: Ijkpunten bij 35, 58, 80 en 99°C

door W. M. Smit.

536.51.089.68

Aan de reeks verkrijgbare ijkpunten voor thermometrie (zie onze vorige mededelingen *Chemisch Weekblad* 51, 319 (1955) en 51, 772 (1955)) zijn vier nieuwe punten toegevoegd, nl.  $35.27 \pm 0.02$ ;  $58.34 \pm 0.02$ ;  $80.12 \pm 0.02$  en  $99.40 \pm 0.02$ . Hiermede wordt de reeks van ijkpunten beneden  $100^\circ\text{C}$  voorlopig als voltooid beschouwd.

Deze reeks bestaat thans uit de volgende punten:  $14.51 \pm 0.01$ ;  $21.45 \pm 0.01$ ;  $35.27 \pm 0.02$ ;  $48.16 \pm 0.02$ ;  $58.34 \pm 0.02$ ;  $68.96 \pm 0.02$ ;  $80.12 \pm 0.02$ ;  $93.13 \pm 0.02$  en  $99.40 \pm 0.02^\circ\text{C}$ .

Hiervan kunnen de ijkampullen voor 14.5 en  $21.5^\circ\text{C}$  zonder speciaal verwarmingstoestel gebruikt worden. Voor de temperaturen boven  $25^\circ\text{C}$  is het gebruik van het door ons ontworpen verwarmingstoestel noodzakelijk om de opgegeven nauwkeurigheid te bereiken.

De productie van ijkampullen voor temperaturen boven  $100^\circ\text{C}$  is thans ter hand genomen. Binnen enkele maanden hopen wij een serie van vijf ijkampullen voor temperaturen tussen 100 en  $150^\circ\text{C}$  ter beschikking te kunnen stellen.

Zoals bekend berusten alle ijkpunten van ons project op overgangen tussen een vaste en een vloeibare fase. Uiteraard is het van belang dat de inhoud van een ampul na gebruik weer in die toestand teruggevoerd wordt, die ook bij de oorspronkelijke ijking

aanwezig was. Aangezien de aard van de ijkstoffen sterk uiteenloopt, is het begrijpelijk dat sommige ijkampullen een speciale voor- of nabehandeling nodig hebben om de ijkstof in de gewenste kristalmodificatie te brengen. In ons project zijn slechts ijkstoffen opgenomen die geen, of slechts een zeer eenvoudige, extra behandeling behoeven. Door een scherpe selectie van de ijkstoffen is het gelukt het aantal verschillende behandelingsvoorschriften te beperken tot vier.

Voor 25 van de 28 toegepaste ijkstoffen geldt een gelijklopend zeer eenvoudig voorschrift. Slechts drie van de toegepaste ijkstoffen nl. die voor 35, 48 en  $58^\circ\text{C}$  hebben zodanige specifieke eigenschappen dat hiervoor aanvullende voorschriften nodig waren. Gemakshalve zijn de vier voorschriften gebundeld in een boekje dat bij de ampullen verstrekt wordt. De ampullen zijn voorzien van een kencijfer dat correspondeert met het nummer van het toe te passen voorschrift.

Ons Instituut houdt zich gaarne aanbevolen voor opmerkingen van onze vele afnemers en andere belangstellenden.

Voor nadere inlichtingen, ampullen of verwarmingstoestellen en eventueel andere correspondentie wende men zich tot:

Het Centraal Instituut voor Fysisch-chemische Constanten, Biltstraat 172, Utrecht.  
C.I.P.C. Utrecht

November 1955.

## Uit Wetenschap en Techniek

Congressen

66 : 061.2.053(43)

### „Jahrestreffen 1955 der Verfahrens-Ingenieure“

München, 3—5 October

Het „Jahrestreffen 1955 der Verfahrens-Ingenieure“, dat van 3—5 October in München werd gehouden, mocht zich in een bijzonder grote belangstelling verheugen. Het aantal deelnemers aan dit congres bedroeg ruim 800, waarvan door het nationale karakter van dit congres slechts 30 buitenlanders, waarvan de helft (!) Nederlanders.

Prof. Riesz, voorzitter van de VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik, hield de openingsrede, waarin hij o.a. de instelling van een nationale Arnold Euckenprijs bekend maakte, die jaarlijks voor het beste werk op het gebied van chemical engineering uitgereikt zal worden. Bovendien kondigde hij aan de instelling van een werkgroep, die later tot de „Fachausschusz Atomkern-Verfahrenstechnik“ zal kunnen leiden.

Het wetenschappelijke gedeelte omvatte drie algemene en, in twee parallele zittingen, veertien technische voordrachten. Van de algemene voordrachten

trok speciaal de aandacht de voortreffelijke lezing van Prof. W. Fucks, Aken, over het onderwerp: „Die Verwissenschaftlichung des Lebens“, waarin hij o.a. behandelde een tweetal interessante toepassingen van de exact natuurwetenschappelijke methodes op sociale problemen: de bevolkingsaanwas en de menselijke spraak.

Van de technische voordrachten was een groot gedeelte gewijd aan het meer fundamentele, experimentele werk van de verschillende Duitse instituten, waarbij een van de grondproblemen van de chemische techniek, warmte- en stofoverdracht, in een zestal voordrachten speciale aandacht kreeg. Van het merendeel van de lezingen zal een uitvoerig verslag in *Chemie-Ingenieur-Technik* verschijnen, zodat in dit korte verslag aan de zakelijke inhoud voorbij gegaan wordt.

Speciale vermelding verdient, wat algemeen als het hoogtepunt werd beschouwd: de lezing van H. Nassenstein en W. Kraus (Farbenfabrieken Bayer, Leverkusen), waarin door middel van zeer fraaie gekleurde slieren-film-opnamen het dikwijls eruptieve karakter van de extractie in een systeem van twee vloeistoffen op indrukwekkende wijze werd gedemonstreerd.

C. van Heerden.

# Boekbesprekingen

548:549

Prof. Dr. F. Raaz & Prof. Dr. A. Köhler, *Bau und Bildung der Kristalle. Die Architektonik der stofflichen Welt*. Springer-Verlag, Wien, 1953, 185 blz., 166 fig., 16 × 23 cm, \$ 4.30.

De beide schrijvers hebben zich ten doel gesteld de belangstelling van de ontwikkelde leek voor hun vak, de mineralogie, te wekken. De titel is dan ook veel te ruim; stoffen, die niet als mineraal voorkomen, worden zo goed als niet besproken. Voorts bieden de schrijvers geen algemeen overzicht van de mineralogie en verwante wetenschappen, maar beperken zich tot een aantal aspecten, die naar hun mening geschikt zijn om de belangstelling te wekken. Aldus is een onevenwichtig, onvolledig en rommelig geheel ontstaan. Om slechts een enkel voorbeeld te noemen: de röntgenanalyse van kristallen wordt in 3 blz. afgedaan, waarbij alleen de klassieke proef van Von Laue ter sprake komt; van de resultaten worden alleen de silicaten besproken (in 10 blz.). Daarnaast worden dan 9 blz. aan tweelingen en 11 blz. aan edelstenen gewijd.

Tal van begrippen worden aangestipt zonder nadere definitie van hun betekenis; tal van mineralen worden genoemd zonder nader aanduiding, zodat men voor een goed begrip toch voortdurend naar een uitgebreider boek moet grijpen. Litteratuurverwijzingen zijn uiterst schaars en bestaan hoofdzakelijk uit boeken, die bij Springer-Verlag verschenen zijn.

Zoals vanzelf spreekt bevat het boekje, gezien het belangrijke gebied, dat behandeld wordt, enkele interessante gedeelten; alles bijeengenomen overheerst echter het kaf het koren. De chemicus, die zich in de mineralogie enigszins wil oriënteren, zal goed doen naar een ander boek (of boeken) te grijpen. Druk en uitvoering zijn, zoals we van deze uitgeverij gewend zijn, uitstekend.

W. Scholten.

\* \* \*

678.0(083)

R. Jacobi, *Kunststoffe*. Springer-Verlag, Berlin, 1955, 93 S, 209 Abb., 19 × 27 cm, niet in de handel. Sonderabdruck aus Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Sechste Auflage.

De vierde band van de nieuwe Landolt-Börnstein is getiteld *Technik*. Hiervan behandelt het eerste deel „Stoffwerte und mechanisches Verhalten von Nichtmetallen”; de totale omvang hiervan is XVI + 881 bladzijden, prijs geb. DM 288.—

Het hier besproken boekje is een overdruk van het gedeelte, dat de kunststoffen betreft. Het is niet afzonderlijk verkrijgbaar.

De kunststoffen zijn behandeld in drie groepen: gemodificeerde natuurproducten, synthetische thermoplasten en thermoharders. In elk der onderdelen worden allereerst de chemische samenstelling in formules, de bereiding en de handelsnaam van de producten in een tabel samengevat. Daarop volgt een tabel met mechanische en fysieke eigenschappen, zoals treksterkte, breukrek, moduli, slagwaarde, hardheid, soortelijk gewicht, brekingsindex, verstarringstemperatuur, smeltpunt, uitzettingscoëfficiënt, warmtegeleidbaarheid enz. Uiteraard is het voor deze stoffen niet mogelijk elk der eigenschappen met één constante aan te geven. Er worden dan ook trajecten in plaats van enkele waarden aangegeven.

Op de tabel volgt een afdeling, waarin de mechanische en fysieke eigenschappen grafisch worden weergegeven. Deze bevat een groot aantal reproducties van krommen uit de literatuur met de meetpunten. Variabelen, waar-

tegen de eigenschappen uitgezet zijn, zijn bijv. temperatuur, gehalte aan weekmaker, polymerisatiegraad. Vooral door dit gedeelte onderscheidt dit werk zich van andere compilaties van gegevens over kunststoffen. Juist deze grafiekenverzameling maakt dit werk bijzonder belangrijk.

Ten slotte besluit elk onderdeel met een literatuurlijst, overzichtelijk gesplitst volgens chemische samenstelling.

Het werk bevat voornamelijk gegevens van Duitse, Amerikaanse en Engelse herkomst. Belangrijke literatuur van 1953 is nog verwerkt. De rangschikking is overzichtelijk. De uitvoering is goed. Het is een belangrijke en rijk geïllustreerde verzameling van gegevens over de eigenschappen van macromoleculaire producten, voor zover referent bekend, enig in zijn soort. Dat ze thans reeds op belangrijke punten aanvulling behoeft, daarvan kan men de samensteller geen verwijt maken, gezien de stormachtige groei van de beschikbare informatie.

Voor researchlaboratoria, die zich bezighouden met macromoleculaire materialen, is het de hoge aanschafprijzen van het gehele deel zeer zeker waard.

J. Heijboer.

\* \* \*

613.2:378.18.06(492.612)

Dr. C. den Hartog, dir. v. h. Voorlichtingsbureau v. d. Voedingsraad; C. A. G. Nass, hoofd v. d. afd. Statistiek v. h. Ned. Instituut voor Preventieve Geneeskunde; F. W. Frets, arts, destijds lid v. d. Leidse Commissie voor Universitaire Gezondheidszorg. *Onderzoek naar de voeding van de Leidse Studenten*. H. E. Stenfert Kroese N.V., Leiden, 1955, 16 × 24 cm, 36 pp., f 4.—

Dit rapport, verschenen als no. 13 in de serie „Onderzoekingen en mededelingen uit het Nederlands Instituut voor Praeventieve Geneeskunde”, is het resultaat van een enquête, in het studiejaar 1949—'50 gehouden als gevolg van een in 1947—'48 door het Centraal Bureau voor de Statistiek ingestelde enquête naar de sociale omstandigheden van de studenten. Hieruit was o.a. gebleken, dat 42% der in Leiden wonende studenten niet dagelijks een warme maaltijd gebruikten. Op initiatief van de Leidse Studenten Contact Commissie werd daarom twee jaar later dit uitgebreidere onderzoek door de hierboven genoemde instellingen ter hand genomen.

Van de daartoe uitgezonden bijna 500 formulieren bleken ongeveer 500 aan niet in de termen vallende personen gericht te zijn; van degenen, die op het tijdstip der enquête werkelijk student waren, heeft ongeveer 70% direct geantwoord, maar na aanmaning nam het aantal antwoorden nog zodanig toe, dat de beschikbare inlichtingen voor ongeveer 94% van alle in aanmerking komende studenten representatief waren te achten.

De vragen op de enquête-formulieren hadden in hoofdzaak betrekking op de warme maaltijd (volledig, meer of minder volledig, frequentie per week, waar gebruikt, prijs), maar ook op het gebruik van melk(producten) en fruit. Van elk dezer facetten van de voeding zijn afzonderlijke overzichten voor dames en heren opgenomen.

Doordat de enquête anoniem was, is van de gelegenheid om opmerkingen op het formulier te plaatsen, een ruim gebruik gemaakt en het verslag geeft hiervan een interessante bloemlezing.

Ten tijde van de enquête was er te Leiden nog geen mensa academica, zodat een thans te houden enquête waarschijnlijk een ander en beter resultaat zou opleveren, maar in ieder geval is het verblijvend, dat aan de voeding van de academische jeugd zoveel aandacht wordt besteed.

G. J. van Meurs.

Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach, Universität Zürich, „Die komplexometrische Titration“. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1955); 100 blz. met 39 figuren en 7 tabellen; 24 × 16 cm; DM 19; geb. DM 21. (Band 45 in de serie: „Die chemische Analyse“).

Dit boek is opgedragen aan Prof. Jannik Bjerrum (Kopenhagen), de ontdekker van de trapsgewijze complexvorming. Het verschijnt 10 jaren nadat door Schwarzenbach c.s. werd begonnen met het onderzoek naar de complexvorming van nitrilo-tri-azijnzuur en aethyleendiamine-tetra-azijnzuur met metaal-ionen.

De eerste praktische toepassingen betroffen de hardheidsbepaling van water (1948). Het duurde tot 1950 voordat ook uit andere laboratoria publicaties over complexometrische titraties verschenen. Sindsdien echter is een stroom van literatuur verschenen waarin telkens weer nieuwe toepassingen werden beschreven (onlangs nog een proefschrift aan de Universiteit van Groningen). Ook zijn reeds verscheidene overzichtsartikelen samengesteld (o.a. dat in het Chem. Weekblad van 1954 blz. 581 e.v.).

In zijn voorwoord zegt Schwarzenbach echter: „Noch nie ist aber die Theorie dieser neuartigen Titrationsmethoden gegeben worden, obschon diese 1955 den 10. Geburtstag feiern können. Deshalb ist es nun wohl richtig, dieses Versäumnis nachzuholen sowie Rückschau zu halten und über die weitere Entwicklung nachzudenken. Diese kleine Monographie soll zeigen, dass sich durch ein theoretisches Verständnis auch wieder wichtige Tatsachen für die Titrationspraxis ergeben“.

Zoals te verwachten viel, heeft de schrijver zich op voortreffelijke wijze van deze taak gekweten. Na een algemene inleiding over de vorming van complexen met  $\text{NH}_3$  en polyaminen, komen de volgende hoofdstukken aan de orde:

- A. *Die Komplexe*.
- B. *Die Bildung der Komplexe*. Hierin worden de reactie-vergelijkingen en evenwichts-constanten kort besproken.
- C. *Überblick über die verschiedenen Titrationsarten der Komplexometrie*. Beschrijft een zestal verschillende titratie-methodes.

D. *Titrationkurven der Komplexometrie*. Hierin wordt voor de verschillende titratie-methoden de concentratie van het vrije metaal-ion berekend als functie van de tijdens de titratie toegevoegde hoeveelheid complexon.

E. *Farbenindikatoren der Komplexometrie*. De kleurstofindicatoren geven complexen met het metaal-ion die anders gekleurd zijn dan de vrije indicator. Het percentage indicatoromslag wordt nu berekend als functie van de concentratie van het (vrije) metaal-ion. Uit dit verband en het onder D berekende volgt direct het verband tussen percentage indicator-omslag en toegevoegde hoeveelheid complexon. De scherpte van de omslag wordt dus berekend.

F. *Allgemeines über Simultantitrationen*. Bespreekt in het kort de methoden voor de titratie van mengsels, zoals het gebruikmaken van een groot verschil in vormingsconstante, het maskeren van storende ionen, het selectief extraheren of precipiteren en de toepassing van ionenuitwisselaars.

G. *Arbeitsvorschriften*. Dit hoofdstuk omvat 38 bladzijden en geeft in een 36-tal gedetailleerde voorschriften een overzicht van de belangrijkste titratie. Ook hier wordt veel aandacht aan theorie en inzicht geschonken, hetgeen uiteraard zeer belangrijk is.

Het boek eindigt met een slotbeschouwing waarin de mogelijkheden voor de ontwikkeling van nieuwe complexonen, metaal-indicatoren en maskeringsmiddelen worden besproken. Het lijkt niet waarschijnlijk, dat voor het complexon III een nog betere en even algemeen toepasbare complexe-binder zal worden gevonden. Wel ziet de schrijver verschillende mogelijkheden voor nieuwe metaal-indicatoren en maskeringsmiddelen.

De lijst van aangehaalde literatuur omvat 181 publicaties. Druk en uitvoering van het boek zijn goed en het aantal drukfouten (o.a. op blz. 22, 26, 42 en 60) is gering.

Dit boek van de „ontdekker“ der complexonen zal zeer nuttig kunnen zijn voor vele analytische laboratoria, waar men streeft naar verbetering van de methodes.

De prijs is helaas opvallend hoog.

G. Bergshoeff.

## Personalialia

Ir. J. van der Spek te 's-Gravenhage is thans werkzaam als chemical inspector, Aramco Overseas Co.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren J. Hamer, J. J. Scheer en A. Schipper; idem; zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter F, mejuffrouw J. ten Kate en de heer J. Poi.

\* \* \*

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter I, mejuffrouw H. L. Teijema.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, de heer H. C. Volger; idem, zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f de heren G. L. Hekkert, B. Rosebeek, H. G. Seijen en G. Sipma; idem, letter I, de heer Th. Vos.

## Verenigingsnieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

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

#### Candidaat-leden.

117. Einmahl (H. H.), chem. stud., Hilversum, Neuweg 124; voorgesteld door Drs. J. A. Kanters en Dr. C. A. Salemink, beiden te Utrecht.
118. Eveleens (W.), cand. scheik. ing., Delft, Hyppolytusbuurt 29; voorgesteld door Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade te 's-Gravenhage en Dr. H. C. Beyerman te Wassenaar.
119. Heide (R. F. van der), chem. cand., Utrecht, Albatrosstraat 16 II; voorgesteld door Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum en Drs. F. Jellinek te Amersfoort.
120. Jeng (J. C. de), chem. stud., Gouda, Krugerlaan 205; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink en Drs. H. Schouten, beiden te Utrecht.
121. Kerssen (Mej. G.), chem. stud., Utrecht, Minrebroederstraat 12; voorgesteld door Dr. C. A. Salemink en Drs. Kloet, beiden te Utrecht.

122. Schaik (Drs. G. B. D. van), Zaandam, Oostzijde 418, scheik. N.V. Kon. Pellerij Mercurius v/h Gebrs. Laan; voorgesteld door Ir. R. Rutgers te Alkmaar en Dr. G. Krijt te Bergen (N.H.).
123. Wientjes (R.), chem. stud., Amsterdam-Z., Roompotstraat 15 I, voorgesteld door Dr. H. Houtgraaf te Weesp en F. J. Mulder, ap. te Amsterdam.
124. Haan (D. R. de), chem. cand., Zeist, Berkenlaan 28;
125. Nanninga (L. H.), chem. cand., Utrecht, Croeselaan 285; beiden voorgesteld door Dr. A. L. Th. Moesveld te Hilversum en Drs. F. Jellinek te Amersfoort.
126. Höhle (Th.), chem. stud., Amsterdam-W., J. P. Heyestraat 174 III;
127. Ohm (H.), chem. cand., Amsterdam-O., Archimedeslaan 8; beiden voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Dr. P. C. Nobel, beiden te Amsterdam.
128. Kok (H. A.), chem. stud., Amsterdam-W., J. Keplerstr. 52.
129. Luyendijk (N.), chem. stud., Amsterdam, Schinkelkade 50 III.
130. Ruyter (A. W. de), chem. stud., Amsterdam-O., Weesperzijde 166.
131. Seutter (E.), chem. stud., Amsterdam-Z., W. de Zwijgerlaan 125 III.
132. Stam (B.), chem. stud., Amsterdam, W. Beukelszstraat 2.
133. Terlingen (Mej. C. B.), chem. stud., Amsterdam-Z., van Baerlestraat 148.
134. Trompen (W. P.), chem. stud., Amsterdam-Z., Stadhouderskade 98.
135. Weenen (J.), chem. stud., Amsterdam-Z., Stadionweg 190 II.
136. Wiedemeyer (J.), chem. stud., Amsterdam-W., Overtoom 339 III.
137. Zwart (P.J.), chem. stud., Amsterdam, Stolwijkstraat 33 II, allen voorgesteld door Dr. F. L. J. Sixma en Dr. Th. J. de Boer, beiden te Amsterdam.

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

- Blz. 31: Beek (Dr. L. K. H. van), Khartoum, Sudan c.o. University College.
- „ 45: Casand (Mej. G. L. M. van), Amsterdam-W., 2e Helmersstraat 117 hs.
- „ 50: Dikötter (G. P.), tech. stud., Delft, Westplantsoen 79.
- „ 61: Goverde (Ir. B. C.), Oss, Heuvel 31.
- „ 63: Groen (Drs. J.), Emmeloord (N.O.P.), Korte Dreef 2.
- „ 64: Haan (J. de), tech. stud., Delft, R. de Beerenbrouckplein 10.
- „ 74: Huizing (Dr. J. J.), 's-Gravenhage, Zoutmanstraat 87.
- „ 89: Lammers (Ir. S.), Amsterdam-O., Edisonstraat 40 II.
- „ 89: Lange (Ir. W. K. de), Vlaardingen, Pr. Bernhardlaan 9.
- „ 95: Magré (E. P.), chem. stud., Heesum (Gld.), Hyacinthlaan 9.
- „ 101: Mourik (Ir. J. H. C. van), 's-Gravenhage, Leyweg 409.
- „ 122: Serlui (Drs. R.), 's-Gravenhage, Laan van Meerdervoort 1736.
- „ 125: Spek (Ir. J. van der), 's-Gravenhage, Meppelweg 511.
- „ 132: Tönis (Drs. J.G.), Rotterdam, van Vollenhovenstr. 48.

#### Referendum vacatures 1956.

(Alleen voor gewone en ere-leden).

Met verwijzing naar het dienaangaande gepubliceerde in het blad van 3 dezer, pag. 882, wordt er aan herinnerd dat het desbetreffende stembiljet heden voor 13.00 uur gepost dient te zijn.

### Secties

#### Nederlandse Vereniging voor Biochemie

##### Rectificatie.

De door middel van een rechtstreekse convocatie aan de leden aangekondigde vergadering, waarin aan de leden gelegenheid zal worden geboden tot het doen van mededelingen over eigen werk, zal niet op 21 Januari 1956, doch op 28 Januari 1956 te Utrecht worden gehouden. De uiterste datum van indiening van de te houden voordrachten blijft op 22 December a.s. gehandhaafd.

### Chemische Kringen

*Chemische Kring Twente.* Bijeenkomst op Vrijdag 16 December 1955 in Hotel 't Lansink te Hengelo. Aanvang 20.00 uur.

Drs. J. de Roos, Directeur Phys. Research Lab. J. de Roos in den Haag zal spreken over: *De problemen bij het gebruik van metallisch natrium in kernenergie-installaties.*

### Mededelingen van verwante verenigingen

#### Union Internationale de Chimie pure et appliquée

XVe Internationale congres over analytische chemie,  
6-16 September 1956, Lissabon.

In aansluiting aan de over dit congres reeds gedane mededeling in het blad van 3 September 1955 (no. 36) op pag. 632, wordt thans het volgende onder de aandacht van belangstellenden gebracht.

Zoals reeds in bovengenoemd blad werd aangekondigd, zullen de uit Nederland afkomstige, voor het congres bestemde verhandelingen ter goedkeuring moeten worden voorgelegd aan een daarvoor samengestelde commissie.

Deze verhandelingen dienen uiterlijk op 15 April 1956 te zijn ingediend bij het secretariaat van de commissie, p.a. Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

Het ligt in de bedoeling van het organisatiecomité om in de laatste helft van December 1955 een tweede circulaire over dit congres te laten verschijnen. Deze circulaire zal aan hen, die zich reeds voorlopig voor deelneming aan het congres hebben aangemeld rechtstreeks worden toegezonden.

Uiteraard zullen, zodra de circulaire alhier is ontvangen, nadere bijzonderheden hieruit in het Chemisch Weekblad worden gepubliceerd.

Er wordt nogmaals de aandacht op gevestigd, dat voor belangstellenden inlichtingen-circulaires over dit congres bij het Secretariaat van de K.N.C.V., op aanvraag verkrijgbaar zijn.

#### Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Het Bureau van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging thans gevestigd Utrechtseweg 210, Arnhem, is per 1 December 1955 verplaatst naar Herengracht 554a, Amsterdam C., telefoon 020-66388. Postrekening 263079 ten name van het Bureau van de Nederlandse Natuurkundige Vereniging te Amsterdam.

De administratie van het Bureau zal worden gevoerd door Mejuffrouw C. M. Wagtendonk.

Men richte zoveel mogelijk alle correspondentie betreffende de N.N.V. en alle rekeningen aan het Bureau. Alle betalingen moeten geschieden op de postrekening van het Bureau.

#### Symposium over Dislocaties in vaste stoffen 6 Januari 1956, Eindhoven.

De N.N.V. organiseert op Vrijdag 6 Januari 1956 een symposium over „Dislocaties in vaste stoffen” in de nieuwe collegezaal van het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips, Kastanjelaan 1, Eindhoven.

##### Programma:

- 10.40-10.50 h: M. J. Druyvesteyn (Delft): Opening.
- 10.50-11.35 h: W. G. Burgers (Delft): Meetkundige beschrijving van dislocaties.
- 11.45-12.30 h: G. W. Rathenau (Amsterdam): Plastische deformatie van metalen en omzettingen.
- 12.40-14.00 h: Lunch.
- 14.00-14.35 h: P. Jongenburger (Eindhoven): Invloed van dislocaties op enige fysische eigenschappen.
- 14.45-15.30 h: W. Dekeyser (Gent): Experimentele bevestigingen van het bestaan van dislocaties.
- 15.45-16.20 h: H. G. van Bueren (Eindhoven): Dislocaties in niet-metalen.

Van 10.00 tot 10.30 h zullen aan het station bussen gereed staan om voor het vervoer van de deelnemers te zorgen. Na afloop van het symposium vertrek bussen naar het station 16.45 h.

*Lunch.* Door de N.V. Philips wordt een Brabantse Koffie-maaltijd aangeboden in de foyer van de Philips Schouwburg.

*Opgave* voor deelneming aan het symposium aan Dr. Ir. T. J. Tiedema, van Deventerplein 17, Voorburg, liefst voor 24 December 1955, uiterlijk 2 Januari 1956 is noodzakelijk. Bij de opgave tot deelneming moet worden vermeld of men gebruik wenst te maken van de bussen en of men wenst deel te nemen aan de koffiemaaltijd.

De voordrachten met discussie-opmerkingen zullen worden gepubliceerd in het Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde. Zij, die geen lid zijn van de N.V. kunnen een overdruk van het verslag verkrijgen tegen betaling van f 1.80 te voldoen bij in-tekening tijdens het symposium of door storting op postgiro 263079 ten name van de Bureau-commissaris der Nederlandse Natuurkundige Vereniging te Amsterdam met vermelding van de titel van het symposium.

## Opening

door M. J. Druyvesteyn.

In de ontwikkeling van de dislocatietheorieën zijn drie fasen te onderscheiden: namelijk een dislocatiebeeld om de plasticiteit van metalen te verklaren, een precisering van het dislocatiemodel en tenslotte de toepassing van het dislocatiemodel op korrelgrenzen, groefiguren en andere specifieke eigenschappen.

## Meetkundige beschrijving van dislocaties

door W. G. Burgers.

De dislocaties worden beschouwd van een meetkundig standpunt. Eerst worden dislocaties in een enkelvoudig rooster beschreven, waarbij in het bijzonder de kenmerkende grootheden dislocatielijnen en dislocatievector worden onderscheiden. Verschillende mogelijke typen van dislocaties (randdislocaties, schroefdislocaties, gemengde dislocaties) worden nader besproken, terwijl wordt aangeduid op welke wijze deze in een kristallijn preparaat kunnen ontstaan. De beweging van dislocaties en verschillende daardoor tweeweggebrachte effecten worden kort besproken. Bijzondere aandacht wordt besteed aan dislocaties in het kubisch-dichtgestapelde rooster. De mogelijkheid van „halve” en „uitgebreide” dislocaties en het verband van deze met „stapelingsfouten” wordt naar voren gebracht. Tenslotte wordt uiteengezet, op welke wijze de beweging van bepaalde dislocaties in beginsel een roostertransformatie tot stand kan brengen: dit wordt toegelicht aan de omzetting van het hexagonale- in het kubisch-dichtgestapelde rooster.

## Plastische deformatie van metalen, omzettingen,

door G. W. Rathenau.

De experimenteel bepaalde lage waarden der kritische schuifspanning wijzen op de aanwezigheid van roosterfouten in de vorm van dislocaties. Om ook grote afschuivingen, zoals waargenomen, te verklaren, moet men een netwerk van dislocaties onderstellen, waarin zich bronnen van nieuwe dislocaties bevinden. Met het oog op een gedeeltelijke behandeling van de versterking moet men de interactie van een bewegende dislocatie met andere dislocaties beschouwen. De door opgelegde verontreinigingen veroorzaakte beïnvloeding van vervorming en herstel is in het dislocatiebeeld gemakkelijk in te voegen. Men is geneigd aan te nemen, dat diffusieloze omzettingen in vaste fase vaak als bewegingen van dislocaties geschieden. Herhaalde kiemvorming wordt zo namelijk voorkomen. Bij de precipitatie vervullen dislocaties volgens de tegenwoordige opvattingen nog de additionele taak van als kortsluitende kanalen te werken voor de diffusie.

## Invloed van dislocaties op enige fysische eigenschappen

door P. Jongenburger.

De invloed van dislocaties op elektrische weerstand van metalen is door verscheidene auteurs theoretisch onderzocht. Al deze berekeningen gaan uit van de vervormingen om de dislocatie zoals die volgen uit de elastische theorie in een eenvoudig kubisch rooster en we kunnen aan de resultaten geen al te grote kwantitatieve betekenis toekennen.

Experimenteel is de invloed van dislocaties moeilijk te scheiden van die van vacatures etc. De invloed op de magnetische weerstandsspanning is experimenteel aangetoond en vindt haar oorzaak in de asymmetrische verstrooiing van de electronengolven door dislocaties vacatures en interstitiële atomen geven dit effect dus niet. Theoretische berekeningen tonen aan, dat schroef- en randdislocaties in eerste benadering dezelfde invloed hebben, en dat er een eenvoudig verband bestaat tussen dit effect en de invloed op de elektrische weerstand. In bepaalde gevallen kunnen dislocaties, zowel in metalen als in niet metalen, invloed hebben op de kernspinresonantie. Deze invloed ontstaat door de wisselwerking van het elektrisch quadrupoolmoment van de kern met de eindige gradient van de elektrische veldsterkte ter plaatse van elke kern in de buurt van een dislocatie.

## Experimentele bevestigingen van het bestaan van dislocaties

door W. Dekeyser.

Verschuivingslijnen worden besproken, alsmede hun theoretische basis, die als rechtstreekse bewijzen voor het bestaan van dislocaties kunnen worden beschouwd. Het gaat om direct waarneembare feiten, die op grond van de theorie der dislocaties voorspeld of afgeleid kunnen worden en die onder bepaalde omstandigheden kwalitatief en kwantitatief beantwoorden aan de verwachtingen. De meest rechtstreekse zijn: de Frankspiralen op het oppervlak van kristallen gegroeid bij voldoende lage oververzadiging. De theorie van Frank wordt kort uiteengezet en toegelicht met voorbeelden. Het selectieve oplossen of etsen. De

verdeling van etsputten en hun groepering in korrelgrenzen wordt nagegaan. Direct bewijs dat etsputten optreden waar dislocaties het oppervlak doorprieken. Onder bepaalde voorwaarden kan een éénduidig verband bestaan tussen etsputten en dislocaties. Kwantitatief verband tussen aantal etsputten van een korrelgrens en de hoeken die ze bepalen. De formule van Shockley en Read die de energie van dergelijke korrelgrenzen geeft. Bewegingen van korrelgrenzen onder invloed van een uitwendige kracht, zoals theoretisch voorspeld door Shockley en Read en experimenteel aangetoond door Parker en Washburn. Het aantonen van dislocatienetwerken in het inwendige van kristallen.

## Dislocaties in niet-metalen

door H. G. van Bueren.

De gevolgen van de aanwezigheid van dislocaties in niet-metalen zijn veel minder spectaculair dan in metalen. Dit komt doordat in het algemeen de dislocatiedichtheid in niet-metalen veel geringer is, en, wat het voornaamste is, doordat de dislocaties minder gemakkelijk bewegen. Tijdens de beweging van dislocaties in een niet-metaal moeten namelijk in het algemeen valentieverbindingen worden verbroken, of wordt het lokale ladingsevenwicht verstoord. De meeste halfgeleiders zijn pas ductiel bij vrij hoge temperaturen: er moet een activeringsenergie worden opgebracht om glijding te bewerkstelligen en aan de gang te houden. Dislocaties beïnvloeden de optische- en elektrische eigenschappen van niet-metalen in belangrijke mate (veel meer dan in metalen). Zo gaat met plastische deformatie van verscheidene ionenkristallen een verkleuring gepaard, die terug te voeren is op de vorming van kleurencentra tijdens de beweging van dislocaties. In halfgeleiders verraden dislocaties hun aanwezigheid o.a. doordat zij acceptorniveaus van de geleidings-electronen veroorzaken en bovendien de beweeglijkheid hiervan verminderen. De fysische achtergrond van deze verschijnselen zal worden besproken.

## Mededelingen van verschillende aard

TG-Lustrum.

15 en 16 December 1955.

Het Technologisch Gezelschap, studievereniging der scheidkundige studenten aan de TH te Delft, hoopt op 15 en 16 December a.s. zijn 13de Lustrum te vieren.

Dit Lustrum wordt door het Bestuur gezien als een welkome gelegenheid om de band tussen oud-leden en leden te verstevigen. Bij de viering van het 50-jarig jubileum was het voor het Bestuur verheugend een algemene belangstelling voor de vereniging te mogen ondervinden van de zijde der oud-leden. Juist daarom is dit zo verheugend, omdat het Bestuur meent, dat door een intensief contact de door de oud-leden in de praktijk opgedane ervaring ten dienste kan komen van de activiteiten van het Gezelschap, waarvan ook de oud-leden bij hun studie het nut ondervonden hebben.

Aan alle bereikbare oud-leden van het T.G. is dan ook een programma van de officiële feestdag toegezonden, waaraan een reünie-karakter zal worden gegeven, om hun op deze wijze de gelegenheid te geven de band met de studievereniging en met Delft weer steviger aan te halen.

Ook langs deze weg wil het Bestuur van TG alle oud-leden bij voorbaat een hartelijk welkom toeroepen, en de hoop uitspreken dat velen dit Lustrum door een bezoek aan Delft zullen willen opluisteren.

Het programma voor Vrijdag 16 December a.s. luidt:

3 uur: Feestvergadering in het Gebouw voor Scheikunde, Julianalaan 136, tijdens welke:

1. Lustrumrede door de President van het Gezelschap,

2. Voordracht door Dr. J. J. Went, physicus bij de N.V. KEMA, over: *Energie-productie met behulp van Kernreactoren*.

5.30 uur: Receptie in het Gebouw Oude Delft 95, alwaar ook 7 uur: Lopend diner en reünie.

De oud-leden die aan het lopend diner wensen deel te nemen, wordt verzocht zich op te geven aan het Secretariaat van het Gezelschap, Julianalaan 136, Delft.

Namens het Bestuur van het Technologisch Gezelschap, J. R. Selman, secretaris.

## Wij ontvingen:

(172) Dragoco Berichte 10, 1955 met marktberichten, prijs-courant en mededelingen over onderzoekingen.

(173) Van Pieterman N.V. Een pamflet over „Veilige infrarode warmte voor laboratorium en industrie”.

(174) Van Instrumentenhandel A. Höfelt, 's-Gravenhage. Radiometer Polarographics, September 1955.

(175) Van N.V. Ramie Union, Enschede een mededeling, dat haar nieuwste volledige prijscourant voor verzending gereed ligt en op aanvraag tegelijk met een verrassing wordt toegezonden.

(176) Van Drukkerij van Loon N.V., 's-Gravenhage, Rond de Hofvijver, nummer 1. Vijver en Vijverberg door Jacques R. W. Sinnighe.

Een brochure waarvan de inhoud betrekking heeft op het ontstaan en de geschiedenis van de Vijver en Vijverberg van 's-Gravenhage. Het ligt in de bedoeling enkele keren per jaar een dergelijk boekje over onderwerpen welke verband houden met het verleden en heden van 's-Gravenhage aan vrienden en relaties van deze N.V. te doen toekomen.

(177) Van de schrijver een overdruk van Chem. Eng. Sci. 4, 130-140 en 167-177: Dimensional systems and systems of units in physics with special reference to chemical engineering. Part I. The principles according to which dimensional systems and systems of units are constructed.

Part II. Practical rules for authors and readers and the need of their observance, by Dr A. Klinkenberg. N.V. De Bataafsche Petroleum Mantschappij (Royal Dutch Shell Group), The Hague.

In deze artikelen worden o.a. zeer nuttige raadgevingen verstrekt welke ten doel hebben te zorgen, dat auteurs van wetenschappelijke publicaties eenheden en maatstelsels op consequente wijze hanteren, zodat de lezers niet voor onnodige problemen komen te staan.

(178) Van Sugar Research Foundation Inc., New York, The Sugar Molecule 1955, Vol. 9, no. 2.

(179) Van the Society of Plastics Engineers, Inc., SPE Journal vol. 11, numbers 8-9, October-November 1955.

(180) Van E. I. du Pont de Nemours & Co., Dupont Magazine October-November 1955.

(181) Tin and its uses, October 1955, no. 33.

(182) Ciba Rundschau, no. 123.

## 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:*

*1e plaatsing.*

\* Recueil, voll. serie liefst geb.; of bijv. 43 (1924)-74 (1955).

\* Geschriften over fotografieren sedert de tijd van Nicephore Niepce en L. G. M. Daguerre, Niepce de St. Victor, LeGray, H. W. Vogels e.a. tot bijv. 1900 (ook oude handboekjes).

\* Schoorl. Org. Analyse. 3 dln.

\* Endeavour nummers.

\* P. v. d. Wielen, Pharmacotherapie. Vademecum 1951.

v. Itallie-Bijlsma, Toxicologie en gerecht. scheikunde I en II, 1930.

\* C. E. Kenneth Mees, The theory of the photographic process.

*2e plaatsing.*

\* R. Adams c.s., Organic reactions I t/m VIII.

*Ter overneming aangeboden:*

*1e plaatsing.*

\* H. Margenau & G. M. Murphy, The mathematics of physics and chemistry 1951.

\* P. Honing en Fr. Verdoorn, Science and scientists in the Netherlands Indies, 1945.

Recueil trav. bot. néerland. 40-42 (1943-1950).

Acta Botanica neerlandica 1-4 (1952-1955).

Microscop (B. B. T. Krauss) met olie-immersie (2 ocl. en 3 obj.).

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 doorzending van brieven welke betrekking hebben op van eenzelfde inzender afkomstige opgaven.

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertentie in no. 49.

Bij de N.V. tot Keuring van Electrotechnische Materialen te Arnhem kunnen twee chemici worden geplaatst.

## Gevraagde betrekkingen

- 849: Dr. in de scheikunde, in het Zuiden van het land, wenst zijn vrije tijd (enige middagen en avonden en vacaties) productief te maken.
- 860: Chemisch doctorandus zou gaarne zijn vrije tijd productief maken, liefst in het Westen van het land.
- 882: Scheikundig ingenieur met ervaring op chemisch-technisch gebied en in het ontwerpen en berekenen van apparaten en fabrieksinstallaties, zoekt opdrachten.
888. Chemisch doctorandus zoekt met ingang van 15 Juli een tijdelijke werkkring.
889. Scheikundig ingenieur, 31 jaar, technische en commerciële ervaring met het bouwen van chemische installaties, zoekt verbetering van positie bij middelgrote of grote onderneming.
890. Scheik. ingenieur, diploma Delft, 1948, met ervaring op het gebied van bedrijfsleiding en tech. acquisitie in binnen- en buitenland, zoekt verbetering van positie.
892. Scheikundig ingenieur, in het westen van het land, wenst zijn vrije tijd productief te maken met het geven van adviezen, het verrichten van literatuurstudie en vertaalwerk.
893. Scheikundig ingenieur zal gaarne vertaalwerk verrichten, uit het Frans, Engels en Duits in het Nederlands en uit het Nederlands in het Engels en Duits.
894. Chemisch doctorandus, biochemisch geïntereerd organicus, heeft enige avonden per week voor werkzaamheden beschikbaar. Omgeving Utrecht-Ede.
895. Drs. chemie, 36 jaar, zoekt betrekking bij voorkeur verband houdend met de landbouw.
896. Jong chemisch drs. met twee jaar research ervaring in de Verenigde Staten, zoekt een tijdelijke werking.

## Agenda van vergaderingen

- 12 Dec.: Rotterdamse Chemische Kring (Rotterdam): Dr. R. Olivier, De oorzaken van de bestendigheid van roestvrij staal. Zie Chem. Weekblad pg. 869.
- 13 Dec. Haagse, Chemische Kring ('s-Gravenhage): Drs. D. D. Boer. Vergiften en vergiftigingen. Zie Chem. Weekblad pg. 889.
- 13 Dec.: Nijmeegse Chemische Kring (Nijmegen): Prof. Dr. Joh. Booy, de correlatie tussen biochemische processen en psychische verschijnselen. Zie Chem. Weekblad pg. 889.
- 15 Dec.: Haarlemse Chemische Kring (Haarlem). Contactavond. Dr. J. P. W. A. van Braam Houckgeest, Nieuwe Analystenopleiding. Introductie toegestaan. Zie voor bijzonderheden Chem. Weekblad pg. 848.
- 15 Dec.: Arnhemse Chemische Kring (Arnhem): A. H. Ruys, Partums. Zie Chem. Weekblad pg. 869.
- 16 Dec.: Nederlandse Natuurkundige Vereniging en K.I.v.I. (Utrecht). Symposium over geofysische opsporingsmethodes. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 848.
- 16 Dec. Chemische Kring Twente (Hengelo-O.): Drs. J. de Roos, De problemen bij het gebruik van metallisch natrium in kernenergie-installaties. Zie Chem. Weekblad pg. 904.
- 16 Dec.: Nederlandse Keramische Vereniging (Utrecht): Vergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 832.
- 20 Dec.: Bond voor Materialenkennis: Kring Metalen, Sectie Galvanotechniek (Utrecht): G. Kool, Het trommelslijpen en polijsten van metaalwaren. Zie Chem. Weekblad pg. 869.
- 22 Dec.: Wintervergadering van de Kon. Ned. Chem. Vereniging (Amsterdam). Men zie het volledige programma en de programma's der Sectievergaderingen in Chemisch Weekblad pg. 883.

Voor de agenda van later in 1955 vallende, in het Chemisch Weekblad aangekondigde, bijeenkomsten, zie pag. 592.

Voor agenda's van belangrijke internationale bijeenkomsten zie blz. 94-96, 277-278 en 592-594.