
Hans Elzenga

KWALITEIT VAN KWANTITEIT



CD- β WETENSCHAPPELIJKE BIBLIOTHEEK

onder redactie van:

Dr. P.L. Lijnse

Prof. Dr. A. Treffers

Dr. W. de Vos

Dr. A.J. Waarlo

1. Didactiek in perspectief
redactie: P.L. Lijnse en W. de Vos
2. Radiation and risk in physics education
H.M.C. Eijkelhof
3. Natuurkunde-onderwijs tussen leefwereld en vakstructuur
R.F.A. Wierstra
4. Een onverdeelbare eenheid, deel A en B
M.J. Vogelezang
5. Betrokken bij evenwicht
J.H. van Driel
6. Relating macroscopic phenomena to microscopic particles: a central problem in secondary science education
editors: P.L. Lijnse, P. Licht, W. de Vos & A.J. Waarlo
7. Kwaliteit van kwantiteit
H.E. Elzenga

Centrum voor Didactiek van Wiskunde en Natuurwetenschappen
Rijksuniversiteit Utrecht
Postbus 80.008
3508 TA Utrecht

Centrum voor Didactiek van Wiskunde en Natuurwetenschappen
Rijksuniversiteit Utrecht
Postbus 80.008
3508 TA Utrecht

KWALITEIT VAN KWANTITEIT

Rijksuniversiteit te Utrecht
Centrum voor B. Didactiek
Vakgroep Chemiedidactiek
Princetonplein 5
3584 CC Utrecht

CIP-GEGEVENS KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Elzenga, Hans Edward

Kwaliteit van kwantiteit : een chemiedidactisch onderzoek naar het ontwerpen van syntheseprocedures op een universitair praktikum / Hans Edward Elzenga. - Utrecht : CDβ press. - (CD-β wetenschappelijke bibliotheek ; 7)

Proefschrift Rijksuniversiteit Utrecht. - Met lit. opg. - Met samenvatting in het Engels.

ISBN 90-73346-09-6

Trefw.: chemie ; didactiek

Omslag: A. Lurvink, OMI-RUU

Lay-out: Hans Elzenga

Druk: Drukkerij Elinkwijk B.V., Utrecht

Copyright: H.E. Elzenga, Utrecht, 1991

ISBN 90-73346-09-6

KWALITEIT VAN KWANTITEIT
Een chemiedidactisch onderzoek naar
het ontwerpen van syntheseprocedures
op een universitair praktikum

QUALITY OF QUANTITY
An educational study into designing chemical
synthesis procedures in a university course
(with a summary in English)

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN
DE RECTOR MAGNIFICUS, PROF. DR. J.A. VAN GINKEL,
INGEVOLGE HET BESLUIT VAN HET COLLEGE VAN DECANEN,
IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 18 FEBRUARI 1991 DES NAMIDDAGS TE 2.30 UUR

door

Hans Edward Elzenga

geboren op 4 maart 1958 te Wageningen

uitgeverij CD β press - Utrecht

Promotor: Prof. Dr. A.H. Verdonk

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het VF-onderzoeksprogramma "Begripsontwikkeling en Curriculumonderzoek in de Wiskunde en de Natuurwetenschappen".

Inhoud

1	Inleiding	1
1.1	Onderwerp	1
1.2	Ontwikkelingen van praktikumonderwijs	2
1.3	Een empirisch vakdidactische benadering	5
1.4	Doel en methode van mijn onderzoek	10
2	De rol van theorie bij ontwerpen van synthese-procedures	13
2.1	Ontwerpbeslissingen bij synthese	13
2.2	De rol van fysisch-chemische theorie bij het inrichten van vormingsprocedures	14
	-Thermodynamisch formularium	14
	-Thermodynamisch tabellarium	16
	-Kinetisch formularium en tabellarium	18
2.3	De rol van fysisch-chemische theorie bij het inrichten van opwerkingsprocedures	21
2.4	Syntheseplanningstheorie	23
2.5	Behandeling van fysisch-chemische theorie in het onderwijs	24
	-Onderzoeksmateriaal	24
	-De introductie van chemische thermodynamika en kinetiek	25
	-Chemische thermodynamika en kinetiek als beschrijvingsinstrumenten in 'Anorganische chemie' en 'Organische chemie'	27
	-Fasenleer als beschrijvingsinstrument voor scheidingsmethoden	29
	-Ontwikkeling van syntheseplanningstheorie	30
2.6	Nabescherwing	30
3	Vooronderzoek naar kwantitatieve argumentaties van studenten	33
3.1	Inleiding	33
3.2	Beschrijving van gekozen onderwijscontext	33
	-Globale structuur	33
	-Experimentseries	36
	-Opdrachten	38
3.3	Onderzoek	39
3.4	Argumentaties bij het ontwerpen van opwerkingsprocedures	40
	-Observaties	40
	-Analyse van de observaties	44
3.5	Argumentaties bij het ontwerpen van volledige synthese-procedures	45
	-Observaties bij organische synthese-experimenten	45
	-Analyse van de observaties	52
	-Observaties bij anorganische synthese-experimenten	54
	-Analyse van de observaties	58
3.6	Begeleiding door assistenten in ontwerpgericht onderwijs	60
	-Problematiek	60
	-Een voorstel voor onderwijs aan assistenten	61
3.7	Nabescherwing	62
	-Konditiekeuzen bij vormingsprocedures	62
	-Inrichten van scheidingstechnieken	65
	-Onderlinge samenhang van synthese-experimenten en ontwerptaken	66
	-Bijstelling onderzoeksdoelen	67
	-Criteria voor een onderwijsvoorstel	67

4	Een kader voor chemiedidaktisch onderzoek	71
4.1	Empirische didaktiek	71
	-Leren op basis van eigen ervaringen	71
	-Zakelijk gesprek	72
	-Niveaus in de argumentatie	73
	-Implicaties voor onderwijs en onderzoek	74
4.2	Gehanteerde gezichtspunten bij mijn onderzoek	75
4.3	Beschrijving van mijn onderzoek	77
	-Cyclisch onderzoek	77
	-Verzamelen van onderzoeksmateriaal	78
	-Ontwikkeling van het onderzoek	79
5	Onderzoek naar hoeveelheidsargumentaties: cyclus 1	83
5.1	Inhoud en volgorde van synthese-experimenten	83
	-Ronde-kriteria	83
	-Geselecteerde synthese-experimenten	84
5.2	Ontwerptaken: verwachte en beoogde onderwijsresultaten	86
5.3	Gerealiseerde onderwijsresultaten in ronde 1	90
	-Observaties	90
	-Analyse van de observaties	96
5.4	Gerealiseerde onderwijsresultaten in ronde 2	98
	-Observaties	98
	-Analyse van de observaties	100
5.5	Gerealiseerde onderwijsresultaten in ronde 3	101
	-Observaties	101
	-Analyse van de observaties	104
5.6	Nabeschouwing	105
	-Synthese-experimenten	106
	-Opdrachten en begeleiding	107
6	Onderzoek naar hoeveelheidsargumentaties: cyclus 2	109
6.1	Wijzigingen in het onderwijsvoorstel	109
	-Geselecteerde synthese-experimenten	109
	-Opdrachten: verwachte en beoogde onderwijsresultaten	110
6.2	Funktioneren van aandachtsselektie-opdrachten in ronde 1	115
	-Observaties	115
	-Analyse van de observaties	121
6.3	Funktioneren van aandachtsselektie-opdrachten in ronde 2	122
	-Observaties	122
	-Analyse van de observaties	128
6.4	Funktioneren van expliciteringsopdrachten in ronde 3	129
	-Observaties	129
	-Analyse van de observaties	138
6.5	Nabeschouwing	140

7	Afronding	145
7.1	Terugblik en aanbevelingen	145
	-Terugblik	145
	-Een mogelijke structuur van synthesepraktikumonderwijs	148
7.2	Diskussie	149
	-Begeleiding	149
	-Onderzoeksmethode	151
	-Nawoord	152
	Literatuur	155
	Bijlagen:	157
A	Schriftelijke informatie bij ontwerp opdrachten in de tweede, derde en vierde ronde van het vierrondensysteem	157
B	Studententekst van 'hoeveelheden uitgangsstoffen', versie 1	160
C	Studententekst van 'hoeveelheden uitgangsstoffen', versie 2	162
D	Fysische eigenschappen van uitgangsstoffen, hulpstoffen en producten in versie 1 en 2 van 'hoeveelheden uitgangsstoffen'	166
	Summary	169
	Dankwoord	175
	Curriculum vitae	177

1 Inleiding

1.1 Onderwerp

Onderwerp van dit proefschrift is het leren chemisch synthetiseren op een universitair praktikum. 'Chemisch synthetiseren' vat ik daarbij op als de activiteit waarbij uit één of meerdere (uitgangs)stoffen via een chemische reactie één of meerdere andere stoffen (produkten) worden bereid.

Synthese neemt een belangrijke positie in in zowel de wetenschappelijke als de industriële chemiebeoefening. In de wetenschappelijke kontekst kan het doel daarbij zijn het verkrijgen van een nieuwe, nog niet eerder gesynthetiseerde verbinding, waarvan wordt verwacht dat deze zekere eigenschappen zal vertonen waarin de onderzoeker is geïnteresseerd. Daarnaast kan de synthese-route onderwerp van bestudering zijn, enerzijds met als doel het verkrijgen van (aanvullende) informatie over een bestaande, min of meer bekende route, anderzijds om een nieuwe, nog onbekende route te vinden waarlangs bijvoorbeeld een bekende natuurstof bereid kan worden. Ook het optimaliseren van bereidingsmethoden voor bestaande stoffen kan een doelstelling zijn. Dergelijk onderzoek heeft ertoe geleid dat op dit moment vele stoffen op industriële schaal bereid kunnen worden die vroeger niet bestonden (bijvoorbeeld plastic), of die alleen door isolatie uit natuurprodukten (bijvoorbeeld sommige kleurstoffen) of langs biologische weg (bijvoorbeeld ethanol) verkregen konden worden.

Op alle universiteiten in Nederland zijn in de kernprogramma's¹ van de studierichtingen scheikunde en chemische technologie praktika geprogrammeerd waar 'chemisch synthetiseren' onderwezen wordt. Op de Rijksuniversiteit Utrecht (RUU) heeft dit praktikum, Maken II genaamd, een duur van negen weken. Studenten bereiden hier zowel anorganisch als organisch chemische preparaten, waarbij zij zich baseren op literatuurvoorschriften. Maken II is aan het eind van het tweede studiejaar geprogrammeerd. Studenten die eraan deelnemen hebben dan al een inleidend meet- en synthesepraktikum (Meten & Maken I) en een meetpraktikum (Meten II) gevolgd, alsmede (werk)kollege's in onder andere de vakken organische, anorganische, analytische en fysische chemie en structuurchemie².

In de eerste helft van de jaren tachtig is door De Jager³ van genoemde universiteit een promotie-onderzoek op dit praktikum verricht waaruit bleek dat, mede als gevolg van de vigerende onderwijsvorm (synthese op basis van voorschriften), een door de praktikumleiding beoogde *integratie van theorie*

¹Een kernprogramma is dat gedeelte van het programma van de studierichting dat voor alle studenten hetzelfde is. Het is meestal aan het begin van de studie geprogrammeerd en heeft voor scheikunde, afhankelijk van de universiteit, een duur van 1 tot maximaal 2 jaar.

²Het is formeel niet vereist dat studenten tentamens in deze vakken met succes hebben afgelegd; er wordt wel op gewezen dat dit raadzaam is alvorens men zich opgeeft voor Maken II.

³De Jager (1985).

en praktijk in onvoldoende mate werd bereikt. Met deze integratie wordt bedoeld dat studenten leren om praktijkbeslissingen te funderen op chemische theorie die op genoemde (werk)kollege's aan bod is gekomen. Naar aanleiding van deze konklusie heeft De Jager voor de eerste vier weken van het praktikum onderwijs ontworpen waarin studenten in ruime mate *zelf* beslissingen moesten nemen over de inrichting van syntheseprocedures. Hij rapporteerde dat studenten tijdens dit onderwijs een zeker inzicht verwierven in een algemene structuur van syntheseprocedures, en leerden om op basis van kennis van beschrijvende chemie⁴ tot *kwalitatieve* keuzen met betrekking tot kondities voor de vorming en de opwerking van de te bereiden produkten te komen. Zij leerden bovendien om keuzen voor de opwerking te betrekken op voor de vorming gemaakte keuzen.

Mijn proefschrift is nu een verslag van een onderzoek naar de mogelijkheden om studenten in een onderwijssituatie te leren deze kondities te *kwantificeren* op basis van grootheden en verbanden uit fysisch-chemische subdisciplines zoals thermodynamika, kinetiek en fasenleer. Daarbij richt ook ik me op de integratie tussen theorie en praktijk.

In §1.2 wil ik eerst in het kort beschrijven welke ontwikkelingen de laatste decennia hebben plaatsgevonden in praktikumonderwijs in binnen- en buitenland, en welke problematiek daartoe de aanleiding vormde. In §1.3 zal ik de door De Jager bereikte resultaten op het gebied van onderzoek en onderwijsontwikkeling beschrijven. In aansluiting hierop zal ik dan mijn onderzoeksthema's nader specificeren en de te hanteren onderzoeksmethode kort beschrijven (§1.4).

1.2 Ontwikkelingen van praktikumonderwijs

Een veel toegepaste onderwijsvorm voor praktika - ook in wetenschappelijke opleidingen - is die waarbij studenten experimenten uitvoeren op basis van aan hen verstrekte of door hen zelf verzamelde voorschriften. Dit type onderwijs zal ik verder aanduiden met de term *voorschrift-gecentreerd* onderwijs. Voorschrift-gecentreerd onderwijs biedt zekere organisatorische voordelen. Er kan vrij nauwkeurig bepaald worden hoeveel tijd studenten gemiddeld besteden aan de uitvoering van een experiment, zodat het mogelijk is om te plannen hoeveel experimenten in een gegeven beschikbare tijd geprogrammeerd kunnen worden. Daarnaast kan de praktikumleiding vaststellen welke theorie zijns inziens gekoppeld kan worden aan een bepaald experiment en deze in handleidingen voor studenten en docenten opnemen of daarvoor naar kollegediktaten of studieboeken verwijzen. De begeleiding van het praktisch werk kan relatief eenvoudig zijn omdat docenten met enige

⁴Zoals beschreven in leerboeken anorganische chemie, organische chemie en organometaal-chemie.

ervaring kunnen voorzien op welke momenten studenten voor problemen kunnen komen te staan en welke procedurestappen eventueel risico-vol kunnen zijn. Zij zijn daardoor in staat op dergelijke situaties te anticiperen en zonodig extra aanwijzingen te verschaffen. Een ander 'voordeel' betreft de beoordeling van het praktisch werken van studenten: omdat meestal bekend is welke resultaten verwacht kunnen worden bij een 'korrekte' uitvoering, kan het door de student bereikte resultaat als maat voor de kwaliteit van zijn⁵ werk gebruikt worden.

In de literatuur zijn echter vele publikaties te vinden waarin gewezen wordt op de nadelen van voorschriftgecentreerd praktikumonderwijs⁶. De selectie van experimenten heeft in dit type onderwijs vaak plaatsgevonden op basis van het criterium qua inhoud aan te sluiten bij op kollege's behandelde onderwerpen, of studenten ervaring te laten opdoen met een zo breed mogelijk skala van bestaande technieken en procedures. In deze publikaties wordt erop gewezen dat wel verwacht mag worden dat studenten bij dergelijke voorgeschreven experimenten, die veelal dienen als illustratie van theorie, een zekere handvaardigheid zullen verwerven, maar dat zij niet leren de rationaliteit van voorgeschreven handelingen te begrijpen. Indien zij voorgeschreven bewerkingen en handelingen nauwkeurig uitvoeren, kunnen zij meestal ook zonder een dergelijk begrijpen een goed resultaat verkrijgen. Daarnaast kunnen zij de indruk krijgen dat er slechts één goede procedure is die tot dit resultaat kan leiden, en ontwikkelen daardoor geen inzicht in de wijze waarop in de praktijk syntheseprocedures ontwikkeld worden: met vallen en opstaan. Aangezien experimenten, zoals gezegd, vaak geselecteerd zijn met als oogmerk om een breed overzicht van technieken en procedures te verschaffen, zullen ze in de ogen van studenten onderling weinig overeenkomsten hebben, zodat bij het ene experiment opgedane leerervaringen door hen nauwelijks toegepast kunnen worden in het volgende. Van Woerden & van Dijk⁷ signaleren in dat verband overigens ook een probleem voor wat betreft de *selectie* van de inhoud van experimenten: aangezien er de laatste decennia sprake is van een grote toename in het aantal procedures en technieken, wordt het steeds moeilijker vast te stellen met welke procedures en technieken studenten ervaring moeten opdoen en met welke niet. Elke selectie zal een tamelijk willekeurig karakter dragen, zeker wanneer studenten geen overkoepelende structuur hiervoor verkrijgen. Er ligt dus niet alleen een vraag naar de *structuur* van dit onderwijs, maar ook naar de *inhoud*.

In de literatuur worden verschillende strategieën voorgesteld om de gesignaleerde problemen, met name met betrekking tot de structuur van het prak-

⁵Om de leesbaarheid te bevorderen gebruik ik alleen aanduidingen die betrekking hebben op personen van het mannelijk geslacht. Deze hebben echter ook betrekking op personen van het vrouwelijk geslacht.

⁶Zie bijv. Wade (1979) en Venkatachalam & Rudolph (1974).

⁷Van Woerden en Van Dijk (1979).

tikumonderwijs, aan te pakken. Daarbij wordt meestal beoogd dat studenten een meer 'wetenschappelijke' manier van experimenteren leren, of, zoals sommigen het benoemen, reeds in een vroeg stadium van hun studie 'leren onderzoeken'. Afwisselend worden deze strategieën aangeduid met de termen 'open-ended experiments'⁸ of 'problem-solving approach'⁹. Charen geeft een volgende omschrijving van open-ended experiments:

"Open-ended experiments are experiments which require students to seek solutions to problems using a method similar to that of genuine scientific inquiry. The outcomes cannot be anticipated before the start of the experiments. Students must write statements before the performance of the laboratory work giving evidence that they understand clearly what to do." (Charen 1963 p. 185)

De voorgestelde strategieën hebben gemeenschappelijk dat studenten in zekere mate zelf beslissingen moeten nemen over de te volgen procedure, en moeten aangeven welke resultaten ze verwachten. Op basis van waarnemingen en resultaten van experimenten dienen ze vervolgens te evalueren in hoeverre de verwachtingen korrekt zijn (terugkoppeling of reflectie). De methoden die diverse auteurs hanteren om te bereiken dat studenten dergelijke open opdrachten 'aan kunnen' zijn verschillend. Venkatachalam & Rudolph richten hun onderwijs in als een aantal eenheden waarin een 'learning cycle' telkens voorafgaat aan een 'challenge cycle'. In de learning cycle wordt aan studenten uitgebreide achtergrondinformatie verstrekt, en voeren zij een experiment uit op basis van een gedetailleerd voorschrift. Daarin wordt precies verteld wat ze dienen waar te nemen. Het doel is hier dat studenten vertrouwd raken met apparatuur en technieken, en inzicht krijgen in theoretische principes die in de handleiding staan. In de challenge cycle krijgen studenten dan de opdracht om een soortgelijk experiment¹⁰ zelf te ontwerpen. Johnstone & Wham¹¹ volgen een dergelijke aanpak, maar benoemen de perioden binnen een eenheid als 'skill stage' en 'experience stage'. Wade beschrijft een aanpak waarin studenten van meet af aan zelf procedures moeten ontwerpen, aanvankelijk voor 'zeer eenvoudige' experimenten en geleidelijk voor 'meer gekompliceerde' experimenten. Ook Van Woerden & Van Dijk hanteren voor het eerstejaars praktikum voor scheikundestudenten op de Universiteit van Amsterdam een soortgelijke structurering.

De effectiviteit van het nieuwe onderwijs wordt meestal nagegaan door meningen van studenten en docenten in termen van enthousiasme en motivatie te inventariseren. In sommige gevallen wordt aan de hand van een eindtoets nagegaan hoe goed studenten 'scoren' op het gebied van probleemoplossen. Dit laatste gebeurt op het praktikum 'Inleiding in de methode van

⁸Zie bijv. Charen (1963).

⁹Zie bijv. Van Woerden & Van Dijk (1979) en Hünig (1984).

¹⁰Dat wil zeggen dat hetzelfde onderwerp, bijvoorbeeld 'chromatografie' of 'spectrofotometrie' centraal staat.

¹¹Johnstone & Wham (1979).

natuurwetenschappelijk onderzoek' voor eerstejaars studenten in de scheikundige technologie aan de Technische Universiteit Twente¹². Studenten moeten daar aan het eind van het praktikum op basis van een aantal gegevens een hypothese opstellen omtrent het verband tussen enige variabelen en vervolgens een experiment ontwerpen om deze hypothese te toetsen.

Uit de literatuur wordt niet duidelijk op grond van welke criteria selectie van experimenten plaatsvindt en de moeilijkheidsgraad ervan wordt bepaald. *Er is dus sprake van nauwelijks gespecificeerde criteria voor de structurering van praktikumonderwijs.* Onderzoek dat aan het nieuwe onderwijs wordt gedaan, richt zich op de bereikte resultaten en niet op de wijze waarop ze bereikt zijn: er wordt een *produktbeschrijving*, en geen *procesbeschrijving* van dit onderwijs gegeven.

1.3 Een empirische vakdidaktische benadering

De Jager komt in zijn proefschrift tot de konstatering dat 'chemisch synthetiseren' zich heden ten dage steeds meer ontwikkelt van een *ambachtelijke* tot een *wetenschappelijke* activiteit. Het eerste kenmerkt zich door een zekere kundigheid welke door oefening verworven kan worden, maar die niet hoeft te berusten op theoretisch inzicht. Wetenschappelijk synthetiseren kenmerkt zich daarentegen door een 'theoretisch kennen'. Hij schrijft hierover:

"Wetenschappelijk synthetiseren omvat in generale zin de activiteiten plannen, realiseren en evalueren van synthese-experimenten. Planning vereist theoretisch inzicht in en overzicht over chemische reacties en kennis van de grondslagen van bewerkingsmethoden. De daarop volgende realisatie bewijst de bruikbaarheid van de voorziene synthesesmogelijkheid. Evaluatie omvat dan een kwaliteitsbeoordeling van zowel planning als realisatie en houdt reflectie in. De 'natuurlijke' eenheid van theorie, praktijk en reflectie bij wetenschappelijk synthetiseren vormt m.i. een sterk argument voor de aanwezigheid hiervan in wetenschappelijk beginonderwijs." (De Jager 1985 p. 5)

In dit citaat pleit hij er dus voor dat studenten reeds in het kernprogramma 'wetenschappelijk synthetiseren' leren. Ik onderschrijf zowel zijn visie op synthese als zijn onderwijsdoel, en accepteer daarmee het opnemen van een praktikum als Maken II in het kernprogramma van een studierichting scheikunde.

De Jager heeft onderzocht in hoeverre aan deze doelstelling in het vigerende *voorschriftgecentreerde* Maken II recht werd gedaan. Studenten hebben op dit praktikum de opdracht om in een periode van 9 weken in totaal 9 organische en anorganische preparaten te bereiden. De gang van zaken is daarbij als volgt: nadat een student van zijn docent (op Maken II *assistent* genoemd) de naam van te bereiden stof heeft ontvangen, zoekt hij in de literatuur een aantal

¹²Van Lieshout & Van Woerden (1973).

geschikte voorschriften. In een zogenoemde *oriënterende voorbespreking* wordt er hiervan één geselecteerd. Tevens ontvangt de student daar de opdracht om een aantal, meestal door de assistent vastgestelde, theoretische onderwerpen nader te bestuderen. Nadat hij dit heeft gedaan, volgt een zogenoemde *definitieve voorbespreking*, waarin de assistent nagaat of de student in staat is de in het voorschrift beschreven procedure theoretisch te verantwoorden¹³. Daartoe stelt hij vragen als: "waarom wordt die reactie-temperatuur gehanteerd", "waarom wordt langzaam toegevoegd" en "waarom wordt het produkt geherkristalliseerd". Daarnaast wordt nagegaan of de student voldoende in staat lijkt om alle vereiste handelingen op een korrekte en veilige manier te verrichten. Als de student een voldoende theoretische en praktische verantwoording heeft kunnen afleggen mag hij de synthese uitvoeren. Nadat een *nabespreking* is gehouden op basis van verkregen analyseresultaten wordt het experiment afgerond met een rapport waarin de student nauwkeurig moet beschrijven wat hij gedaan heeft en welke resultaten (opbrengst aan en zuiverheid van het produkt) hij heeft verkregen.

Om te kunnen bepalen in hoeverre de studenten op het Maken II 'wetenschappelijk synthetiseren' leerden, heeft De Jager verschillende methoden toegepast. In eerste instantie heeft hij studenten geënquêteerd die het praktikum hadden afgerond. Hierin vroeg hij of zij tijdens het praktikum productief gebruik hadden kunnen maken van in voorafgaande studie-onderdelen aangeboden theorie. De geënquêteerde studenten waren van mening dat dit nauwelijks het geval was geweest, maar dat zij voornamelijk over bepaalde stoffen een aantal specifieke 'feitjes' te weten waren gekomen. Dat assistenten hen tijdens voorbesprekingen vroegen om een theoretische verantwoording te geven bij voorschriften werd door hen als een *kunstmatige, vanuit het onderwijs opgeworpen barrière* gezien.

De Jager ging vervolgens na welke vragen studenten, die het praktikum op dat moment doorliepen, spontaan, dat wil zeggen zonder voorbereiding, bij voorschriften stelden. Hieruit bleek dat zij weinig 'waarom-vragen' stelden, maar voornamelijk 'hoe-vragen'. Hetzelfde beeld kwam naar voren uit observaties tijdens definitieve voorbesprekingen. Bovendien konstateerde hij dat zowel studenten als assistenten slechts een geringe prioriteit toekenden aan nabesprekingen. Ten eerste werden deze niet altijd gehouden en als dit wel het geval was, werd bij een gebleken lage opbrengst en/of zuiverheid voornamelijk de kwaliteit van het handelen van de student ter discussie gesteld en nauwelijks de kwaliteit van de in het voorschrift beschreven procedure.

Door niet alleen te enqueteren aan het eind van het praktikum, maar door ook de gespreksvoering tijdens het praktikum te analyseren kon hij konkluderen dat zowel de beoogde *theorie-praktijk integratie* als *reflexie in weten-*

¹³Het motief om deze theoretische verantwoording te vragen kan gevonden worden in één van de belangrijkste doelstellingen van Maken II: integratie van theorie en praktijk (zie paragraaf 1.1).

schappelijke zin vrijwel niet plaatsvond.

De Jager kwam - evenals de in de vorige paragraaf genoemde auteurs - tot de konklusie dat voorschriften geen geschikte onderwijsmiddelen zijn op een praktikum dat beoogt om studenten wetenschappelijk handelen te leren. Een belangrijke reden hiervoor was volgens hem dat de door studenten gepleegde theoretische voorbereiding voor hen geen zichtbare konsekwenties had voor de uitvoering van de synthese, en dientengevolge als weinig zinvol werd beschouwd.

Naar aanleiding van deze konklusie besloot hij te onderzoeken of de beoogde theorie-praktijk integratie bereikt kon worden door studenten zelf synthesesprocedures (geheel of gedeeltelijk) te laten ontwerpen. Belangrijke vraag was daarbij *welke ontwerptaken (chemische inhoud van het onderwijs) hij in welk stadium (structuur van het onderwijs) aan studenten kon voorleggen.* Hij stelde vast dat de in de literatuur voorgestelde strategieën hiervoor weinig aanknopingspunten boden. Ten eerste heeft het grootste deel van de publikaties op het gebied van praktikumvernieuwing betrekking op meetpraktika en slechts een klein deel op synthesespraktika. In de meeste publikaties wordt bovendien nauwelijks vermeld op grond van welke criteria experimenten zijn geselecteerd en hoe het onderwijs in de praktijk funktioneert: een beschrijving van konkrete opdrachten of van de wijze waarop docenten studenten begeleiden wordt achterwege gelaten.

De Jager besloot daarom in een *experimentele* setting na te gaan welke ontwerptaken in de gegeven Utrechtse kurrikulumkontekst binnen het bereik van studenten lagen. Voordat hij hiertoe overging was hij, in tegenstelling tot de in §1.2 genoemde onderzoekers, op basis van een *vakinhoudelijke* analyse gekomen tot de formulering van gekonkretiseerde doelstellingen. Deze vat ik hier kort samen:

- Studenten leren reakties door middel van keuze van uitgangsstoffen en reaktiekondities¹⁴ op basis van op (werk)kolleges behandelde theorie zo te beheersen dat het gewenste produkt in een hoge omzettingsgraad en selektiviteit en met een gewenste vormingssnelheid wordt verkregen.
- Zij leren opwerkingstechnieken te selekteren vanuit een inzicht in de samenstelling van op te werken mengsels.
- Zij leren om bij elke keuze na te gaan welke konsekwenties deze kan hebben voor keuzen in andere syntheseschappen¹⁵. Konkreet betekent dit dat zij bijvoorbeeld leren om selektie van een oplosmiddel niet alleen te laten afhangen van de kwaliteiten die dit heeft voor de

¹⁴Onder reaktiekondities verstaat De Jager: temperatuur, hoeveelheid, toevoegvolgorde en -snelheid van uitgangsstoffen en hulpstoffen, en atmosfeer.

¹⁵Onder een syntheseschapp wordt een bepaalde bewerking zoals het toevoegen van een reaktant of het toepassen van een scheidingstechniek verstaan. Worden bijvoorbeeld na elkaar twee verschillende reaktanten toegevoegd aan een in een reaktor aanwezig(e) stof of mengsel dan zijn dit volgens deze opvatting twee syntheseschappen. Hetzelfde geldt voor twee na elkaar toegepaste verschillende scheidingstechnieken.

vormingsprocedure, maar ook van de mogelijkheden om het door middel van opwerking van het produkt te scheiden. De Jager benoemt dit als *syntheseplanningstheorie*.

De vraag welke ontwerptaken binnen het bereik van studenten lagen onderzocht hij door studenten volledig open ontwerp opdrachten voor te leggen: zij kregen geen andere informatie dan de naam van het te bereiden produkt. De studenten bleken er zonder uitzondering niet in te slagen een uitvoerbaar, volledig ontwerp te maken. Keuze van uitgangsstoffen bleek al zoveel problemen op te leveren dat zij nauwelijks toekwamen aan beargumenteerde keuze van reaktiekondities. Tevens bleek dat zij selektie van scheidingstechnieken voornamelijk baseerden op eigenschappen van het produkt, en nauwelijks lieten afhangen van de vraag welke verontreinigingen verwijderd dienden te worden.

Dit onderzoek leverde chemische en vakdidaktische criteria op voor de inrichting van een nieuw onderwijsvoorstel voor de eerste vier weken van het praktikum. De chemische criteria voor de selektie van synthese-experimenten waren:

- uit één set uitgangsstoffen kunnen, afhankelijk van de gekozen kondities, (minimaal) twee produkten worden gevormd¹⁶.
Hiermee werd beoogd dat studenten de notie ontwikkelen dat reakties door keuze van kondities gestuurd kunnen worden.
- één en hetzelfde produkt kan uit twee verschillende sets uitgangsstoffen worden gevormd.
Hiermee werd beoogd dat studenten de notie ontwikkelen dat selektie van scheidingstechnieken evenzeer bepaald wordt door de identiteit en eigenschappen van te verwijderen stoffen, als door die van het produkt.

Uit vakdidaktisch oogpunt taxeerde De Jager dat het ontwikkelen van deze noties het best kon plaatsvinden door aan een *koppel* studenten de opdracht te geven om gezamenlijk, in overleg met elkaar, voor *beide* syntheses in dergelijke samenhangende synthesesparen - door hem *tweelingexperimenten* genoemd - procedures te ontwerpen. Dit bood hem bovendien de gelegenheid hun begripsontwikkeling *als proces* langs *empirische* weg te volgen.

De ontwerptaak werd in vier ronden geleidelijk uitgebreid: in een eerste ronde moesten studenten alleen een karakteriseringsmethode bij gegeven bereidingsvoorschriften ontwerpen, in een tweede ronde een volledige syntheseprocedure aan de hand van een bereidingsvoorschrift voor de analoge synthese, in een derde ronde opwerkingsprocedures bij gegeven voorschriften voor beide vormingsprocedures, en in een vierde ronde volledige synthese-procedures voor beide syntheses. *Keuze van uitgangsstoffen* behoorde daarbij *niet* tot de ontwerptaken van studenten. In hoofdstuk 3 zal ik een meer

¹⁶Om mogelijke misverstanden te voorkomen: hiermee worden niet twee produkten volgens een reaktie $A + B \rightarrow C + D$ bedoeld, maar twee produkten volgens twee verschillende reakties $A + B \rightarrow C$ en $A + B \rightarrow D$.

uitgebreide beschrijving geven van inrichting en structurering van dit onderwijsvoorstel voor de eerste vier weken van het praktikum, dat in beperkte kring bekend is geworden onder de naam 'vierrondensysteem'.

De Jager bereikte met een experimentele groep van 4 koppels studenten de volgende resultaten:

- De argumentatie over de vormingskondities vond uiteindelijk plaats vanuit een zeker overzicht over mogelijke reacties en was gericht op het verkrijgen van het gewenste produkt en het onderdrukken van de vorming van ongewenste produkten. De studenten hadden echter nauwelijks aandacht voor het optimaliseren van het reaktierende-ment. Hun keuzen waren hoofdzakelijk gebaseerd op kennis - of in de literatuur gevonden informatie - van *beschrijvend chemische* aard en daardoor overwegend *kwalitatief*. Zij ondernamen niet spontaan pogingen om op basis van een *fysisch-chemische* argumentatie tot meer *gespecificeerde* keuzen te komen.
- Selektie van karakteriseringsmethoden en ontwerp van opwerkings-procedures werden door de onderzochte studenten gaandeweg expliciet betrokken op mogelijk aanwezige verontreinigingen, waaronder nevenprodukten, eventuele hulpstoffen en niet-omgezette uitgangsstoffen. Zij bleken echter slechts zeer beperkt in staat om toepasbaarheid en effektiviteit van scheidingstechnieken in te schatten (zij stelden bijvoorbeeld voor om stoffen met een kookpuntsverschil van slechts enkele graden door middel van destillatie te scheiden), en bleken niet toe te komen aan het *inrichten*¹⁷ van deze technieken.
- De studenten ontwikkelden slechts een beperkt inzicht in synthese-planningstheorie. Wel betrokken zij zoals gezegd hun ontwerp van opwerkingsprocedures op een - in het licht van de gevolgde vormings-procedure - getaxeerde samenstelling van op te werken mengsels, maar een *voorwaartse koppeling*, in die zin dat keuzen met betrekking tot de vormingsprocedure bewust gericht waren op de bereiding van mengsels die effectief opgewerkt zouden kunnen worden, vond niet plaats.

In het licht van deze resultaten ben ik nu in staat om mijn onderzoeksthema, dat in §1.1. reeds globaal is geformuleerd, nader toe te spitsen. Tevens kan ik nu de onderzoeksmethode die ik zal hanteren beschrijven.

¹⁷ Hieronder wordt verstaan: keuze van opwerkingskondities zoals: aantal bewerkingen, hoeveelheid oplosmiddel en temperatuur(bereik) bij herkristallisatie, extractie enz.

1.4 Doel en methode van mijn onderzoek

Mijn onderzoek richt zich op de ontwikkeling van chemische en vakdidaktische criteria voor de inrichting van onderwijs waarin studenten:

- leren konditiekeuzen met betrekking tot de vorming te specificeren op basis van fysisch-chemische theorie;
- leren opwerkingsprocedures in te richten;
- in sterkere mate inzicht in synthesesplanningstheorie ontwikkelen, in die zin dat ook de voorwaartse koppeling wordt gemaakt.

De bedoeling is dat dit onderwijs het tweede, reguliere praktikumgedeelte zal kunnen vervangen, en zal aansluiten op het vierrondensysteem.

Voordat begonnen kan worden met de konkrete *inrichting* van dit onderwijs moeten eerst vele vragen worden beantwoord. Deze hebben betrekking op de chemische inhoud en volgorde van te selekteren synthese-experimenten, op de inhoud, formulering en structurering van (schriftelijke) opdrachten aan studenten, en op de wijze waarop assistenten hun leerproces optimaal kunnen begeleiden. Deze vragen kunnen mijns inziens niet 'achter het bureau' beantwoord worden. Pogingen om - zoals vaak gebeurt - vanuit een 'vakstructuur' (zoals ervaren synthetici en docenten die zien) tot een 'onderwijsstructuur' te komen, zullen volgens Verdonk¹⁸ weinig kans van slagen hebben: het is niet te verwachten dat over de vakstructuur consensus bestaat tussen chemici uit verschillende disciplines, en zelfs al komt deze in de vorm van een kompromis tot stand, dan blijft nog de vraag of het leren van studenten volgens deze structuur kan en moet verlopen. Verdonk stelt in dit verband:

"De wetenschapper-docent die, terugblikkend, onder de indruk raakt van de elegantie en eenvoudige structuur van zijn vak vergeet daarbij dat hij ook zelf een lange leerweg heeft moeten afleggen om die eenvoud en elegantie te kunnen zien en dat de leerling moet beginnen bij concrete ervaringen. Het fundament van het bouwwerk en het koepeldak mogen niet worden verward met de ingang op de begane grond. Wetenschap ligt nu niet alleen als onderwerpenbron voor onderwijs minder voor de hand maar biedt er ook geen concrete structuringsmogelijkheid voor." (Verdonk & De Jong 1985, p. 10)

Het is mijns inziens echter wel noodzakelijk om door middel van een *analyse* van de chemie na te gaan welke mogelijkheden er vanuit het vak gezien zijn om vormings- en opwerkingskondities te specificeren en welke mogelijkheden de vooropleiding (verder te benoemen als 'het kurrikulum') de studenten heeft aangereikt. Op deze wijze kunnen de hierboven gegeven onderwijsdoelen nader worden toegespitst.

Teneinde de bovengenoemde vragen ten aanzien van de onderwijsinrichting te kunnen beantwoorden, heb ik besloten om allereerst empirisch didactisch onderzoek te verrichten binnen het vierrondensysteem. In dat onderwijs kan immers onderzocht worden welke blokkades er liggen ten aanzien van de ontwikkeling van kwantitatieve argumentatie en ten aanzien van de ontwik-

¹⁸Verdonk & De Jong (1985).

keling van inzicht in syntheseplanningstheorie. Door deze blokkades in relatie tot inhoud en structurering van het vierrondensysteem en het onderwijzen van assistenten te beschrijven, hoop ik criteria te kunnen ontwikkelen voor de inrichting van het door mij beoogde onderwijs.

Een dergelijke onderzoeksaanpak, waarin een analyse van de chemie en van het kurrikulum wordt gekombineerd met empirisch onderzoek aan het onderwijsleerproces, wordt door Verdonk voor chemie-onderwijs benoemd als *empirisch chemiedidactisch onderzoek*¹⁹.

In mijn onderzoeksmethode heb ik onderzoeksmateriaal verzameld door alle georganiseerde gesprekken²⁰ op te nemen op kassetteband. Daarnaast heb ik observaties gepleegd en genotuleerd tijdens voor- en nabesprekingen²¹ om vast te kunnen stellen wat tijdens deze besprekingen opgeschreven werd en welke literatuur geraadpleegd werd. Ook kon ik toelichting vragen als studenten of assistenten zaken met woorden als 'dit', 'dat' of 'dinges' aanduiden. Tenslotte heb ik alle laboratoriumjournaals ingezameld of gefotokopieerd.

De beschrijving van het onderzoeksmateriaal draagt een kwalitatief en exemplarisch karakter. Aangezien ik in eerste instantie wil *aankijken* op welke momenten en waardoor er sprake is van blokkades zal ik in dit proefschrift fragmenten van gesprekken weergeven die voor mij, en hopelijk ook voor de lezer, in die zin betekenis hebben. De lezer zal in dit proefschrift geen tabellen aantreffen waarin het gemiddeld aantal studenten of docenten die een bepaalde - door mij geparafraseerde - argumentatie geven, is weergegeven. Een dergelijke methode draagt mijns inziens niet bij aan het verkrijgen van inzicht in interacties die naar aanleiding van onderwijsopdrachten en/of uitgevoerde synthese-experimenten tussen studenten onderling en tussen hen en hun docent plaatsvinden, en in de betekenis daarvan in het onderwijsleerproces.

Het proefschrift is verder als volgt ingedeeld: de genoemde analyse en de analyse van de chemie en van het kurrikulum zijn onderwerp van hoofdstuk 2. In hoofdstuk 3 beschrijf ik de onderzoeksactiviteiten binnen het vierrondensysteem en de resultaten daarvan. Op grond van dit vooronderzoek kom ik in hoofdstuk 4 tot een nadere bezinning op mijn onderzoeksthema en -methode. In hoofdstuk 5 geef ik een beschrijving van een eerste versie van door mij ontworpen onderwijs en het onderzoek dat daaraan is verricht. Dit onderzoek heeft geleid tot een toespitsing van criteria en het ontwerp van een tweede versie. Dit tweede ontwerp en het onderzoek daaraan worden beschreven in hoofdstuk 6. In hoofdstuk 7 wordt het proefschrift afgerond met een aantal konklusies en aanbevelingen.

¹⁹Zie bijv. ook: De Vos (1986).

²⁰Dit zijn gesprekken die tussen de studenten uit een koppel plaatsvonden tijdens het ontwerpen van syntheseprocedures en tussen hen en hun assistent tijdens voor- en nabesprekingen.

²¹Bij de besprekingen tijdens het ontwerpen van de syntheses was ik niet aanwezig omdat ik taxeerde dat dit te hinderlijk zou zijn voor de studenten.

2 De rol van theorie bij ontwerpen van synthese-procedures

In dit hoofdstuk ga ik door middel van een analyse van de chemie (§2.1 - 2.4) en van het kurrikulum (§2.5) na welke mogelijkheden er voor studenten zijn om praktijkbeslissingen bij synthese te funderen op theorie. Nadat ik in §2.1 globaal heb aangegeven welke beslissingen bij het ontwerpen van synthese-procedures moeten worden genomen, behandel ik in §2.2. en 2.3 de rol van theorie hierbij voor vorming en opwerking afzonderlijk. In §2.4 ga ik nader in op de rol van syntheseplanningstheorie als schakel tussen deze beide. In §2.6 wil ik dan mijn onderzoeksthema nader toespitsen.

2.1 Ontwerpbeslissingen bij synthese

In het algemeen zal een synthetikus die een stof wil maken zijn procedure zo willen inrichten dat hij het door hem gewenste produkt in een zo hoog mogelijke opbrengst en/of zuiverheid in handen krijgt.

Om dit doel te bereiken moet hij voor de *vorming* zodanige kondities kiezen dat de gewenste reactie optimaal begunstigd wordt en tegelijkertijd mogelijke ongewenste reacties zo veel mogelijk onderdrukt worden. Alvorens hij echter kondities met het oog op het onderdrukken van ongewenste reacties kan kiezen, moet hij eerst vaststellen *welke* ongewenste reacties een gegeven set uitgangsstoffen onderling, en eventueel met componenten uit de lucht¹, kan aangaan, en welke produkten er dus in beginsel gevormd kunnen worden. Deze verzamelingen van mogelijke reacties en produkten benoem ik in navolging van De Jager als *het reaktiespektrum* respektievelijk *het produkt-spektrum*.

Reactie- respektievelijk produktspektra kunnen achterhaald worden op basis van analogieredeneringen, van structuurkenmerken of van in de literatuur vermelde informatie (of een combinatie daarvan). Een voorbeeld van een analogieredenering is het volgende. Stel dat een synthetikus bij hoge temperatuur zirkoon(IV)chloride uit de elementen wil bereiden. Het feit dat de meeste halogeniden van overgangsmetalen in aanwezigheid van zuurstof of vocht worden omgezet in de oxiden, zal dan voor hem een aanwijzing zijn om te onderzoeken of dit ook voor zirkoon(IV)chloride het geval is.

Strukturkenmerken vormen met name voor de organisch synthetikus een belangrijke bron van informatie. Wanneer zo'n synthetikus bijvoorbeeld 3,4-dibroom-1-buteen wil bereiden uit 1,3-butadien en broom, kan hij op basis van de structuur van 1,3-butadien vermoeden dat als nevenprodukt eventueel 1,4-dibroom-2-buteen kan worden gevormd.

¹Met name zuurstof, waterdamp en koolstofdioxide en in sommige gevallen stikstof (vorming van nitriden)

De synthetikus kan nu zijn vormingskondities kiezen. Welke theoretische middelen hem hiervoor ter beschikking staan wordt besproken in §2.2.

In de praktijk zal het ideaal, dat de vorming zo kan worden ingericht dat de uitgangsstoffen *volledig* en bovendien *selektief* in gewenst produkt worden omgezet, meestal niet gerealiseerd kunnen worden. Dit betekent dat het produkt na de vorming gezuiverd moet worden door middel van *opwerken*. Selektie en inrichting van scheidingstechnieken moeten zodanig zijn dat deze zuivering zo effectief mogelijk is. 'Zo effectief mogelijk' betekent in dit verband dat uitgangsstoffen, die niet volledig zijn omgezet, gevormde ongewenste produkten en eventueel gebruikte hulpstoffen (bijvoorbeeld oplosmiddelen en katalysatoren) zo volledig mogelijk van het produkt gescheiden worden, zonder dat dit gepaard gaat met een al te groot produktverlies.

In §2.3 zal nader worden ingegaan op de vraag welke theoretische middelen een synthetikus ter beschikking staan voor deze selektie en inrichting van scheidingstechnieken.

2.2 De rol van fysisch-chemische theorie bij het inrichten van vormingsprocedures

In deze paragraaf bespreek ik welke rol theorie kan spelen bij het kiezen van kondities voor de vorming. Ik richt mij hierbij met name op fysisch-chemische theorie, te weten *thermodynamika en kinetiek*, en beperk me tot de kondities 'hoeveelheid' (in mengsels: 'koncentratie') en 'temperatuur'. Allereerst bespreek ik het thermodynamisch formularium en tabellarium waarmee verbanden tussen deze kondities en respektievelijk reaktiviteit en selektiviteit beschreven kunnen worden, en vervolgens doe ik hetzelfde voor de kinetiek. De bespreking beperk ik in eerste instantie tot systemen waarin geen aan- of afvoer van stof plaatsvindt. Aan het eind van deze paragraaf geef ik aan welke beperkingen gelden wat betreft de toepasbaarheid van fysisch-chemische theorie voor systemen waarbij wel aan- of afvoer van stof plaatsvindt.

Thermodynamisch formularium

Voor een enkelvoudige reactie van het type $aA + bB \rightarrow cC + dD$ kan bij een konstante druk een relatie tussen temperatuur, samenstelling en warmte-effect van de reactie beschreven worden met behulp van de *reactie-isotherm van Van 't Hoff*:

$$\Delta G(T) = \Delta G^0(T) + RT \ln Q = \Delta H(T) - T \Delta S(T) \quad (1)$$

Hierin zijn ΔG , ΔH en ΔS respektievelijk de bij de reactie behorende verandering in Gibbs-energie, enthalpie (beide in joule) en in entropie (in joule per graad Kelvin), en is R de gaskonstante (in joule per mol per graad Kelvin).

Voor opgeloste stoffen is Q gelijk aan het aktiviteitsquotiënt $a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b$, en voor gassen gelijk aan het fugaciteitsquotiënt $f_C^c f_D^d / f_A^a f_B^b$.

Bij evenwicht geldt $\Delta G(T) = 0$, en gaat (1) over in:

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln K = \Delta H^0(T) - T \Delta S^0(T) \quad (2)$$

Hierin is K (de evenwichtskonstante) het quotiënt van de evenwichtsaktiviteiten c.q. -fugaciteiten bij de beschouwde temperatuur.

Voor stoffen in oplossing is de aktiviteit (a), op voorwaarde dat de oplossing (zeer) verdund is, nagenoeg gelijk aan de concentratie. De aktiviteiten van zuivere vaste stoffen en zuivere vloeistoffen worden bij afspraak gelijk gesteld aan 1. Voor gassen is de fugaciteit (f) nagenoeg gelijk aan de partiële druk, op voorwaarde dat bij lage druk wordt gewerkt.

Wanneer aan deze voorwaarden is voldaan, kan, indien $\Delta G^0(T)$ -waarden voor verschillende temperaturen bekend zijn, met behulp van vergelijking (2) worden berekend welke temperatuur en welke beginkoncentraties (of drukken) gekozen moeten worden om een optimale omzettingssgraad te verkrijgen².

Indien de standaard-Gibbsenergie van de reactie (ΔG^0) slechts bij één temperatuur bekend is, en daarnaast ook de standaard-enthalpie van de reactie bij die temperatuur (ΔH^0)³, dan kan met behulp van vergelijking (2) in combinatie met de *verschuivingswet van Van 't Hoff*:

$$d \ln K(T) / dT = \Delta H^0 / RT^2 \quad (3)$$

hetzelfde resultaat worden bereikt. Zijn ook deze gegevens niet bekend, maar weet men wel of de reactie exotherm dan wel endotherm is, dan kan men met behulp van de verschuivingswet in ieder geval de *richting* van de verandering van de evenwichtskonstante (en daarmee van de produktconcentraties⁴) ten gevolge van een temperatuurverandering voorspellen: voor exotherme reacties ($\Delta H^0 < 0$) geldt dat temperatuurverhoging zal leiden tot lagere waarden van de evenwichtskonstante K en omgekeerd, terwijl voor endotherme reacties ($\Delta H^0 > 0$) het tegenovergestelde geldt.

Een indicatie van de invloed van de temperatuur op de evenwichtskonstante kan ook worden verkregen door het verschil van de som van de stoichiometrische koëfficiënten van de produkten en de som van de stoichio-

²Een voorwaarde is dat de evenwichtssamenstelling inderdaad bereikt wordt; dit betekent dat er geen belemmeringen van kinetische aard mogen zijn.

³Sommige tabellenboeken, waaronder het Handbook of chemistry & physics, verstrekken voor de meeste stoffen alleen G_f^0 - en H_f^0 -waarden (dit zijn waarden voor de vorming van 1 mol van de betreffende stof uit de elementen) die gelden bij een druk van 1 atmosfeer een temperatuur van 25 °C.

⁴Omwille van de kompaktheid van de tekst zal ik alleen nog spreken over concentraties; ik bedoel dan ook partiële drukken.

metrische koëfficiënten van de reaktanten ($c + d - (a + b)$) als maat voor de entropie-verandering voor de reactie te nemen⁵. Is dit verschil positief, dan is ΔS^0 meestal ook positief en leidt volgens vergelijking 2 temperatuurverhoging tot lagere waarden van $\Delta G^0(T)$, en omgekeerd.

In het geval dat uit een set uitgangsstoffen A en B naast C en D als gewenste produkten ook E en F als ongewenste produkten kunnen worden gevormd volgens $aA + bB \rightarrow cC + dD$ (reactie 1) en $a'A + b'B \rightarrow eE + fF$ (reactie 2), kan met behulp van vergelijking (2) worden nagegaan bij welke temperatuur en bij welke beginkoncentraties een maximale *selektiviteit* wordt bereikt. Dit kan worden gedaan door het verband tussen de *verhouding* van de evenwichtskonstanten van beide reacties en de temperatuur te beschrijven volgens:

$$\Delta G^0_1(T) - \Delta G^0_2(T) = -RT \ln(K_1/K_2) = -RT \ln(a_C^c a_D^d a_A^{(a' - a)} a_B^{(b' - b)} / a_E^e a_F^f) \quad (4)$$

Uit vergelijking (4) volgt dat de verhouding van de evenwichtskoncentraties van respectievelijk de gewenste produkten C en D en de ongewenste produkten E en F alleen dan van de beginkoncentratie van de uitgangsstof A respectievelijk B zal afhangen indien de stoichiometrische koëfficiënten van A respectievelijk B voor beide reacties verschillend zijn ($a \neq a'$ respectievelijk $b \neq b'$). Uit de verschuivingswet van Van 't Hoff (3) volgt dat de verhouding K_1/K_2 alleen dan van de temperatuur zal afhangen indien voor reactie 1 een andere standaard-enthalpie geldt dan voor reactie 2 ($\Delta H^0_1 \neq \Delta H^0_2$). Meestal zal dit het geval zijn.

Thermodynamisch tabellarium

In de synthesepraktijk zullen in veel gevallen de mogelijkheden, om daadwerkelijk door middel van berekening vast te kunnen stellen welke temperatuur en concentraties van uitgangsstoffen tot een optimale omzettingsgraad en selektiviteit zullen leiden, beperkt zijn. Ten eerste zijn thermodynamische grootheden ($G^0(T)$ -, $H^0(T)$ -, $S^0(T)$ -waarden) niet voor alle stoffen gegeven. De gegevens die wel beschikbaar zijn gelden vaak voor *zuivere* of *in water opgeloste* stoffen; deze zijn niet zonder meer toepasbaar bij syntheses waarbij stoffen zich in een (niet-waterig) *mengsel* bevinden. Bovendien is er het probleem dat bij synthese doorgaans niet met zeer verdunde oplossingen wordt gewerkt, zodat berekende 'aktiviteitsevenwichtskonstanten' (K_a) niet gelijk zijn aan 'koncentratie-evenwichtskonstanten' (K_c).

Voor de meeste *organische* stoffen zal men in de literatuur tevergeefs zoeken naar Gibbs-energiewaarden ($G^0(T)$). Het is echter mogelijk om met behulp van tabellen, waarin bindingsenthalpieën voor verschillende bindingen⁶ zijn

⁵Hierbij wordt als vuistregel gehanteerd dat de entropie van vaste stoffen en vloeistoffen verwaarloosd kan worden t.o.v. die van gassen.

⁶Bijvoorbeeld C-H binding, C-C binding, enzovoort.

gegeven, de ΔH^0 voor een organische reactie te schatten. Aangezien organische syntheses veelal uitgevoerd worden bij relatief lage temperatuur (ca. 200 - 450 K) zal de entropieterm ($T\Delta S^0$) vaak klein zijn ten opzichte van de enthalpie-term, en mag men ΔG^0 bij benadering gelijk stellen aan de aldus berekende ΔH^0 ⁷. De bruikbaarheid van deze waarden zal in de praktijk echter helaas beperkt zijn, omdat ze alleen gelden voor reacties waarbij de stoffen *niet gemengd* zijn, terwijl organische syntheses veelal worden uitgevoerd in een oplosmiddel (en ook wanneer geen oplosmiddel wordt gebruikt, zullen uitgangsstoffen en produkten vaak mengen). Om met behulp van de reactie-isotherm of de verschuivingswet van Van 't Hoff uitspraken te kunnen doen voor dergelijke syntheses dienen dan 'mengtermen', waarmee de voor de zuivere stoffen geschatte Gibbs energiewaarden gecorrigeerd kunnen worden, beschikbaar te zijn⁸. Deze 'mengtermen' worden echter slechts zelden gegeven:

"Data, particularly for mixtures, are never available at the conditions of temperature, pressure and composition at which they are needed." (Gibbons, 1979)

Het blijkt dus dat een kwantitatieve thermodynamische benadering in de organische chemie slechts een bescheiden rol kan spelen bij het doen van specificerende uitspraken met betrekking tot te kiezen temperatuur en hoeveelheden uitgangsstoffen.

In de *anorganische* synthese staan vaker dan in de organische synthese reacties centraal waarbij 'mengtermen' buiten beschouwing mogen worden gelaten, zodat thermodynamische gegevens voor zuivere stoffen wél tot op zekere hoogte een rol kunnen vervullen bij de planning van kondities. Dit is met name het geval voor syntheses waarbij alleen gasvormige stoffen en zuivere vaste stoffen zijn betrokken. In dat geval kan men de fugaciteiten van de gasvormige stoffen bij benadering gelijkstellen aan hun partiële drukken, terwijl de activiteiten voor zuivere vaste stoffen gelijkgesteld kunnen worden aan 1.

Daarnaast is er voor anorganische synthese een groot bestand aan gegevens, die specifiek gelden voor *in water opgeloste* stoffen, beschikbaar; in deze gegevens zijn de energie-effekten, die het gevolg zijn van de 'menging' met water reeds verdiskonteerd. Een belangrijke categorie van dergelijke gegevens is die van de *reduktiepotentialen*, die voor zogenoemde halfreacties getabelleerd worden. Met behulp van de *Nernstvergelijking*⁹ kunnen voor oxidatie-reduktie-reacties (redoxreacties) in waterig milieu evenwichtskonstanten berekend worden. Hierbij moet wel worden bedacht dat dit konstanten zijn die betrokken zijn op de *aktiviteiten* van de opgeloste stoffen; met name

⁷McMurry (1988) p. 140.

⁸Zie bijvoorbeeld Barrow (1983).

⁹Voor een halfreactie $a_{ox} + n e \rightarrow b_{red}$ luidt deze vergelijking: $\Delta E = \Delta E^0 - RT/nF \ln (a_{red}^b/a_{ox}^a)$. Feitelijk is dit dezelfde vergelijking als de reactie-isotherm van Van 't Hoff; er geldt namelijk: $\Delta G = -nF\Delta E$.

voor ionen geldt dat deze activiteiten al bij zeer verdunde oplossingen belangrijk kunnen verschillen van de *koncentraties* van deze stoffen.

Voor een aantal andere reaktietypen (onder andere complexvormings-reakties, zuur-base reakties en neerslagreakties) worden evenwichtskonstanten direkt in de literatuur gegeven¹⁰. Meestal zijn deze konstanten echter slechts bij één temperatuur gegeven, zodat ze niet rechtstreeks bruikbaar zijn voor het doen van uitspraken over een te kiezen temperatuur.

Ook voor *anorganische* stoffen kunnen de genoemde gegevens niet altijd in de literatuur gevonden worden. Er is echter een aantal methoden om ΔH^0 en ΔS^0 (en op basis daarvan ΔG^0) te taxeren. Een methode om ΔH^0 voor een reaktie te berekenen is om de reaktie op te splitsen in deelstappen waarvoor ΔH^0 -waarden wel bekend zijn, of getaxeerd kunnen worden. Dit kan door opstellen van een Born-Haber cyclus¹¹. Voor de taxatie van S^0 -waarden bestaan voor verschillende categorieën stoffen (onder andere gassen, ionverbindingen en in water opgeloste stoffen) empirische relaties¹².

Kinetisch formularium en tabellarium

Een synthetikus zal niet alleen willen weten welke relaties er zijn tussen de te kiezen vormingskondities 'temperatuur' respektievelijk 'hoeveelheid' (of konzentraties) en evenwicht, maar ook welke relaties er zijn tussen deze kondities en de *snelheid* waarmee dat evenwicht wordt bereikt. Hij zal immers willen bepalen welke kondities hij moet aanleggen om - vanuit het oogpunt van efficiëntie - binnen een zo kort mogelijke tijd de maximale omzettingsgraad te bereiken. Anderzijds zal hij willen weten binnen welke marges de synthese *veilig* kan verlopen. Onveilige situaties kunnen bijvoorbeeld ontstaan doordat te veel warmte per tijdseenheid vrijkomt, of doordat te veel gas per tijdseenheid wordt gevormd¹³. Niet de thermodynamika, maar de *kinetiek* doet uitspraken over de snelheid van een reaktie.

De relatie tussen de reaktiesnelheid (r), temperatuur (T) en konzentraties van uitgangsstoffen (c) kan voor een in homogeen milieu verlopende reaktie: $aA + bB \rightarrow$ produkten, beschreven worden met behulp van vergelijking (5).

$$r = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad (5)^{14}$$

waarin volgens de wet van Arrhenius:

¹⁰De respektievelijke konstanten zijn getabelleerd als K_β -, K_a - en K_s -waarden.

¹¹Zie bijv. Jolly (1970) p. 25 e.v. De Born-Haber cyclus kan ook gebruikt worden voor de berekening van andere toestandsgröotheden dan de enthalpie.

¹²Zie bijv. Jolly (1970) p. 21 e.v.

¹³In dit geval zal naast temperatuur de toevoegsnelheid (van één van de reaktanten) een belangrijkste regelparameter zijn.

¹⁴Deze vergelijking geldt alleen als de produkten nog nauwelijks zijn gevormd: ook de konzentraties van de produkten kunnen namelijk van invloed zijn op r . Hierdoor is de bruikbaarheid in een synthese-kontekst beperkt tot het begin van de omzetting.

$$k = A \exp (-E_{\text{act}}/RT) \quad (6)$$

Hierin zijn α en β de *ordes* van de uitgangsstoffen A en B, is k de *reactiesnelheidscoëfficiënt*, A de *pre-exponentiële faktor*, en E_{act} de *aktiveringsenergie* voor de reactie.

Uit vergelijkingen (5) en (6) blijkt dat de reactiesnelheid zowel van de concentratie van de uitgangsstoffen als van de temperatuur afhangt, en dat een kwantitatieve beschrijving van deze afhankelijkheid mogelijk zou zijn indien α , β , A en E_{act} voor de desbetreffende reactie bekend zijn. We stuiten hier weer op een aantal problemen. De ordes zijn in het algemeen niet gelijk aan de stoichiometrische coëfficiënten; het kunnen (in het algemeen kleine) positieve, maar ook negatieve, gehele of gebroken getallen zijn. Voorzover mij bekend is, worden ordes in de literatuur slechts voor een beperkt aantal specifieke reacties gegeven. Ook over pre-exponentiële factoren en aktiveringsenergieën worden voor de meeste reacties in de literatuur nauwelijks kwantitatieve gegevens verstrekt.

Er kunnen echter wel trends worden aangegeven voor de relatie tussen de reactiesnelheid en respectievelijk de concentraties van uitgangsstoffen en de temperatuur. Uit vergelijking (5) kan immers worden afgeleid dat indien α en β positief zijn, keuze van grotere concentraties leidt tot een hogere reactiesnelheid; uit vergelijking (6) kan worden afgeleid dat keuze van een hogere temperatuur hetzelfde resultaat heeft¹⁵.

We moeten konkluderen dat voor enkelvoudige reacties de mogelijkheden om op basis van fysisch-chemische theorie *kwantitatieve* uitspraken te doen over de invloed van 'temperatuur' en 'hoeveelheid' op de *omzettingsgraad en -snelheid* beperkt zijn. Een zelfde beperking geldt ten aanzien van uitspraken over de *selektiviteit* van reacties in het geval dat uit de uitgangsstoffen A en B *meerdere* produkten kunnen worden gevormd. Indien echter een schatting gemaakt kan worden van de relatieve thermodynamische stabiliteiten van de produkten en van de relatieve reactiesnelheden waarmee ze gevormd worden, kunnen hierover tot op zekere hoogte wel *kwalitatieve* uitspraken worden gedaan¹⁶.

Ik wil dit toelichten voor het geval dat twee produkten C en D uit de uitgangsstoffen A en B worden gevormd volgens twee *simultane* reacties $A + B \rightarrow C$ (reactie 1) en $A + B \rightarrow D$ (reactie 2), en voor het geval dat ze worden gevormd volgens *successieve* reacties $A + B \rightarrow C$ (reactie 1') en $C + B \rightarrow D$ (reactie 2').

¹⁵Vaak wordt als vuistregel gehanteerd dat temperatuurverhoging met 10 °C de reactiesnelheid met een faktor 2.5 zal verhogen.

¹⁶Een ervaren synthetikus kan, wanneer hij kennis heeft van de mechanismen van de reacties, een grootte-orde van de relatieve reactiesnelheden schatten. Lettend op structurele kenmerken van de produkten kan hij een schatting maken van de relatieve thermodynamische stabiliteiten.

Voor simultane reacties geldt dat, wanneer de reactiesnelheid voor reactie 1 groter is dan die voor reactie 2, bij een temperatuur waarbij de teruggaande reacties ($C \rightarrow A + B$ en $D \rightarrow A + B$) slechts langzaam verlopen, *aanvankelijk* (dat wil zeggen aan het begin van de reactie) een grotere hoeveelheid van produkt C wordt gevormd dan van produkt D, zelfs wanneer produkt D thermodynamisch stabiel is dan produkt C. Men spreekt dan van *kinetische controle*¹⁷. De produktverhouding C/D is echter functie van de tijd; als gevolg van de teruggaande reacties neemt deze produktverhouding geleidelijk af, tot deze na een zekere tijd in overeenstemming is met de thermodynamische stabiliteiten van de produkten (*thermodynamische controle*). Verhogen van de temperatuur heeft als gevolg dat de teruggaande reacties sneller verlopen, waardoor de evenwichtssituatie in een kortere tijd wordt bereikt¹⁸.

Welk verband er in het geval van kinetische controle bestaat tussen de beginkoncentraties van de uitgangsstoffen A en B en de te verkrijgen produktverhouding C/D is nauwelijks te voorspellen: de produktverhouding wordt dan immers hoofdzakelijk bepaald door de verhouding van de reactiesnelheden r_1 en r_2 , welke beide op een niet voorspelbare wijze van de concentraties van A en B afhangen¹⁹. In het geval van thermodynamische controle is de produktverhouding onafhankelijk van de verhouding van de beginkoncentraties van A en B²⁰.

Ook voor successieve reacties geldt dat in het geval van kinetische controle nauwelijks voorspeld kan worden op welke wijze de produktverhouding van de beginkoncentraties zal afhangen. In het geval dat de produktverhouding thermodynamisch gecontroleerd is, kan dit wel: gebruik van een relatief grote overmaat van B ten opzichte van A zal resulteren in de vorming van een relatief grote hoeveelheid van produkt D ten opzichte van produkt C.

Bovenstaande thermodynamische en kinetische beschouwingen hebben zoals gezegd betrekking op systemen waarbij geen aan- of afvoer van stof plaatsvindt. Alleen onder die voorwaarde kan immers een evenwichtssituatie worden bereikt.

In de 'synthesepraktijk' kunnen echter systemen centraal staan waarbij niet aan deze voorwaarde wordt voldaan, bijvoorbeeld omdat één van de produkten zich tijdens de reactie als een vaste stof uit een homogeen, vloeibaar mengsel afscheidt. Met name in de anorganische synthese wordt soms een

¹⁷Snadden (1985). Het is uiteraard wel een voorwaarde dat produkt C thermodynamisch stabiel is ten opzichte van de uitgangsstoffen A en B.

¹⁸Brown et al. (1985) betogen dat er niet zonder meer vanuit mag worden gegaan dat het produkt dat bij lage temperatuur thermodynamisch het meest stabiel is, dit ook bij hogere temperatuur zal zijn. Zij konkluderen dan ook dat de invloed van temperatuurverhoging op de te verkrijgen produktverhouding C/D onzeker is.

¹⁹Aangezien de ordes van de reacties doorgaans niet bekend zijn, en er niet zonder meer vanuit mag worden gegaan dat ze gelijk zijn.

²⁰Er geldt dan immers: $c_C = K_1 c_A c_B$ en $c_D = K_2 c_A c_B$ en dus $c_C/c_D = K_1/K_2$. De produktverhouding is dus onafhankelijk van c_A en c_B .

methode gehanteerd waarbij aan één of meerdere vaste reaktanten een gasvormige reaktant wordt *toegevoerd*, en waarbij één of meerdere gasvormige produkten worden *afgevoerd*. Dat daardoor geen evenwichtsdruk wordt bereikt, is voor het bereiken van een hoge omzettingsgraad uiteraard gunstig. Indien echter uit de uitgangsstoffen meer dan één produkt kan worden gevormd, dan kunnen geen kwantitatieve uitspraken gedaan worden over de selektiviteit. Ik wil dit toelichten aan de hand van de synthese van titaan(IV)chloride uit titaan(IV)oxide en tetrachloormethaan. Naast het gewenste produkt kunnen bij die synthese drie gasen worden gevormd: koolstofdioxide, koolstofmonoxide en fosgeen. Met name de vorming van het laatste gas is gezien de grote giftigheid niet wenselijk. Op basis van thermodynamische gegevens kan in principe berekend worden bij welke temperatuur de evenwichtsdruk van dit gas een minimale waarde heeft. Het probleem hierbij is echter dat deze berekende druk wellicht geen praktische betekenis heeft. Het is namelijk niet onlogisch om te veronderstellen dat de vorming van koolstofdioxide uit tetrachloormethaan via fosgeen verloopt. Met andere woorden, zelfs indien fosgeen ten opzichte van koolstofdioxide thermodynamisch niet stabiel is, kan het vanwege de korte verblijftijd in de reactiezone²¹ toch de reaktor verlaten.

2.3 De rol van fysisch-chemische theorie bij het inrichten van opwerkingsprocedures

Een optimale keuze en inrichting van scheidingstechnieken kan alleen plaatsvinden indien de synthetikus een goed inzicht heeft in de samenstelling van het scheidingsmengsel²² (of ruwe produkt) in kwalitatieve én in kwantitatieve zin.

Als hij de samenstelling van een scheidingsmengsel in *kwalitatieve* zin heeft gedefinieerd, met andere woorden alleen de identiteit van de componenten heeft benoemd, kan hij soms tot een *keuze* van scheidingstechnieken komen. De beslissing om bijvoorbeeld een mengsel wel of niet door middel van destillatie op te werken kan veelal worden genomen op basis van kookpuntsverschillen van de componenten²³. De beslissing om een mengsel door middel van extractie te scheiden kan genomen worden op basis van oplosbaarheidsverschillen van de componenten in verschillende oplosmiddelen.

Nadat een keuze voor een bepaalde techniek is gemaakt, moet er echter in het algemeen een aantal beslissingen worden genomen voor de *inrichting*

²¹Hiermee bedoel ik de plaats waar zich titaan(IV)oxide bevindt.

²²Onder 'scheidingsmengsel' versta ik hetzelfde als wat ik in §1.3 met 'op te werken mengsel' heb aangeduid.

²³Volgens Gattermann Wieland (1953), p.19 moet, om een mengsel met destillatie enigszins effectief te kunnen scheiden, het kookpuntsverschil van de componenten tenminste groter dan 10 °C zijn.

daarvan. Deze beslissingen kunnen alleen dan worden genomen als de samenstelling van het mengsel in *kwantitatieve* zin is gedefinieerd, of anders gezegd, als er een schatting is gemaakt van de relatieve hoeveelheden van de componenten. Bovendien moeten er gegevens beschikbaar zijn die de fysische eigenschappen van de desbetreffende *mengsels* beschrijven. Ik wil dit voor een aantal scheidingstechnieken toelichten:

Het inrichten van een *destillatie* houdt onder andere in het maken een keuze voor een destillatie-opzet, voor het aantal frakties dat opgevangen wordt (en de temperatuurbereiken daarvan), en voor het aantal malen dat die frakties nogmaals gedestilleerd worden. Deze keuzen kunnen beargumenteerd gemaakt worden met behulp van P,x - of T,x -diagrammen voor het desbetreffende mengsel. Bovendien kan op die manier worden nagegaan of men al dan niet te maken heeft met een azeotroop²⁴. Is dit het geval dan kan één van de componenten zelfs niet bij herhaalde destillatie gezuiverd worden. Een bekend voorbeeld is dat uit een verdunde oplossing van ethanol in water, ethanol door middel van destillatie slechts tot 95.5% zuiver kan worden verkregen.

Het inrichten van een *extractie* houdt onder andere in het maken van keuzen voor het aantal malen dat men extraheert en voor de hoeveelheid oplosmiddel die men per keer gebruikt. Beslissingen hierover kan men alleen nemen als men én de samenstelling van het scheidingsmengsel in kwantitatieve zin kent, én beschikt over verdelingscoëfficiënten voor de componenten (K_D -waarden). Gezochte K_D -waarden zullen echter, gelet op het grote aantal mogelijke combinaties componenten en oplosmiddelen, slechts zelden in de literatuur gevonden kunnen worden. Men kan ze wel op de volgende manier benaderen:

"As a very rough approximation the distribution coefficient (K) may be assumed equal to the ratio of the solubilities in the two solvents." (Vogel 1956 p. 44)

Kan de beslissing om een mengsel door middel van destillatie of extractie op te werken nog tot op zekere hoogte worden gebaseerd op kennis van de samenstelling van het mengsel in kwalitatieve zin en van de fysische eigenschappen van de afzonderlijke componenten, de beslissing om een bepaald mengsel door middel van *uitvriezen* te scheiden kan alleen worden genomen als men de samenstelling daarvan in kwantitatieve zin kent, en bovendien beschikt over een T,x -diagram van het desbetreffende mengsel. Men kan er niet zonder meer vanuit gaan dat het kristallisatie-proces zo selectief zal zijn dat één van de componenten in zuivere toestand uitkristalliseert; het is evenzeer mogelijk dat kristallen gevormd worden die bestaan uit de componenten van het mengsel (mengkristal of verbinding).

²⁴Informatie over azeotropie kan ook worden verkregen uit het 'Handbook of chemistry and physics' (1977-1978). In tabel D-1 - D-44 worden voor een groot aantal binaire en ternaire mengsels gegevens verstrekt over de samenstelling en kooktemperaturen van azeotropen.

Ook de beslissing om een produkt door middel van *herkristalliseren* te zuiveren kan alleen genomen worden als men de samenstelling hiervan in (semi)kwantitatieve zin kent. Deze techniek kan namelijk alleen zinvol worden toegepast indien de verontreinigingen een relatief klein deel uitmaken van het te zuiveren produkt²⁵. Om die reden wordt deze techniek dan ook doorgaans pas toegepast nadat men het produkt door middel van andere technieken 'ruw' heeft gezuiverd. Wil men tevens beslissingen kunnen nemen ten aanzien van de 'inrichting' van een herkristallisatie (bijvoorbeeld over het aantal malen dat men de procedure herhaalt, en over de temperatuur tot welke men afkoelt), dan zal men de beschikking moeten hebben over oplosbaarheidsgegevens bij verschillende temperaturen.

2.4 Syntheseplanningstheorie

Zoals in §2.1 reeds is opgemerkt, zullen vormingsprocedures in de praktijk meestal niet zo ingericht kunnen worden dat de uitgangsstoffen selektief, en bovendien volledig in het door de synthetikus gewenste produkt omgezet worden. Het is bijvoorbeeld zeer wel mogelijk dat kondities, die de gewenste reaktie bevorderen, tevens de vorming van ongewenste produkten bevorderen. De synthetikus staat dan voor een afweging: mikt hij op een zo laag mogelijke hoeveelheid ongewenste produkten (waarbij dus tevens de hoeveelheid gewenst produkt lager is en de hoeveelheid niet-omgezette uitgangsstoffen hoger is), of mikt hij op een optimale omzetting van uitgangsstoffen (waarbij dus zowel de hoeveelheden gewenst produkt als ongewenste produkten toenemen)?

Omdat voor beide opties geldt dat 'niet-produkt' stoffen uiteindelijk door middel van opwerken van het gewenste produkt gescheiden moeten worden, moet de synthetikus ook de opwerking in deze afweging betrekken: hij moet zich bij de inrichting van de vormingsprocedure al afvragen welke samenstelling van het scheidingsmengsel hem de beste mogelijkheden biedt het produkt effectief te zuiveren. Hij moet er in ieder geval voor zorgen dat het scheidingsmengsel geen stoffen bevat die niet of nauwelijks van het produkt gescheiden kunnen worden.

Bij syntheses waarbij de vorming meerdere stappen omvat, moet de synthetikus tevens nagaan of de aanwezigheid van bepaalde stoffen in het mengsel, dat na één vormingsstap resulteert, eventueel aanleiding kan geven tot ongewenste reakties in een *volgende* vormingsstap. Konditiekeuze moet er dan op gericht zijn de aanwezigheid van die stoffen te voorkomen. Een voorbeeld van een dergelijke synthese is de bereiding van 1-hexyn uit butylbromide en acetyleen in vloeibaar ammoniak. Bij deze synthese laat men in een eerste stap acetyleen met natriumamide reageren; daarbij is het uiterst belangrijk dat een zodanig grote hoeveelheid acetyleen wordt doorgevoerd dat alleen

²⁵Vogel (1956) noemt hier een percentage van 5.

natriumacetyliden (NaC_2H) wordt gevormd, en geen natriumcarbide (Na_2C_2). Is deze laatste stof aanwezig, dan zal bij toevoegen van butylbromide ook 5-decyn als ongewenst nevenproduct worden gevormd.

Er kan dus gesteld worden dat een synthetikus pas vormingskondities kan kiezen nadat hij, rekening houdend met het bij een gegeven set uitgangsstoffen behorende reaktiespektrum, heeft vastgesteld welke samenstelling het te bereiden mengsel moet hebben met het oog op een volgende vormingsstap en/of de opwerking. *Het inrichten van vormingsprocedures vereist dus een vermogen om vooruit te denken, of anders gezegd, inzicht in syntheseplanningstheorie*²⁶.

Een dergelijk inzicht kan de synthetikus mijns inziens alleen 'al doende' ontwikkelen; syntheseplanningstheorie is immers niet, zoals thermodynamika, een bestaande theorie die tijdens (werk)kollege's of uit leerboeken geleerd kan worden.

2.5 Behandeling van fysisch-chemische theorie in het onderwijs

In deze paragraaf ga ik na welke fysisch-chemische theorie in het kernprogramma scheikunde in Utrecht behandeld wordt. Op deze manier wil ik enig zicht krijgen op een antwoord op de vraag in hoeverre de studenten voorbereid kunnen zijn om dergelijke theorie toe te passen in een synthese-kontekst. Tevens ga ik na of, en zo ja, in hoeverre de ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie op het eerstejaars praktikum Meten & Maken I (M & M I) kan hebben plaatsgevonden.

Onderzoeksmateriaal

De introductie van thermodynamika en kinetiek vindt in het kernprogramma plaats tijdens de college's 'Fysische chemie I en II'. Beide vakgebieden komen daarnaast nog aan de orde tijdens de college's 'Anorganische chemie I en II' en 'Organische chemie I en II'. Het onderwerp fasenleer wordt behandeld tijdens het gelijknamige college dat deel uitmaakt van M & M I.

Mijn analyse is gebaseerd op leermiddelen (diktaten en/of boeken) die ten tijde dat mijn onderzoek werd verricht (1985 tot 1989) bij deze college's werden gebruikt; ik heb me daarbij beperkt tot die gedeelten die tot de tentamenstof behoorden. Ik ben *niet* nagegaan op welke wijze docenten deze stof behandelen. Om te kunnen vaststellen in hoeverre ontwikkeling van inzicht

²⁶Ik heb hier het begrip syntheseplanningstheorie een enigszins andere invulling gegeven dan in §1.3 en 1.4. Daar werd in navolging van De Jager ook het betrokken zijn van het ontwerp van een opwerkingsprocedure op een - in het licht van de gevolgde vormingsprocedure - getaxeerde samenstelling van het op te werken mengsel (het scheidingsmengsel) als uiting van inzicht in syntheseplanningstheorie beschouwd. Ik zal verder alleen de voorwaartse koppeling (het vooruit denken) als uiting van inzicht in deze 'theorie' beschouwen. Ik hanteer dit begrip dus in een engere betekenis dan De Jager.

in syntheseplanningstheorie op M & M I kan hebben plaatsgevonden, heb ik de studentenhandleiding bekeken.

In tabel 2.1 staat een overzicht van de betreffende kollege's en van de bij deze kollege's gebruikte leermiddelen.

tabel 2.1 Tijdens kollege's gebruikte leermiddelen

kollege	leermiddel	auteurs	kode
Fysische chemie I	diktaat	Van Sprang & Verdonk (1985)	SV
Fysische chemie II	boek	Bijvoet et al (1973)	B
Anorganische chemie I	diktaat	Geus & Dekker (1985)	GD
	boek	Mackay & Mackay (1981)	MM
Anorganische chemie II	boek	Mackay & Mackay (1981)	MM
Organische chemie I	boek	McMurry (1988)	M
Organische chemie II	boek	McMurry (1988)	M
Fasenleer	diktaat	Van Dillen & De Wit (1986)	DW

De introductie van chemische thermodynamika en kinetiek

In (SV) wordt behandeld dat evenwichtskonstanten K_p voor reacties tussen gassen en K_c voor reacties tussen opgeloste stoffen, in tegenstelling tot wat studenten is verteld "op het VWO", in het algemeen niet onafhankelijk zijn van de totale druk respectievelijk van de totale concentratie van de opgeloste stoffen. Vervolgens wordt betoogd dat konstantheid bereikt wordt door voor gassen *druk* te vervangen door *fugaciteit* (f) en voor oplossingen *concentratie* te vervangen door *aktiviteit* (a). Aan de hand van voorbeelden²⁷ wordt duidelijk gemaakt dat de fugaciteiten van gassen tot totaal drukken van 50 atmosfeer slecht weinig van de drukken zullen verschillen, maar dat de aktiviteiten van opgeloste stoffen al bij zeer lage concentraties (in de orde van 0.001 mol per liter) belangrijk van de concentraties kunnen afwijken.

Vervolgens wordt ΔG als criterium voor de mogelijkheid van het verlopen van een chemische reactie geïntroduceerd, waarbij wordt vermeld dat thermodynamika niets zegt over de snelheid waarmee deze reactie kan verlopen:

"Een chemische reactie kan verlopen als hij een negatieve ΔG heeft

(let wel, er staat "kan" en niet "moet"; de snelheid kan zo klein zijn dat wij er niets van merken)." ((SV), p. 64)

In het eerste jaar worden bij de behandeling van thermodynamika reacties in vloeibare mengsels nadrukkelijk buiten beschouwing gelaten: alleen voor reacties waarbij gassen en soms ook vaste stoffen betrokken zijn, worden met

²⁷Voor gassen: de reactie tussen stikstof en waterstof tot ammoniak; voor oplossingen: de dissociatie van azijnzuur in water.

behulp van de reaktie-isotherm van Van 't Hoff evenwichtsdrukken berekend. De verschuivingswet van Van 't Hoff wordt aan de hand van soortgelijke reakties behandeld.

In het tweede jaar, tijdens het kollege 'Fysische chemie II' wordt de behandeling uitgebreid tot vloeibare mengsels; in (B), het boek dat hier wordt gebruikt, wordt gesteld dat met name oplossingen, die niet zeer verdund zijn, niet als ideaal beschouwd mogen worden²⁸. Nadat eerst voor oplossingen die wel zeer verdund zijn, is betoogd dat de evenwichtskonstante in de beide wetten van Van 't Hoff geschreven mag worden als K_m (waarbij het subskript aangeeft dat de samenstellingsmaat 'molaliteit' is), wordt gesteld dat de vorm van deze wetten voor meer gekoncentreerde oplossingen behouden kan blijven door K_m te vervangen door K_a . Daarbij wordt vermeld dat dit echter nauwelijks voordelen biedt:

"Al blijft de vorm van de ideale wetten behouden door invoering der activiteiten i.p.v. de concentraties, essentieel voordeel brengt dit vanzelfsprekend *niet*. Immers, bij de berekening bijvoorbeeld van de ligging van een chemisch evenwicht is het om de concentraties te doen, terwijl de vergelijking

$$\ln K_a = -\Delta G^0(T)/RT$$

die bij gebruik van activiteiten in de plaats treedt van 6.4.9²⁹, ons slechts een verband tussen de activiteiten geeft, en de betrekking tussen deze laatste en de concentraties niet bekend is." ((B), p. 88)

Bij de behandeling van chemische thermodynamika in het tweede jaar wordt er dus op gewezen dat alleen voor gasmengsels bij niet te hoge druk en voor zeer verdunde oplossingen (voor elektrolytoplossingen wordt als concentratiegrens 0.001 mol/kg gehanteerd) op basis van $\Delta G^0(T)$ -waarden evenwichtsdrukken respectievelijk -concentraties berekend kunnen worden. Voorbeeldberekeningen worden dan ook meestal alleen gegeven voor reakties waarbij gassen (en soms ook vaste stoffen) zijn betrokken.

Op het kollege 'Fysische chemie I' wordt ook het onderwerp 'kinetiek' geïntroduceerd. De behandeling kenmerkt zich door een mathematische benadering: er wordt voornamelijk aandacht besteed aan het opstellen van *reaktiesnelheidsvergelijkingen*. Dit zijn verbanden waarin de concentratie van een reaktant of (tussen)produkt als functie van de tijd wordt beschreven en waarin reaktiesnelheidscoëfficiënten, en begin-concentraties en ordes van reaktanten als tijdsonafhankelijke variabelen voorkomen. Om deze mathematische benadering mogelijk te maken worden aan de systemen vergaande beperkingen opgelegd: er worden alleen reakties beschouwd die in homogeen milieu verlopen en waarbij de ordes van de deelnemende stoffen

²⁸In een 'intermezzo' op pagina 87 wordt gesteld dat zich ook bij gassen bij "niet voldoende lage druk" afwijkingen van ideaal gedrag kunnen voordoen. Welke drukken als niet voldoende laag moet worden beschouwd, wordt niet gespecificeerd; wel wordt gesteld dat bij $P = 1$ ideaal gedrag mag worden verondersteld.

²⁹Hier wordt verwezen naar de vergelijking $\ln K_m = -\Delta G^0(T)/RT$.

gelijk zijn aan 0, 1 of 2. Verdere beperkingen zijn afhankelijk van het type reactie waarvoor de snelheidsvergelijkingen worden afgeleid:

- Voor enkelvoudige reacties van het type $A + B \rightarrow C + D$ geldt de beperking dat ze *onomkeerbaar* zijn.
- Voor omkeerbare reacties geldt de beperking dat er slechts één reaktant en één produkt bij betrokken zijn: $A \rightleftharpoons B$
- Een afleiding voor simultane reacties van het type $A + B \rightarrow C$ en $A + B \rightarrow D$ wordt niet gegeven, met het argument dat "dit niet eenvoudig is en erg situatiebepaald".
- Een afleiding voor successieve reacties (er wordt gesproken van "consecutieve reacties") wordt gegeven onder de beperking dat er bij elke reaktiestap slechts één reaktant en één (tussen)produkt betrokken is, de reacties niet-omkeerbaar zijn en de ordes van de reaktanten gelijk zijn aan 1. De reacties zijn dus van het type $A \rightarrow B \rightarrow C$. Als voorbeelden worden de pyrolyse van aceton, isomerisatiereacties en radioactieve desintegratie genoemd.

Er wordt op gewezen dat bij zowel verhoging van de concentratie van reaktanten en (tussen)produkten (voor zover ze in de snelheidsvergelijkingen voorkomen) als van de temperatuur de reaktiesnelheid groter wordt. Dit laatste wordt aangetoond met behulp van de vergelijking $k = A \exp(-E_a/RT)$.

Kinetiek, die op de hier geschetste wijze is behandeld, kan mijns inziens slechts in geringe mate als instrument dienen om synthesesprocedures in te richten. Aan de systemen zijn zoveel beperkingen opgelegd dat ze weinig overeenkomsten vertonen met systemen die doorgaans in synthese centraal staan: daarin kunnen reacties omkeerbaar zijn, mogen ordes van reaktanten en produkten niet zonder meer gelijkgesteld worden aan 0, 1 of 2, zijn simultane reacties mogelijk en zijn successieve reacties in het algemeen niet van het type $A \rightarrow B \rightarrow C$. Bovendien is kennis van reaktiesnelheidsvergelijkingen (waarvoor tevens kennis van reaktiesnelheidscoëfficiënten vereist is; deze worden naar mijn weten nergens getabelleerd) voor het inrichten van synthesesprocedures nauwelijks relevant, omdat ze alleen beginsnelheden beschrijven. Het is interessanter om te weten welke de regelcondities zijn om reaktiesnelheden te vergroten of te verkleinen teneinde bijvoorbeeld de duur van de synthese te kunnen regelen. *Mijns inziens zal dan ook alleen de vuistregel dat reaktiesnelheden in het algemeen toenemen bij verhoging van de temperatuur of verhoging van de concentratie van reaktanten door studenten in een synthesecontext geoperationaliseerd kunnen worden.*

Chemische thermodynamika en kinetiek als beschrijvingsinstrumenten in 'Anorganische chemie' en 'Organische chemie'

Ook in (GD) en (MM), het diktaat respectievelijk het boek dat bij de kollege's 'Anorganische chemie I en II' wordt gebruikt, wordt aandacht besteed aan

evenwichtsberekeningen met behulp van de reactie-isotherm van Van 't Hoff. Deze zijn beperkt tot reacties waarbij alleen gassen en vaste stoffen zijn betrokken. Voor de berekening van evenwichten voor oxidatie-reductie-reacties (redoxreacties) wordt de Nernstvergelijking geïntroduceerd. In deze vergelijking is de evenwichtskonstante gedefinieerd als samenstellingsbreuk (dat wil zeggen dat er concentratietermen worden gehanteerd). Er wordt niet op gewezen dat feitelijk alleen evenwichtsaktiviteiten kunnen worden berekend en dat deze belangrijk kunnen verschillen van evenwichtskoncentraties.

In (M), het boek dat bij de kollege's 'Organische chemie I en II' wordt gebruikt, wordt een aantal paragrafen speciaal gewijd aan de rol van chemische thermodynamika en kinetiek in de organische chemie. Nadat de reactie-isotherm van van 't Hoff is geïntroduceerd (met de evenwichtskonstante voor een reactie $A + B \rightarrow C + D$ gedefinieerd als $K_{eq} = [C][D]/[A][B]$, en dus uitgedrukt in concentraties), wordt betoogd dat in de praktijk ΔG^0 benaderd mag worden door ΔH^0 , aangezien de $T\Delta S^0$ -term in het algemeen klein zal zijn ten opzichte van de ΔH^0 -term. De ΔH^0 kan volgens dit boek berekend worden op basis van getabelleerde *bindingsenergieën*. Vervolgens wordt aangegeven dat de toepasbaarheid hiervan voor de meeste organische reacties klein zal zijn:

"Ideally, if we want to know whether a predicted reaction could occur, we could calculate ΔH^0 for the process and avoid a lot of time-consuming work in the laboratory. Unfortunately, there are two problems. The first is that the calculation says nothing about the probable rate of reaction; a reaction may have a favorable ΔH^0 and still not take place. The second problem is that bond dissociation energy data refer only to reactions occurring in the gas phase; the data aren't directly relevant to solution chemistry. In practice, the vast majority of organic reactions are carried out in solution, and solvent molecules can interact strongly with dissolved reagents. (...) We can sometimes use bond dissociation energy data to get a rough idea of how thermodynamically favorable a given reaction might be, but we must be aware that the answer is only approximate" ((M), p. 142)

Er wordt vervolgens betoogd dat de snelheid van een reactie zal afhangen van de aktiveringsenergie die voor het verlopen van de reactie opgebracht moet worden. Als vuistregel wordt gegeven dat reacties met een aktiveringsenergie die kleiner is dan 20 kcal/mol, bij kamertemperatuur spontaan verlopen; wanneer deze waarde groter is dan 20 kcal/mol is verwarmen nodig. Op welke manier informatie over aktiveringsenergieën voor reacties verkregen kan worden, wordt echter nergens vermeld.

Aan de invloed van temperatuur op de te verkrijgen produktverhouding bij simultane reacties $A + B \rightarrow C$ en $A + B \rightarrow D$ wordt één paragraaf gewijd. In deze paragraaf wordt het concept 'kinetisch versus thermodynamisch gekontroleerd produkt' ingevoerd. Er wordt gesteld dat, indien de aktiveringsenergie voor de reactie waarbij D wordt gevormd groter is dan die voor de reactie waarbij C wordt gevormd, en tegelijkertijd D een 'stabielere' produkt is dan C, bij lage temperatuur voornamelijk C wordt gevormd en bij hoge temperatuur voornamelijk D. Daarbij wordt de - mijns inziens overgesimplificeerde - aan-

name gemaakt dat de reacties bij lage temperatuur *onomkeerbaar* zijn en bij hoge temperatuur *omkeerbaar*. Er wordt geen aandacht geschonken aan het feit dat de relatieve stabiliteiten van de produkten afhankelijk kunnen zijn van de temperatuur. Overigens wordt niet vermeld op welke wijze relatieve reactiesnelheden en stabiliteiten bepaald kunnen worden, zodat de mogelijkheden om op basis van dit concept tot een temperatuurkeuze te komen mijns inziens gering zijn.

Samenvattend kom ik tot de volgende konklusies:

In de bij de kollege's 'Anorganische chemie' gebruikte leermiddelen wordt het verband tussen thermodynamische grootheden, temperatuur en evenwichtsliggingen beschreven voor reacties waarbij vaste stoffen of gassen zijn betrokken en voor redoxreacties. Er wordt geen aandacht geschonken aan het feit dat voor redoxreacties met behulp van de wet van Nernst feitelijk alleen K_a -waarden berekend kunnen worden, en dat deze belangrijk kunnen verschillen van K_c -waarden. Dat er voor het bereiken van evenwicht bovendien belemmeringen van kinetische aard kunnen gelden blijft onvermeld. *Studenten kunnen dus nauwelijks inzicht krijgen in de beperkte toepasbaarheid van chemische thermodynamika voor de systemen die in anorganische synthese centraal staan.*

In het tijdens de kollege's 'Organische chemie I en II' gebruikte leerboek (M) wordt wel aandacht besteed aan de beperkte toepasbaarheid van thermodynamika voor de organische chemie. Ook wordt er aandacht besteed aan het feit dat er een relatie bestaat tussen temperatuur en reactiesnelheid. *Op welke wijze de invloed van kondities op omzettingsgraad en selektiviteit voorspeld kan worden, wordt echter nauwelijks behandeld.*

Fasenleer als beschrijvingsinstrument voor scheidingsmethoden

In het diktaat dat bij het kollege 'Fasenleer' wordt gebruikt (DW), wordt gesteld dat het doel van het kollege is dat studenten op het praktikum (bedoeld wordt M & M I) de technieken destillatie en kristallisatie³⁰ "met enig begrip" kunnen toepassen.

Aan de hand van een T-x diagram voor een mengsel van twee vloeistoffen A en B (met verschillend kookpunt) wordt geïllustreerd dat, wanneer dit mengsel tot de kooktemperatuur wordt verwarmd, de damp, die in evenwicht is met het kokende vloeistofmengsel, rijker is aan de stof met het laagste kookpunt (A) dan het mengsel. Vervolgens wordt uitgelegd dat bij gebruik van een rektificerende opzet (als voorbeeld wordt een vigreux genoemd) de damp in het begin van de destillatie zelfs uit zuiver A kan bestaan. Er wordt de nadruk op gelegd dat, aangezien tijdens de destillatie de vloeistof steeds rijker wordt aan B en diengevolge de damp ook steeds rijker wordt aan B, destillaties op een geschikt gekozen moment gestopt moeten worden. Er wordt

³⁰Hier wordt dezelfde techniek bedoeld als die ik in §2.3 heb aangeduid met de term 'uitvriezen'.

vervolgens betoogd dat wanneer men te maken heeft met een minimumazeotroop, het eerste destillaat "hoogstens" de samenstelling van de azeotroop zal hebben. Voor een maximumazeotroop wordt gesteld dat als eerste destillaat één van de componenten zuiver kan worden verkregen, maar dat bij voortgezette destillatie de samenstelling steeds meer naar die van de maximumazeotroop zal verschuiven.

Voor de scheidingstechniek kristallisatie wordt aan de hand van T-x diagrammen voor vloeibare mengsels van twee stoffen A en B geïllustreerd dat bij afkoelen uiteindelijk een vaste fase ontstaat die in het algemeen een andere samenstelling heeft dan het oorspronkelijke mengsel. Er wordt geargumenteed dat het van de vorm van de diagrammen en van de begin-samenstelling afhangt welke samenstelling de vaste fase zal hebben, maar dat slechts in weinig gevallen door middel van kristallisatie (of uitvriezen) zuiver A of B kan worden verkregen.

In het diktaat wordt niet behandeld of, en zo ja, op welke manier op basis van fasendiagrammen praktijkbeslissingen voor de inrichting van de scheidingstechnieken destillatie en kristallisatie kunnen worden genomen. Op M & M I doen studenten hier ook geen ervaring in op; weliswaar voeren zij 5 syntheseexperimenten uit, maar zij doen dit op basis van gedetailleerde voorschriften. *Daarom taxeer ik dat het nemen van deze praktijkbeslissingen in het kader van het ontwerpen van syntheseprocedures voor studenten aanvankelijk problematisch kan zijn.*

Ontwikkeling van syntheseplanningstheorie

Hierover kan ik kort zijn. Inzicht in syntheseplanningstheorie kan mijns inziens alleen ontwikkeld worden door zelf syntheseprocedures te ontwerpen, uit te voeren en te evalueren aan de hand van waarnemingen en/of analyse-resultaten. Gezien het reeds vermelde voorschriftgecentreerde karakter van de synthese-experimenten taxeer ik dan ook dat ontwikkeling van het hier bedoelde inzicht op dit praktikum nauwelijks kan hebben plaatsgevonden.

2.6 Nabeschouwing

In §1.4 heb ik geformuleerd dat mijn onderzoek zich richt op de ontwikkeling van inrichtingscriteria voor onderwijs waarin studenten leren om op basis van fysisch-chemische theorie vormingskondities te specificeren en scheidingstechnieken te selekteren en in te richten. Dit onderwijs zou er tevens op gericht moeten zijn dat zij inzicht verwerven in syntheseplanningstheorie, in die zin dat ook de voorwaartse koppeling tussen opwerking en vorming wordt gemaakt.

In hoofdstuk 2 ben ik nagegaan welke mogelijkheden studenten daartoe kunnen hebben; enerzijds door na te gaan welke mogelijkheden er chemisch

gezien zijn, anderzijds door na te gaan welke kennis studenten tijdens het kurrikulum is aangereikt.

Uit de chemisch-inhoudelijke analyse bleek dat *specificering* van vormingskondities met het oog op een optimale omzettingsgraad en selektiviteit op basis van verbanden en grootheden uit thermodynamika en kinetiek in veel gevallen niet mogelijk is. Voor wat betreft de organische synthese, waar uitgangsstoffen en produkten vaak in een oplosmiddel opgelost zijn of anders onderling mengbaar zijn, is een belangrijke reden hiervoor dat grootheden, waarmee energie-effekten van het mengen beschreven kunnen worden, in het algemeen niet zijn getabelleerd. Tot op zekere hoogte kan op basis van getabelleerde bindingsenergieën getaxeerd worden of een bepaalde reactie endotherm of exotherm zal zijn, zodat, gebruik makend van de verschuivingswet van Van 't Hoff, voorspeld kan worden welke invloed temperatuurverandering zal hebben op de evenwichtsligging. Er blijft dan nog het probleem dat meestal *niet* voorspeld kan worden of, en zo ja, met welke snelheid daadwerkelijk evenwicht bereikt zal worden (althans niet op basis van kwantitatieve grootheden en verbanden uit de kinetiek). In de organische chemie worden dan ook meestal andere redeneerwijzen toegepast: inschattingen over de reaktiviteit en selektiviteit van reacties worden gebaseerd op *strukturele kenmerken* van stoffen die eraan deelnemen (om in te schatten of de produkten stabiel zullen zijn ten opzichte van elkaar en/of de uitgangsstoffen), en op *reaktiemechanismen* (om in te schatten of de vorming van de produkten volgens een plausibel reactiepad kan verlopen). Het voorspellen van de invloed van de kondities 'hoeveelheid' en 'temperatuur' op omzettingsgraad en selektiviteit is op basis van dergelijke redeneerwijzen soms in kwalitatieve zin mogelijk. Gezien het feit dat in het kurrikulum (i.c. de kollege's 'Organische chemie I en II') aan deze redeneerwijzen weinig aandacht wordt besteed, voorzie ik dat het maken van konditiekeuzen bij het ontwerpen van procedures voor organische syntheses voor studenten problematisch kan zijn. Empirisch didaktisch onderzoek zal moeten uitwijzen welke argumentaties binnen hun bereik liggen.

Voor anorganische synthese zijn de mogelijkheden om konditiekeuzen te funderen op fysisch-chemische theorie groter, hoewel ook hier beperkingen gelden. Voor syntheses die worden uitgevoerd in waterig milieu geldt weliswaar dat er een groot bestand aan thermodynamische grootheden, die specifiek voor in water opgeloste stoffen gelden, beschikbaar is, maar op basis daarvan kunnen alleen voor *zeer verdunde* oplossingen evenwichtskoncentraties berekend worden. Doorgaans worden bij syntheses niet zeer verdunde oplossingen gebruikt (men wil immers in een reaktor met een gegeven volume zo veel mogelijk produkt kunnen bereiden), zodat in de praktijk het verband tussen begin-koncentraties, temperatuur en evenwichtskoncentraties niet kwantitatief beschrijfbaar is, maar slechts geschat kan worden.

Feitelijk is dit slechts mogelijk voor syntheses waarbij alleen vaste stoffen en/of gassen betrokken betrokken zijn (hoewel ook hier beperkingen gelden

wanneer een dergelijke synthese als flowproces worden uitgevoerd). Alleen bij dit type syntheses lijkt het me daarom zinvol om te onderzoeken in hoeverre het ontwerpen van synthese-procedures op basis van thermodynamika binnen het bereik van studenten ligt. Er is wellicht enige aansluiting bij het kurrikulum mogelijk, aangezien studenten op (werk)kollege's ervaring hebben opgedaan met het maken van evenwichtsberkeningen voor gas-gas en vast-gas reakties.

Op basis van de in dit hoofdstuk gegeven analyse van de chemie en het kurrikulum kan getaxeerd worden dat voor studenten ook de mogelijkheden om theoretisch gefundeerde beslissingen te nemen met betrekking tot de inrichting van scheidingstechnieken beperkt zijn. Ten eerste is hiervoor zoals gezegd een goed inzicht in de samenstelling van het desbetreffende scheidingsmengsel nodig; dit inzicht kan men alleen hebben als men kan inschatten welke omzettingsgraad en welke selektiviteit bij gehanteerde vormingskondities zullen worden bereikt. Het moge inmiddels duidelijk zijn dat in veel gevallen een dergelijke inschatting slechts tot op zekere hoogte gemaakt kan worden. Ten tweede zijn voor het nemen van beslissingen voor de inrichting van scheidingstechnieken gegevens benodigd die fysische eigenschappen van de scheidingsmengsels beschrijven (bijvoorbeeld fasendiagrammen voor destillatie en uitvriezen, verdelingsevenwichtskonstanten voor extraktie). Deze zullen niet altijd in de literatuur gevonden kunnen worden. Een laatste beperking die ik wil noemen, is dat in het diktaat van het kollege 'Fasenleer' niet wordt behandeld of, en zo ja, op welke wijze op basis van fasendiagrammen inrichtingsbeslissingen kunnen worden genomen. Onderzoek zal moeten uitwijzen in hoeverre studenten binnen de beperkte mogelijkheden toch kunnen leren deze beslissingen te nemen.

Samenvattend konkludeer ik dat ik mijn onderzoek zal toespitsen op de vraag in hoeverre studenten leren:

- vormingskondities te kiezen op basis van strukturele kenmerken van stoffen, reaktiemechanismen en kwalitatieve 'kinetische' noties bij organische syntheses;
- vormingskondities te kiezen op basis van fysisch-chemische theorie (met name thermodynamika; ook hier kan alleen sprake zijn van kwalitatieve kinetische noties) bij syntheses waarbij alleen vaste stoffen en/of gassen betrokken zijn;
- deze keuzen te maken vanuit een inzicht in syntheseplanningstheorie;
- scheidingstechnieken in te richten op basis van een definiëring van de samenstelling van scheidingsmengsels in (semi)kwantitatieve zin en op basis van fysische eigenschappen van scheidingsmengsels.

In hoofdstuk 3 wordt dit onderzoek beschreven.

3 Vooronderzoek naar kwantitatieve argumentaties van studenten

3.1 Inleiding

In het vooronderzoek waarover in dit hoofdstuk wordt gerapporteerd, staat de aan het eind van §2.6 gestelde vraag centraal. Dit onderzoek wordt verricht binnen het kader van het door De Jager voorgestelde ontwerpgerichte 'vier-rondensysteem'. Een beschrijving van de globale structuur hiervan, van de door mij uit het beschikbare aanbod geselecteerde synthese-experimenten¹ en van de door De Jager geformuleerde, bij de verschillende rondes behorende opdrachten wordt gegeven in §3.2. In §3.3. wordt aangegeven welke onderzoeksthema's per ronde centraal staan.

In §3.4 en 3.5 beschrijf ik de observaties die ik in de bovengenoemde onderwijskontekst heb verricht tijdens het ontwerpen en bespreken van respectievelijk opwerkingsprocedures en volledige syntheseprocedures; in beide paragrafen geef ik tevens een analyse van de observaties. In §3.6 ga ik nader in op problemen die spelen bij het begeleiden van ontwerpgericht praktikumonderwijs.

In een nabeschuiving (§3.7) wil ik op basis van het onderzoek naar het functioneren van kennis van studenten enige kanttekeningen plaatsen bij de gekozen onderwijskontekst. Door het gerealiseerde onderwijs te vergelijken met de in §1.4 geformuleerde onderwijsdoelen kan ik dan allereerst de realiseerbaarheid van het leren maken van konditiekeuzen op basis van kwantitatieve argumentaties nagaan. Vervolgens kan ik criteria voor nieuw te ontwerpen onderwijs formuleren. Het in die paragraaf gegeven onderzoeksthema kan tenslotte in vragen worden gekonkretiseerd die door onderzoek aan dit nieuwe onderwijs kunnen worden beantwoord.

3.2 Beschrijving van gekozen onderwijskontekst

Globale structuur

In ongeveer vier weken moeten studentenkoppels vier syntheseparaten (door De Jager tweelingexperimenten genoemd: zie §1.3) gedeeltelijk of geheel ontwerpen en uitvoeren. Tijdens de voorbereidingsfase werken zij samen, de uitvoering wordt door hen individueel gedaan (daarbij kiest ieder van hen voor één van de twee synthese-experimenten uit zo'n tweelingexperiment).

¹Bij de selectie heb ik me gekonformeerd aan de wens van de praktikumleiding dat organische en anorganische synthese-experimenten om en om zouden worden geprogrammeerd; een dergelijke programmering wordt ook op het reguliere Maken II gehanteerd.

Tweelingexperimenten voldoen zo goed mogelijk aan één van de volgende criteria:

- In beide synthese-experimenten wordt uitgegaan van dezelfde uitgangsstoffen. Onder verschillende condities wordt in syntheseroute 1 echter een ander hoofdprodukt gevormd dan in syntheseroute 2. In het vervolg zal ik dit type tweelingexperiment aanduiden met de term 'divergerend'.
- In beide synthese-experimenten wordt hetzelfde hoofdprodukt bereid. In syntheseroute 1 wordt dit uit een ander set uitgangsstoffen bereid dan in syntheseroute 2. Dit type tweelingexperiment zal ik verder aanduiden met de term 'konvergerend'.

Tweelingexperimenten van het divergerende type zijn door De Jager geprogrammeerd vanuit de doelstelling dat studenten leren om reacties te *sturen*, of anders gezegd, om vormingscondities zo te kiezen dat én de vorming van het gewenste produkt optimaal bevorderd wordt, én de vorming van ongewenste produkten zoveel mogelijk onderdrukt wordt. Tweelingexperimenten van het konvergerende type zijn door hem geprogrammeerd vanuit de doelstelling dat studenten leren om selectie van opwerkingstechnieken niet alleen af te laten hangen van de fysische eigenschappen van het hoofdprodukt, maar ook van die van de te verwijderen verontreinigingen.

Het door De Jager ontwikkelde pakket tweelingexperimenten is, nadat hij zijn onderzoek had afgesloten, door een binnen de vakgroep aangestelde onderwijsontwikkelaar uitgebreid. Het bleek daarbij met name moeilijk te zijn om *anorganische* synthese-experimenten te selekteren die voldoen aan de gestelde criteria (dit probleem wordt ook al door De Jager gesignaleerd²). De selektiekriteria zijn daarom door de onderwijsontwikkelaar verruimd: ook twee experimenten waarbij uit *vergelijkbare* sets uitgangsstoffen verschillende produkten worden gevormd, of waarbij *vergelijkbare* produkten uit verschillende sets uitgangsstoffen worden gevormd, worden als tweelingexperiment aangemerkt. Onder vergelijkbare verbindingen worden bijvoorbeeld esters, metaalhalogeniden of isomeren verstaan. Bij de selectie van tweelingexperimenten heeft de onderwijsontwikkelaar als criterium gehanteerd dat bij het ontwerpen van procedures voor de beide synthese-experimenten soortgelijke argumentaties kunnen worden toegepast, opdat de studenten in een koppel gestimuleerd zouden worden met elkaar te overleggen.

De structuur van het vierrondensysteem is schematisch in tabel 3.1 weergegeven. Hierin is per ronde opgenomen welke gegevens aan de studenten worden verstrekt en welke ontwerptaken zij hebben. Tevens is per ronde aangegeven of de tweelingexperimenten van het konvergerende of van het divergerende type zijn.

²De Jager (1985) p. 140.

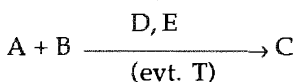
Tabel 3.1. Structuur van het vierrondensysteem

ronde	type tweelingexp.	gegevens		ontwerptaak	
		route 1	route 2	route 1	route 2
1	divergerend	voorschrift	voorschrift	K	K
2	konvergerend	vorming	vorming	O,K	O,K
3	divergerend	voorschrift	vormingsreactie	K	V,O,K
4	konvergerend	vormingsreactie	vormingsreactie	V,O,K	V,O,K

K = karakteriseringsprocedure ; O = opwerkingsprocedure ; V = vormingsprocedure

Met de term 'voorschrift' in tabel 3.1 wordt een voorschrift voor de volledige syntheseprocedure bedoeld, met de term 'vorming' een deelvoorschrift waarin alleen de vormingsprocedure wordt beschreven. In beide gevallen zijn deze onverkort overgenomen uit de bestaande voorschriftliteratuur³.

Met de term 'vormingsreactie' wordt een representatiewijze bedoeld waarmee gegevens worden verstrekt over uitgangsstoffen (A en B) en hulpstoffen (D en E) (bijvoorbeeld oplosmiddelen en katalysatoren) en hoofdprodukt (C), alsmede vormingscondities die als niet ontwerpbaar worden beschouwd (meestal de temperatuur). Stoichiometrische coëfficiënten en mogelijke ongewenste produkten worden hierin *niet* gegeven. Studenten hebben dus de taak om zelf reaktiespektra⁴ te definiëren. 'Vormingsreacties' hebben de volgende algemene vorm:



Karakterisering is in de eerste ronde opgenomen om, aansluitend bij het voorgaande meetpraktikum 'Meten II', studenten ervaring op te laten doen met ontwerpgericht onderwijs, en in de volgende ronden om evaluatie van de door de studenten ontworpen procedures mogelijk te maken.

Ik merk op dat de in de tabel weergegeven structuur een andere is dan die De Jager in zijn proefschrift op pagina 132 beschrijft en onderzocht heeft⁵: de volgorde van tweelingexperimenten en bijbehorende ontwerptaken is in zijn oorspronkelijke voorstel wat betreft de tweede en de derde ronde omgekeerd. Zijn onderzoek aan het aldus gestructureerde vierrondensysteem wees echter uit dat het ontwerpen van een volledige syntheseprocedure in de tweede ronde nauwelijks binnen het bereik van de door hem geobserveerde studenten lag - ondanks het feit dat zij zich konden baseren op een vanuit het onderwijs

³Alle synthese-experimenten die in het vierrondensysteem zijn geprogrammeerd zijn in de literatuur beschreven.

⁴Zie voor een omschrijving van deze term § 2.1.

⁵Zie ook § 1.3.

verstrekt voorschrift voor een 'analoge' synthese. In een discussie van dit onderzoek stelt hij daarom voor de studenten pas in de derde ronde voor de eerste maal een volledige syntheseprocedure te laten ontwerpen. De onderwijsontwikkelaar heeft dit voorstel ten uitvoer gebracht; het vier-rondensysteem kreeg hiermee de structuur zoals die in tabel 3.1 is weergegeven.

Experimentseries

Er zijn bij drie verschillende series tweelingexperimenten (hierna respectievelijk experimentserie 1, 2 en 3 genoemd) observaties verricht. De eerste serie is in 1986 doorlopen door één koppel (verder aangeduid als koppel 1); de tweede en derde serie in 1987 eveneens elk door één koppel (respectievelijk koppel 2 en 3). De experimentseries zijn weergegeven in de tabellen 3.2, 3.3 en 3.4. Daarin is per ronde gespecificeerd welke produkten uit welke uitgangs- en hulpstoffen in elk van beide syntheseroutes moesten worden gesynthetiseerd.

Ik merk op dat het tweelingexperiment in de tweede ronde van experimentserie 1 *niet* van het convergerende type is; er worden hier namelijk 2 produkten uit één set uitgangsstoffen bereid⁶. Ook dit tweelingexperiment beoogt echter dat studenten leren om selectie van scheidingstechnieken mede afhankelijk te stellen van de fysische eigenschappen van te verwijderen stoffen: zij hebben de opdracht om in syntheseroute 1 thionylchloride van fosforpentachloride te zuiveren en in syntheseroute 2 fosforpentachloride van thionylchloride.

tabel 3.2 experimentserie 1⁷

ronde	syntheseroute 1			syntheseroute 2		
	produkt	uitgangsstoffen	ref	produkt	uitgangsstoffen	ref
1	benzal-aceton	aceton benzaldehyde	1	dibenzal-aceton	aceton benzaldehyde	1
2	thionyl-chloride	fosforpenta-chloride zwaveldioxide	2	fosforoxy-chloride	fosforpenta-chloride zwaveldioxide	2
3	2-nitro-bifeny	bifeny salpeterzuur ijsazijn	3	4-nitro-bifeny	bifeny salpeterzuur ijsazijn	3
4	ijzer(II)-bromide	ijzer waterstof-bromide	4	ijzer(II)-bromide	ijzer broom	5

1 = Hünig (1979) ; 2 = Grubitsch (1950) ; 3 = Houben-Weyl X (1971) ; 4 = Brauer (1981) ; 5 = Vanino (1943)

⁶Volgens de reactie: fosforpentachloride + zwaveldioxide → fosforoxychloride + thionylchloride.

⁷In de tabellen worden zowel systematische als triviale namen gebruikt. Er is naar gestreefd zo konsekwent mogelijk die naam te gebruiken die voor chemici het meest herkenbaar is.

tabel 3.3 experimentserie 2

ronde	syntheseroute 1			ref	syntheseroute 2		
	produkt	uitgangsstoffen			produkt	uitgangsstoffen	ref
1	propanal	1-propanol zwavelzuur natrium- dichromaat	1		propyl- propionaat	1-propanol zwavelzuur natrium- dichromaat	1
2	vanadium(IV)- oxyacetyl- acetonaat	vanadium(V)- oxide ethanol zwavelzuur acetylaceton	2		vanadium(IV)- oxyacetyl- acetonaat	vanadium(V)- oxide acetylaceton	2
3	2-nitro- bifenyyl	bifenyyl salpeterzuur ijsazijn	3		4-nitro- bifenyyl	bifenyyl salpeterzuur ijsazijn	3
4	chroom(III)- chloride	chroom(III)oxide tetrachloor- methaan	4		chroom(III)- chloride	chroom(III)oxide koolstof chloor	5

1 = Hünig (1979) ; 2 = Inorganic synthesis V (1957) ; 3 = Houben-Weyl X (1971) ; 4 = Marr & Rockett (1972) ; 5 = Vanino (1943)

tabel 3.4 experimentserie 3

ronde	syntheseroute 1			ref	syntheseroute 2		
	produkt	uitgangsstoffen			produkt	uitgangsstoffen	ref
1	chloropent- amine- cobalt(III)- chloride	cobalt(II)chloride ammonia ammonium- chloride waterstof- peroxide	1		hexamine- cobalt(III) chloride	cobalt(II)chloride ammonia ammonium- chloride waterstof- peroxide	1
2	2-fenyl- 2-propanol	broombenzen magnesium aceton	2		2-fenyl- 2-propanol	methyljodide magnesium acetofenon	2
3	aluminium- chloride	aluminium chloor	3		aluminium- bromide	aluminium broom	3
4	t-butylacetaat	t-butanol acetylchloride dimethylaniline	4		1-butylacetaat	1-butanol ijsazijn	4

1 = Brauer (1981) ; 2 = Hünig (1979) ; 3 = Brauer (1981) ; 4 = Vogel (1956)

In bijlage A is de schriftelijke informatie (voorschriften en 'vormingsreacties') weergegeven die bij de tweelingexperimenten in de tweede, derde en vierde ronde vanuit het onderwijs aan de studenten werd verstrekt.

Opdrachten

Om te bereiken dat studenten een systematische aanpak ontwikkelen, worden in elke ronde bij de ontwerptaak opdrachten verstrekt. Deze zijn onderverdeeld in zogenoemde A- en B-opdrachten. De A-opdrachten gaan voornamelijk in op theoretische argumentaties ten behoeve van de ontwerptaak, terwijl in de B-opdrachten de studenten wordt gevraagd een planning voor de uitvoering te maken, waaronder een lijst met benodigd glaswerk en benodigde chemicaliën alsmede een tijdsplanning.

Omdat ik met name wil nagaan welke relaties er bestaan tussen het verloop van *theoretische* argumentaties en de inrichting van het onderwijs - waaronder ik naast inhoud en volgorde van de synthese-experimenten ook de onderwijsopdrachten reken - zal ik alleen de A-opdrachten hier weergeven. Deze verschillen per ronde slechts op enkele punten; daarom zal ik ze slechts voor één ronde, te weten de tweede ronde, *volledig* weergeven en vervolgens voor de overige ronden de verschillen apart aangeven. De A-opdrachten zijn voor alle experimenten binnen één ronde gelijk.

A-opdrachten voor de tweede ronde

- 1) *Lees de voorschriften zorgvuldig en maak zonodig een Nederlandse vertaling.*
- 2) *Zoek van alle stoffen de fysische, chemische en thermodynamische eigenschappen op.*
- 3) *Ga de theorie na, die je denkt nodig te hebben (overleg van te voren met je assistent) en bestudeer deze.*
- 4) *Stel voor beide syntheseroutes reactieschema's (of mechanismen) op.*
- 5) *Omschrijf mede aan de hand van de reactieschema's (of mechanismen) de verschillen tussen beide syntheseroutes.*
- 6) *Welke scheidingsmethoden zou je op grond van deze verschillen hanteren om de gewenste produkten te kunnen isoleren? Motiveer je antwoord en raadpleeg zonodig een laboratorium-techniekenboek.*
- 7) *Op welke wijze zou je de geïsoleerde produkten willen zuiveren? Motiveer je antwoord en raadpleeg zonodig een lab. techniekenboek.*
- 8) *Geef aan welke opbrengst aan produkt(en) voor beide routes je zou kunnen verwachten en welke verontreinigingen waarschijnlijk zijn. Motiveer je antwoord.*
- 9) *Geef aan hoe je de produkten denkt te karakteriseren. Motiveer je antwoord.*
- 10) *Besprek de A-opdrachten met je assistent.*

De verschillen zijn:

- Voor de eerste ronde vervallen opdrachten 6 en 7
- Voor de derde ronde is opdracht 6 vervangen door:
Welke konsekwenties hebben deze verschillen voor de vorming en opwerking van route 2 in vergelijking met die van route 1? Motiveer je antwoord.

en opdracht 7 door:

Geef globaal aan hoe je de vorming en opwerking van route 2 zou willen uitvoeren.

- Voor de vierde ronde vervalt opdracht 1. Daarnaast is opdracht 6 vervangen door:

Welke konsekwenties hebben deze verschillen voor de vorming en opwerking van beide syntheseroutes? Motiveer je antwoord.

en opdracht 7 door:

Geef globaal aan hoe je de vorming en opwerking van beide syntheseroutes zou willen uitvoeren.

3.3 Onderzoek

Om onderzoeksmateriaal te verzamelen zijn observaties verricht tijdens:

- Voorbereidingsfasen, waar koppels studenten naar aanleiding van de A-opdrachten opwerkingsprocedures respectievelijk volledige synthesesprocedures ontwerpen.
- Voorbesprekingen, waar deze koppels hun ontwerpvoorstellen met hun assistent bespreken.
- Nabesprekingen, waar ze de uitvoering van de synthese-experimenten en de verkregen analyseresultaten met hun assistent bespreken.

De koppels moesten in de eerste ronde bij gegeven, volledige voorschriften zelf een karakteriseringsmethode selecteren uit de op Maken II beschikbare methoden. Aangezien dit buiten het kader van de in §2.6 geformuleerde onderzoeksvragen valt, zal over de observaties, die tijdens deze ronde zijn verricht, niet worden gerapporteerd.

In het onderzoek aan de tweede ronde (beschreven in §3.4) staat als thema centraal welke argumentaties studenten hanteren in het kader van het ontwerpen van *opwerkingsprocedures* bij vanuit het onderwijs verstrekte voorschriften voor de vormingsprocedure. Deze argumentaties geven zij naar aanleiding van opdrachten 6 en 7 in deze ronde. De aandacht is met name gericht op de vraag of studenten er tijdens de voorbereidingsfase toe overgaan om voorstellen te doen voor de *inrichting* van door hen geselecteerde scheidingstechnieken en of zij daartoe de samenstelling van scheidingsmengsels in *(semi)kwantitatieve* zin definiëren en fysische gegevens verzamelen die *mengsel-eigenschappen* daarvan beschrijven.

In het onderzoek aan de derde en vierde ronde (beschreven in §3.5) wordt nagegaan welke argumentaties studenten hanteren bij het ontwerpen van *volledige* procedures voor organische en anorganische synthese-experimenten. Deze argumentaties geven zij naar aanleiding van opdracht 7. De onderzoeksthema's zijn hier of zij er toe overgaan om bij de gegeven 'vormingsreacties' na te gaan of, en zo ja, welke ongewenste producten mogelijkerwijs gevormd kunnen worden (*uitbreiding van het reactiespektrum*), en of zij, rekening houdend met dit spektrum proberen vormings- en opwerkingsprocedures zo in te richten dat een *maximale opbrengst en/of zuiverheid* wordt bereikt. Hier

zal tevens moeten blijken in hoeverre er sprake is van (ontwikkeling van) inzicht in *syntheseplanningstheorie*.

Het zou ogenschijnlijk voor de hand liggen om de beschrijving in §3.5 rondegewijs te structureren; op die manier zou namelijk een eventuele ontwikkeling in het argumenteren van studenten het beste zichtbaar kunnen worden gemaakt. Ik heb echter voor een andere structurering gekozen: de observaties die zijn verricht bij respectievelijk organische en anorganische synthese-experimenten bespreek ik afzonderlijk en na elkaar⁸. Op die manier hoop ik op een voor de lezer inzichtelijke manier een samenhang te kunnen beschrijven tussen de chemische *inhoud* van synthese-experimenten en het argumenteren van studenten⁹.

In beide paragrafen (3.4 en 3.5) probeer ik tevens samenhangen tussen het argumenteren van studenten en respectievelijk de kurrikulumcontext (beschreven in §2.5) en de inhoud van de A-opdrachten aan te wijzen; in hoeverre de gespreksvoering van de assistent¹⁰ tijdens voor- en nabesprekingen het leerproces van studenten kan hebben ondersteund, bespreek ik in §3.6.

Op basis van dit vooronderzoek kom ik dan tot de formulering van inrichtingscriteria voor door mij te ontwikkelen onderwijs (§3.7). Deze criteria hebben betrekking op inhoud en volgorde van synthese-experimenten, opdrachtstructuur en de begeleiding door assistenten. Tevens zal ik in deze paragraaf mijn onderzoeksthema's bijstellen dan wel toespitsen.

3.4 Argumentaties bij het ontwerpen van opwerkingsprocedures

Observaties

De studenten uit de drie koppels hadden, op het moment dat zij toekwamen aan de opdracht om opwerkingsprocedures te ontwerpen (opdrachten 6 en 7), naar aanleiding van opdracht 2 reeds smeltpunten, kookpunten en oplosbaarheid in enkele oplosmiddelen van de in de vormingsvoorschriften genoemde stoffen (uitgangsstoffen, hulpstoffen en producten) opgezocht in het Handbook of chemistry and physics¹¹, en deze overgenomen in hun labo-

⁸Dit heeft bij experimentserie 3 tot gevolg dat de in de vierde ronde verrichte observaties voortgaand aan de in de derde ronde verrichte observaties worden besproken (zie tabel 3.4).

⁹Ik heb in hoofdstuk 2 aangegeven dat relaties tussen vormingscondities en respectievelijk reaktiviteit en selektiviteit bij organische synthese-experimenten nauwelijks beschreven kunnen worden op basis van thermodynamische grootheden voor zuivere stoffen; daarentegen is die mogelijkheid er wel bij anorganische experimenten, met name bij die waarbij alleen gassen en vaste stoffen zijn betrokken.

¹⁰De studenten zijn bij de organische synthese-experimenten begeleid door een organisch-chemische assistent in opleiding (AIO), bij de anorganische synthese-experimenten door mijzelf.

¹¹Handbook of chemistry and physics (1977/1978). In het vervolg zal dit boek verkort worden aangeduid als 'Handbook'. De genoemde gegevens worden in het 'Handbook' verstrekt in de tabellen 'physical constants of inorganic compounds' (B-85 - B-178) en 'physical constants of organic compounds' (C-81 - C-548).

ratoriumjournaals.

De studenten volgden bij het ontwerpen van de opwerkingsprocedures de volgende aanpak:

- zij stelden vast welke stoffen volgens hen in het scheidingsmengsel aanwezig zouden zijn;
- zij gingen vervolgens na welke scheidingstechniek(en) op grond van verschillen in fysische eigenschappen van deze stoffen in aanmerking zou(den) komen om het gewenste produkt te isoleren.

De studenten beperkten zich bij het definiëren van samenstellingen van scheidingsmengsels tot die stoffen die in de vormingsvoorschriften werden genoemd, en gingen niet uit zichzelf¹² na of de voorgeschreven vormingsprocedures aanleiding zouden kunnen geven tot de vorming van *ongewenste* produkten. Met name bij de synthese van 2-fenyl-2-propanol volgens een Grignardreactie in experimentserie 3 bestaat deze mogelijkheid wel degelijk. Ten eerste zullen tijdens de vorming van het Grignardreagens uit magnesium en respektievelijk broombenzeen en methyljodide onvermijdelijk in zekere mate *koppelingsprodukten* ontstaan (respektievelijk bifenyl en ethaan¹³). Daarnaast zullen de desbetreffende Grignardreagentia in kontakt met in de lucht aanwezig waterdamp reageren tot respektievelijk benzeen en methaan.

Voorts bleek dat de studenten uit koppel 2 en 3 zich beperkten tot het benoemen van de *identiteiten* van stoffen die de scheidingsmengsels zouden bevatten, en geen uitspraken deden over (*relatieve*) *hoeveelheden* van deze stoffen. Anders gezegd; zij definieerden samenstellingen van scheidingsmengsels alleen in *kwalitatieve* zin en niet in (semi)kwantitatieve zin. Daarbij viel mij bovendien op dat de studenten uit deze koppels er zonder meer van uitgingen dat de scheidingsmengsels *alle* in de voorschriften genoemde uitgangsstoffen zouden bevatten, *ook diegene die daarin in ondermaat werden gehanteerd*. Het gevolg was dat zij bij het ontwerpen van opwerkingsprocedures gericht waren op de verwijdering van uitgangsstoffen die naar mijn verwachting slechts in zeer geringe mate in de scheidingsmengsels aanwezig zouden zijn. Voor koppel 3 was dit zelfs uiteindelijk doorslaggevend bij de keuze van een scheidingstechniek.

Dit koppel moest 2-fenyl-2-propanol op twee manieren synthetiseren: volgens route 1, met als uitgangsstoffen magnesium, broombenzeen en aceton en volgens route 2, met als uitgangsstoffen magnesium, methyljodide en acetofenon. In het vormingsvoorschrift voor route 1 werden equimolaire hoeveelheden van de drie uitgangsstoffen gehanteerd, terwijl in het vormingsvoorschrift voor route 2 weliswaar equimolaire hoeveelheden magnesium en methyljodide werden gehanteerd, maar een 20% *ondermaat* acetofenon. De studenten leken het feit, dat er verschillende relatieve hoeveelheden keton werden gebruikt, niet opgemerkt te hebben: als 'te

¹²Er wordt in de A-opdrachten van de tweede ronde niet expliciet naar gevraagd.

¹³Volgens $C_6H_5MgBr + C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5-C_6H_5 + MgBr_2$ en $CH_3MgI + CH_3I \rightarrow CH_3CH_3 + MgI_2$.

verwijderen stof' noemden zij voor route 1 aceton, en voor route 2 acetofenon, waarbij zij zich zoals gezegd niet uitspraken over hoeveelheden die de scheidingsmengsels van deze stoffen zouden bevatten. Op grond van verschillen in kookpunt van 2-fenyl-2-propanol en respectievelijk broombenzeen en aceton¹⁴ besloten zij het produkt in route 1 door middel van destillatie te zuiveren. Toen zij nagingen of deze methode ook in de tweede route toegepast zou kunnen worden, kwamen zij tot de konklusie dat dit niet het geval was, omdat de kookpunten van 2-fenyl-2-propanol en acetofenon bij 760 Torr nagenoeg gelijk zijn¹⁵. Als gevolg van een leesfout constateerden ze dat de kookpunten van deze twee stoffen bij verlaagde druk niet gelijk zijn¹⁶, en besloten op grond daarvan voor route 2 *vakuumdestillatie* als scheidingsmethode te kiezen. Zij gingen er vanuit dat het kookpuntsverschil bij verlaagde druk voldoende groot zou zijn om met behulp van deze techniek het mengsel effectief te scheiden. Eén van de studenten merkte in dat verband op: "nou gewoon een ordinaire destilleeropstelling, geen vigreux, want dan krijg je veel te veel verlies".

Omdat de studenten geen poging hadden ondernomen om de samenstelling van het scheidingsmengsel in (semi)kwantitatieve zin te definiëren, hadden zij niet onderkend dat acetofenon in ondermaat werd gehanteerd, en dat de relatieve hoeveelheid van deze stof in het scheidingsmengsel waarschijnlijk uiterst klein zou zijn. Hadden zij dit wel onderkend, dan zouden zij waarschijnlijk niet hebben gekozen voor vakuumdestillatie, maar evenals voor de eerste route, voor destillatie bij normale druk. *Doordat het ontwerp van de opwerkingsprocedure niet werd betrokken op een getaxeerde samenstelling van het scheidingsmengsel (welke taxatie gebaseerd kon worden op de in het vormingsvoorschrift gehanteerde hoeveelheden uitgangsstoffen) was een 'korrekt' beargumenteerde keuze van een scheidingstechniek niet mogelijk*¹⁷.

Tijdens de voorbespreking werd de opwerking wel op de vorming betrokken:

Protokol 3.1

F en G zijn de studenten uit koppel 3; OA is de organische assistent.

- 1 G bij mij is het zo, de kookpunten van acetofenon en van het eindprodukt liggen superdicht bij elkaar dus ik kan niet bij kamertemperatuur destilleren ik kan niet bij kamertemperatuur destilleren want dan zou nog ongereageerd acetofenon dus meekomen
- 2 OA en als je bij een lagere temperatuur destilleert niet?

¹⁴De kookpunten van 2-fenyl-2-propanol, broombenzeen en aceton zijn resp. 202.0, 156.0 en 56.2 °C bij 760 Torr (bron: 'Handbook')

¹⁵Het kookpunt van acetofenon is 202.6 °C bij 760 Torr (bron: 'Handbook').

¹⁶Het 'Handbook' geeft als kookpunt voor acetofenon 79 °C bij 10 Torr en voor 2-fenyl-2-propanol 93 °C bij 13 Torr. De studenten hanteerden als kookpunt voor acetofenon 79 °C bij 16 Torr.

¹⁷Ik beschouw de keuze om de destillatie bij verlaagde druk uit te voeren als niet 'korrekt' beargumenteerd, omdat deze om een verkeerde reden werd genomen. Feitelijk was de keuze op zich echter wel korrekt: de destillatie moet bij verlaagde druk worden uitgevoerd omdat bij destillatie bij atmosferische druk de kans bestaat dat 2-fenyl-2-propanol vanwege zijn relatief hoge kookpunt (202 °C) ontleedt.

- 3 G bij lage druk, eh nou bij lage temperatuur destilleer?
 4 F dan zitten er wel grotere verschillen tussen
 5 OA ja, maar deze is bij 16 en deze bij 13 hè?
 6 G ja, millimeter kwik is dat, ja oké, maar als deze (bedoelt acetofenon, HE) bij 13 millimeter kwik is, is het kookpunt nog lager
 7 OA ja
 8 G ja, dus is de afstand nog verder van elkaar ja dus als ik vakuumdestilleer, dan moet dit goed te scheiden zijn of redelijk te scheiden
 9 OA nou, dat is met vakuumdestillatie niet te scheiden
 10 G nee? dus 15 graden is dit verschil
 11 OA veel te weinig
 12 G ja, daar heb ik dus geen ervaring mee we destilleren dus niet, ja ik dacht eh
 13 OA jullie destilleren dus wel, maar waar zorg je voor, dat je geen acetofenon meer over hebt
 14 G ja
 15 F dan zou je dus een soort neerslagreactie moeten gaan uitvoeren of zo, waarbij dat verdwijnt
 16 G nou als je gewoon een overmaat van deze zoi erbij, hierbij gooit dan
 17 OA ja, precies nou staat hier dus een overmaat van 20 %

OA wijst het voorstel om 2-fenyl-2-propanol en acetofenon met behulp van vakuumdestillatie te scheiden af (9). G geeft te kennen dat hij door gebrek aan "ervaring" niet wist dat 15 graden een te gering kookpuntsverschil is om twee stoffen effectief te kunnen scheiden (12). OA geeft vervolgens de aanwijzing dat wel gedestilleerd kan worden indien er voor wordt gezorgd dat "je geen acetofenon meer over hebt" (13). G merkt dan op dat dat bereikt kan worden door er een "overmaat van deze zoi" bij te gooien (17). Ik neem aan dat hij met "deze zoi" magnesium en methyljodide bedoelt. Ik heb de indruk dat hij *zelf* op dit idee komt, met andere woorden, dat hij zich op dat moment niet realiseert dat in het voorschrift inderdaad een overmaat van deze stoffen wordt voorgeschreven. G geeft met zijn uitspraak mogelijk blijk van een zeker inzicht in synthesesplanningstheorie. Dit kwam echter pas tot uiting nadat de assistent had gesteld dat acetofenon en 2-fenyl-2-propanol niet door middel van destillatie van elkaar gescheiden zouden kunnen worden.

Koppel 2 en 3 kwamen niet toe aan het inrichten van de door hen geselecteerde scheidingstechnieken. Ook koppel 1 kwam hier niet aan toe, ondanks het feit dat de studenten uit dit koppel de samenstelling van het scheidingsmengsel wel in kwantitatieve zin kenden. Zij hadden de opdracht om uit scheidingsmengsels¹⁸ die, zoals zij onderkenden, equimolaire hoeveelheden POCl_3 en SOCl_2 bevatten, SOCl_2 te isoleren in route 1, en POCl_3 in route 2. Op grond van verschillen in kookpunt van beide stoffen¹⁹ besloten zij dit te bewerkstelligen door middel van destillatie. Hoewel zij wisten dat in beide routes het gewenste produkt van een equimolaire hoeveelheid 'verontreiniging' ontdaan zou moeten worden, deden zij geen uitspraken over een benodigd scheidend vermogen van de te gebruiken opzet, over het aantal frakties (en de temperatuurbereiken daarvan) die opgevangen dienden te worden en over het aantal malen dat de destillatie herhaald zou moeten worden. Ook deden zij geen poging om na te gaan of het hier eventueel een azeotropisch mengsel zou kunnen betreffen. De studenten wilden overigens

¹⁸Deze mengsels moesten volgens de vormingsvoorschriften voor beide routes bereid worden door in een reaktor, waarin zich PCl_5 bevond, SO_2 te leiden "bis zur völligen Verflüssigung". De reactievergelijking luidt: $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$.

¹⁹Het kookpunt van SOCl_2 is 75 °C, dat van POCl_3 105.3 °C (bron: 'Handbook').

POCl_3 (de stof met het hoogste kookpunt) als residu verzamelen; zij gingen ervan uit dat dit produkt zuiver zou zijn.

Analyse van de observaties

Uit de observaties die plaatsvonden tijdens de tweede ronde bleek dat de drie koppels zich beperkten tot een *selectie* van scheidingstechnieken, en niet toe kwamen aan het *inrichten* ervan. Het is mogelijk dat de kwalitatieve formulering van opdracht 6 van de A-opdrachten hier mede een oorzaak voor is ("Welke scheidingsmethoden (...)"). Deze selectie baseerden zij op fysische gegevens voor de *zuivere stoffen*; zij ondernamen geen poging om kwantitatieve gegevens te verkrijgen die van toepassing zouden zijn op *mengsels* van die stoffen (bijvoorbeeld T-x diagrammen, of gegevens met betrekking tot azeotropie). Een mogelijke oorzaak hiervoor kan mijns inziens worden gevonden in de formulering van opdracht 2 uit de A-opdrachten: "Zoek van alle *stoffen* de fysische (...) eigenschappen op". Een reden voor het feit dat studenten niet nagingen of de gegeven vormingsprocedures aanleiding zouden kunnen geven tot de vorming van ongewenste produkten kan zijn dat in de A-opdrachten niet expliciet gevraagd wordt deze mogelijkheid te onderzoeken.

De studenten uit koppel 2 en 3 bleken ten behoeve van een selectie van scheidingstechnieken de samenstelling van de scheidingsmengsels alleen in kwalitatieve zin te definiëren. Zij ondernamen geen pogingen om aan de hand van de gegeven vormingsvoorschriften vast te stellen welke relatieve hoeveelheden van de door hen benoemde stoffen deze zouden bevatten. Gevolg was dat zij zich bij het ontwerpen van opwerkingsprocedures richtten op de verwijdering van *alle* uitgangsstoffen die in deze vormingsvoorschriften werden genoemd, ook van diegene die bij de vormingsreactie in ondermaat werden gehanteerd. Aan de hand van een voorbeeld heb ik laten zien dat dit kan leiden tot de selectie van een scheidingstechniek, waar waarschijnlijk niet voor gekozen zou zijn indien de samenstelling van het mengsel wèl in (semi)kwantitatieve zin was gedefiniëerd.

In §2.3 ben ik tot de uitspraak gekomen dat voor het *inrichten* van scheidingstechnieken kennis van de samenstelling van scheidingsmengsels in (semi)kwantitatieve zin vereist is. Ik kom nu naar aanleiding van de observaties tot een verdergaande uitspraak: *ook voor een verantwoorde selectie daarvan is in het algemeen deze kennis noodzakelijk.*

Een voorlopige konklusie kan zijn dat onderwijs, dat er op gericht is dat studenten leren om scheidingstechnieken te selekteren en in te richten, er tevens op gericht moet zijn dat zij leren om:

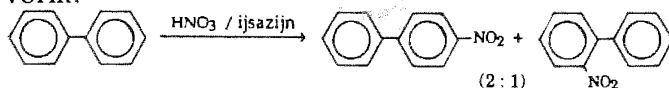
- de uitgebreidheid van reactiespektra te onderzoeken;
- op basis van gehanteerde hoeveelheden uitgangsstoffen na te gaan welke samenstellingen scheidingsmengsels in (semi)kwantitatieve zin zullen hebben;

- gegevens te verwerven die betrekking hebben op de fysische eigenschappen van mengsels van stoffen.

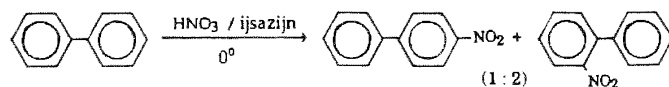
3.5 Argumentaties bij het ontwerpen van volledige synthesprocedures

Observaties bij organische synthese-experimenten

Zowel koppel 1 als koppel 2 moest in de derde ronde een ontwerp maken voor de bereiding en zuivering van 4-nitrobifenyl uit bifenyl, ijsazijn en salpeterzuur. De vanuit het onderwijs verstrekte 'vormingsreactie' had de volgende vorm:



Aan de studenten was daarnaast een voorschrift²⁰ verstrekt voor de synthese van 2-nitrobifenyl uit dezelfde uitgangsstoffen. Ook bij dit voorschrift was een 'vormingsreactie' gegeven:



Uit deze vormingsreacties blijkt dat in beide routes een mengsel van 2-nitrobifenyl en 4-nitrobifenyl (verder aan te duiden als 2-NBF en 4-NBF) wordt gevormd. In het voorschrift voor route 1 wordt beschreven hoe 2-NBF vervolgens gezuiverd wordt. De studenten hadden voor de tweede route de opdracht om zuiver 4-NBF te verkrijgen.

Opvallend was dat beide koppels, in tegenstelling tot in de tweede ronde, nu wél spontaan nagingen of eventueel nevenprodukten gevormd zouden kunnen worden. Als mogelijke nevenprodukten noemden zij 3-NBF en isomeren van dinitrobifenyl (DNBF). Om te kunnen vaststellen in welke mate 3-NBF zou worden gevormd, tekenden zij alle mogelijke resonantiestructuren van de overgangskomplexen van respectievelijk 2-, 3- en 4-NBF. Op grond van het feit dat voor 3-NBF minder structuren getekend konden worden dan voor 2- en 4-NBF (respectievelijk 3, 6 en 6 structuren) konkludeerden zij dat deze stof waarschijnlijk nauwelijks gevormd zou worden.

Om te kunnen vaststellen of de vorming van disubstituenten waarschijnlijk was, raadpleegden de studenten een organisch leerboek²¹, waarbij zij als zoekingang 'elektrofiële aromatische substitutie' gebruikten. Op basis van de daarin beschreven vuistregels met betrekking tot aktiverende en richtende

²⁰Zie bijlage A.

²¹Ternay (1976).

effekten van substituenten²² (in casu de fenyl- en nitrogroep) konkludeerden zij dat de vorming van 2,2-DNBF en 2,4-DNBF mogelijk was.

Vervolgens richtten de koppels de aandacht op de vraag welke condities voor route 2 gekozen moesten worden zodat daar een grotere hoeveelheid 4-NBF dan 2-NBF zou worden gevormd.

Koppel 2 zag snel in dat substitutie op de 2-positie waarschijnlijk bemoeilijkt zou zijn ten gevolge van sterische hindering door de fenylgroep op de 1-positie. De studenten spraken tevens het vermoeden uit dat er waarschijnlijk een relatie zou bestaan tussen de te verkrijgen 2-NBF/4-NBF verhouding en de temperatuur, maar waren vervolgens niet in staat om zelfstandig een verband te leggen tussen 'de mate van sterische hindering' en de temperatuur. Zij besloten hun assistent te raadplegen:

Protokol 3.2

D en E zijn de studenten uit koppel 2; OA is de organische assistent

- 1 OA komt u maar met uw vraag
- 2 E ja, wat moet je nou doen om die verhouding andersom te draaien
- 3 OA ja, dat is dus reaktiekondities veranderen en dat was druk, temperatuur, snelheid van toevoegen, stoichiometrie
- 4 D onder normale omstandigheden ja ortho is helemaal niet voordelig, dat is veel te veel sterische hindering
- 5 OA ja precies, gaat de goede kant op
- 6 D ja, zover waren we allang
- 7 OA ja, maar wat heeft sterische hindering nou te maken met reaktiekondities, dus stoichiometrie, druk, temperatuur, eh snelheid van toevoegen
- 8 D sterische hindering is sterische hindering, dat ding blijft er aan zitten
- 9 E je kunt wel de temperatuur omhoog doen maar dat ding blijft er nog aanzitten
- 10 D hetgeen waar ik gewoon niet bij kan is waarom je bij 0 graden en onder die condities juist veel ortho zou krijgen, want je blijft die sterische hindering hebben
- 11 E ja
- 12 OA wie zegt dat je bij 0 graden veel ortho krijgt
- 13 D dan heb je die verhouding 1 staat tot 2 ... en para is altijd veel voordeliger
- 14 E aan de andere kant heb je natuurlijk dat er ortho gevormd wordt, want je hebt 2 ortho-plaatsen en 1 para
- 15 OA dat is die verhouding 1 staat tot 2 dus waarschijnlijk is er in dat eerste mechanisme, bij 0 graden
- 16 E geen sprake van sterische hindering
- 17 OA ja nauwelijks ik denk wel iets hoor, maar 't zal niet veel zijn, en wanneer is er meer sprake van sterische hindering wat is sterische hindering eigenlijk?
- 18 E dat dat ding in de weg zit
- 19 OA ja precies je moet je voorstellen in een oplossing vibreren al die molekulen als een gek en er wordt ontzettend veel gedraaid om al die bindingen
- 20 D en als je nou bij 0 graden werkt
- 21 E dan heb je nauwelijks vibratie
- 22 D dan heb je weinig vibratie

²²Volgens Ternay (1976) is een fenylgroep een aktiverende ortho-, pararichter en een nitrogroep een deaktiverende metarichter m.b.t. elektrofile aromatische substitutie. De regel luidt dat, wanneer een aromatisch molekuul zowel een aktiverende als een deaktiverende groep bevat, de aktiverende groep het richtende effect controleert. Op grond van deze regel kan afgeleid worden dat met name de vorming van 2,4-DNBF en 2,2-DNBF mogelijk is.

- 23 OA dus nou moet je gaan nadenken, wat is het effect van je reaktiekondities op je sterische hindering
- 24 D ja, dat zal wel ja, bij 0 graden heb je natuurlijk minder
- 25 E die fenylgroep die zit eraan en blijft eraan zitten, het hoogste wat ie kan doen is draaien om zijn as maar ja, of ie nou zo zit of zo zit ten opzichte van die andere
- 26 OA dat zou weinig uitmaken denk je
- 27 D dat maakt wel uit natuurlijk
- 28 E inderdaad
- 29 D bij 0 graden beweegt ie natuurlijk niet veel dus dan kan je inderdaad aanval op die orthoplaatsen hebben ... dus moeten we gaan verwarmen, ja zover waren we ook wel, alleen het waarom
- 30 OA je wist wel dat je omhoog moest, je kan je bijvoorbeeld ook voorstellen dat je naar -70 moest of zo
- 31 D nee, want dan krijg je nog meer ortho
- 32 OA ja, misschien wel
- 33 D tenminste die kans is er
- 34 OA jullie waren er wel achter?.....
- 35 D ja, 't ging meer om het waarom
- 36 E nou, dan hebben we het hè?

De studenten willen van hun assistent horen wat ze moeten doen om in route 2 de gevraagde produktverhouding te verkrijgen (2). De assistent wil dit blijkbaar niet weggeven: hij beantwoordt de vraag in zeer algemene termen (3). D geeft dan zelf aan dat ze een relatie zien tussen de te verkrijgen produktverhouding en het effect 'sterische hindering' (4). OA bevestigt dit, en vraagt vervolgens wat dit effect te maken heeft met "reaktiekondities" (5, 7). D en E kunnen op dat moment een dergelijk relatie niet leggen: "sterische hindering is sterische hindering" (8), en: "je kunt wel de temperatuur omhoog doen maar dat ding blijft er nog aanzitten" (9). Zij begrijpen daarom ook niet dat het effect bij 0 graden kennelijk geen rol speelt (10, 13). De vraag die OA in 17 stelt ("wat is sterische hindering eigenlijk?") geeft het gesprek een nieuwe wending: voor de studenten is dat "dat dat ding in de weg zit" (18). Hoewel OA dit bevestigt ("ja, precies") blijkt uit zijn woorden dat hij een ruimer begrip van sterische hindering heeft dan de studenten: niet het simpele feit dat het molekuul 'er zit' veroorzaakt dit effect, maar het 'feit' dat de molekulen "draaien" en "vibreren" (19). D en E kunnen nu een relatie leggen tussen temperatuur en 'mate van vibratie' (21, 22); D lijkt vervolgens ook te begrijpen dat er een relatie is tussen temperatuur en 'mate van sterische hindering' (27, 29). Het blijkt dat hij al aanvoelde dat in route 2 de temperatuur hoger gekozen zou moeten worden dan in route 1; hij geeft aan dat hij nu begrijpt waarom.

De studenten uit koppel 1 wilden in eerste instantie een relatie tussen de produktverhouding en de temperatuur beschrijven door middel van een $\Delta G^0(T)$ -T-diagram (een Ellinghamdiagram). Zij redeneerden dat als ze $\Delta G^0(T)$ voor beide vormingsreacties²³ tegen de temperatuur zouden uitzetten, ze zouden kunnen bepalen bij welke temperatuur de gevraagde produktverhouding (4-NBF/2-NBF = 2:1) zou worden verkregen. Deze poging strandde omdat de "enthalpieën" en "entropieën", die zij zochten voor de uitgangsstoffen en produkten teneinde $\Delta G^0(T)$ -waarden voor beide reacties te kunnen berekenen, niet in het 'Handbook' werden gegeven. De studenten leken niet te onderkennen dat een berekening, waarbij alleen gebruik wordt gemaakt van thermodynamische grootheden voor zuivere stoffen, in dit geval waarschijnlijk weinig betekenis zou hebben. Het betreft hier namelijk een synthese waarbij althans een deel van de stoffen onderling mengbaar is.

²³D.w.z. de reacties waarbij 2-NBF resp. 4-NBF zouden ontstaan.

De studenten kozen vervolgens een andere benadering. Evenals koppel 2 vermoedden ze dat het effect 'sterische hindering' een rol zou kunnen spelen. Opvallend was dat zij, op het moment dat zij in een organisch leerboek hadden gevonden dat in het algemeen para-substitutie minder sterisch gehinderd is dan ortho-substitutie, konkludeerden dat in route 2 een *lagere* temperatuur dan in route 1 (0 °C) moest worden aangelegd. Uit hun uitspraken kan niet worden opgemaakt welke argumentatie aan deze konklusie ten grondslag lag. Wel bleek dat zij zelf twijfelden aan de juistheid van deze konklusie:

Protokol 3.3

Ik (HE) ben langsgelopen om te vragen "hoe het gaat". B en C zijn de studenten uit koppel 1

- 1 B heb jij thermodynamische gegevens van deze stoffen? enthalpieën en entropieën?
 - 2 HE dat soort stoffen? ... organisch? ... volgens mij valt dat tegen hoor
 - 3 B ja ze staan niet in het handboek, maar misschien weet je ze toevallig
 - 4 HE ja er zijn wel thermodynamische handboeken ... dus niet het gewone handboek, maar of daar organische stoffen in het algemeen in staan volgens mij wordt je daar niet veel wijzer van
 - 5 C we zitten ons eigenlijk af te vragen, het gaat om de stabiliteit dit moet bij 0 graden celsius verlopen en deze, het ligt er net aan of je nou hoger moet gaan zitten in temperatuur of lager, en als we redeneren komen we uit op lager, maar we zeggen dat kan haast niet, want dan zit je bij min zoveel te werken, en dan moet je op een gegeven moment nog af gaan koelen dan loopt de reactie haast niet daarom wilden we wat gegevens hebben over de stabiliteit, wat het kinetisch en thermodynamisch produkt zou zijn
 - 6 HE ja en dat is niet op een andere manier af te leiden? ... bij organisch heb je meestal van die vuistregels ... dit produkt is stabielier omdat ...
 - 7 C ja, nou het paraproduct zou stabielier zijn ... dus neem ik aan dat dat het thermodynamisch produkt is, en dat je dus vanwege kinetische factoren bij 0 graden celsius namelijk
 - 8 HE ja, maar als para stabielier is, dan pleit dat toch juist voor een hogere temperatuur?... als het kinetisch geremd is dat de paravorm ontstaat ...
 - 9 C ja ...
 - 10 HE dan zou je zeggen dan moet je bij een hogere temperatuur gaan zitten, dan zijn er minder kinetische belemmeringen voor het meest stabiele produkt om te vormen
 - 11 C ja dat klopt ja, dus in de tweede route moet je een hogere temperatuur aanleggen
- Het blijkt dat B de temperatuur nog steeds met behulp van thermodynamische grootheden wil bepalen (1). Ik werp tegen dat deze gegevens waarschijnlijk niet gevonden kunnen worden en dat ze er volgens mij "niet veel wijzer" van zullen worden (4), zonder hiervoor een argumentatie te geven. C merkt dan op dat ze redeneren dat de temperatuur (in route 2) lager dan 0 °C moet zijn, maar dat dit haast niet kan want "dan loopt de reactie haast niet" (5). Hij vraagt dan wat het thermodynamisch en wat het kinetisch produkt zou zijn (5). Opvallend is dat C vervolgens zelf uitspreekt dat het paraproduct volgens hem stabielier is en dus het thermodynamisch produkt is (7). De discussie is nu op voor mij bekend terrein gekomen: ik ken de vuistregel dat als uit een set uitgangsstoffen een kinetisch en een thermodynamisch gecontroleerd produkt kan worden gevormd, temperatuurverhoging er toe zal leiden dat het aandeel aan thermodynamisch gecontroleerd produkt groter zal worden. Ik merk dan op dat dit, aangezien het paraproduct volgens hen stabielier is, pleit voor een hogere temperatuur (8). Feitelijk heb ik het antwoord hiermee weggegeven.

Op dit moment, 2 jaar nadat het hier weergegeven gesprek is gevoerd, zie ik dat de door de studenten en mij gehanteerde argumentatie op zijn minst dubieus is. Er wordt namelijk vanuit gegaan dat het paraproduct (4-NBF) het thermodynamisch gecontroleerde produkt is. Dit impliceert dat het orthoproduct (2-NBF) het kinetisch gecontroleerde produkt is, hetgeen

betekent dat bij lage temperatuur de vorming van 4-NBF in sterkere mate kinetisch belemmerd is dan de vorming van 2-NBF; dit is waarschijnlijk niet het geval.

Het concept 'sterische hindering' bleek dus door beide koppels niet geoperationaliseerd te kunnen worden voor kwalitatieve temperatuurkeuze; op zich is dit echter niet zo verwonderlijk, aangezien tijdens de kollege's Organische chemie I en II niet wordt behandeld dat er een relatie bestaat tussen 'mate van sterische hindering' en temperatuur.

Nadat de studenten uit beide koppels de zekerheid hadden gekregen dat voor route 2 een hogere temperatuur moest worden gehanteerd dan voor route 1, *specificeerden* ze de temperatuur die zij voor route 2 wilden hanteren. Koppel 1 koos voor een temperatuur van 60 °C; deze studenten redeneerden dat een hogere waarde niet wenselijk was omdat "je dan ontledingsverschijnselen krijgt van je produkt". Zij spraken niet uit waarom zij verwachtten dat dit juist boven die temperatuur het geval zou zijn. De studenten uit koppel 2 overwogen in eerste instantie om de synthese van route 2 bij de kooktemperatuur van het mengsel uit te voeren. Zij kwamen hier van terug, omdat ze vreesden dat bij een dergelijke hoge temperatuur de reactie "uit de klauwen" zou kunnen lopen. Zij kozen er uiteindelijk voor om de synthese bij kamertemperatuur uit te voeren.

De temperatuurkeuzen van beide koppels berustten weliswaar op rationele argumenten, in die zin dat "ontledingsverschijnselen" en "uit de klauwen lopen van reacties" inderdaad effecten zijn die bij 'te hoge' temperatuur kunnen optreden, maar het is niet te verwachten dat deze in het onderhavige geval bij de door hen genoemde temperaturen een rol van betekenis zullen spelen²⁴. Ik ben echter van mening dat de studenten, gezien hun geringe synthese-ervaring, dit niet *konden* weten, en dat een 'korrekte' specificering van de temperatuur niet verwacht kon worden.

Het blijkt dat zowel een kwalitatieve als een kwantitatieve temperatuurkeuze problematisch was. De ontwerpopdracht sloot daarvoor onvoldoende aan bij de kennis en ervaring van de studenten.

Koppel 1 bleek de hoeveelheidsverhouding van salpeterzuur en BF als sturingsparameter voor de 2-NBF/4-NBF verhouding te beschouwen, maar ook voor de verhouding monosubstituenten/disubstituenten. Zij hadden vastgesteld dat in het voorschrift voor route 1 een ruime overmaat²⁵ salpeterzuur ten opzichte van BF werd voorgeschreven. Voor route 2 besloten zij, teneinde de vorming van zowel 2-NBF als van 2,4-DNBF respectievelijk 2,4-DNBF te minimaliseren, een kleinere overmaat te kiezen. De argumentatie die zij met betrekking tot de 2-NBF/4-NBF verhouding gaven vind ik opvallend:

²⁴Volgens het voorschrift uit Houben-Weyl (1971) wordt voor route 2 een bereidingstemperatuur van 85-90 °C gehanteerd.

²⁵Volgens dit voorschrift wordt 2.5 tot 3 mol salpeterzuur aan 0.66 mol BF toegevoegd.

protokol 3.4

- 1 B als je in principe ervan uit gaat dat de kans op een ortho of een parasubstitutie even groot is, dan heb je twee orthoplaatsen, dus als je veel zuur toevoegt heb je meer kans dat de orthoposities ook werkelijk gevuld worden dan ga je er vanuit, in tweede instantie, dat je zegt para is iets voordeliger, iets minder sterische hindering, maar dan moet het niet te snel gaan, want dan krijg je veel te veel nevenprodukten
- 2 C eh, waarom?
- 3 B nou, als je maar heel veel zuur erbij doet, dan zal dat toch als een razende willen gaan reageren, dan krijg je dus amper de kans om dat rustig op deze plek te laten verlopen, en dan krijg je ook bij de orthopositie, die minder gunstig is, meteen een aanval ik denk dat je in jouw geval (bedoelt route 2, HE) gewoon minder zuur moet toevoegen
- 4 C een mol of zo?
- 5 B dan is denk ik een 1 op 1 verhouding voldoende
- 6 C nou ik denk een ietsje overmaat eigenlijk nee, niet eens een ondermaat misschien
- 7 B daar heb je niks aan, want dan hoeft je geen 100 gram bifenyl te nemen, dan wordt het niet omgezet
- 8 C nee, ik denk dat je inderdaad net een overmaat moet hebben, gewoon iets meer zeg maar een mol of zo in plaats van tweederde

Ik interpreteer de argumentatie van B in uitspraak 1 als volgt: hij heeft in een eerder stadium vastgesteld dat de in de 'vormingsreactie' voor route 1 gegeven 2-NBF/4-NBF verhouding (2:1) overeenkomt met het aantal 2-posities ten opzichte van het aantal 4-posities (de studenten duiden dit konsekwent aan als "orthoplaatsen" en "paraplaatsen"), en konkludeert op grond daarvan dat in route 1 "de kans" op een ortho- of een parasubstitutie even groot is. Opvallend is dat hij desondanks argumenteert dat, om de voor route 1 gegeven produktverhouding te verkrijgen, "veel zuur" moet worden toegevoegd. B argumenteert in uitspraak 3 dat bij route 2 "de orthopositie" "minder gunstig is" (zij hebben immers voor deze route een hogere temperatuur gekozen), maar dat het toevoegen van "heel veel zuur" als gevolg zal hebben dat desondanks (te veel) substitutie op de orthopositie zal plaatsvinden. Nadat ze overwogen hebben om een equivalente hoeveelheid respektievelijk een ondermaat salpeterzuur ten opzichte van BF te hanteren, besluiten ze tenslotte een kleine overmaat te hanteren, opdat alle BF omgezet zal worden (7, 8).

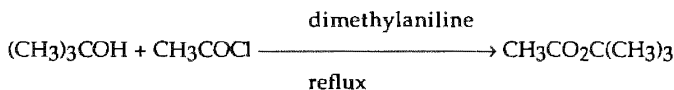
Of de de argumentatie van B korrekt is, is moeilijk te zeggen. Indien voor de vorming van zowel 2-NBF als 4-NBF geen kinetische belemmeringen gelden (anders gezegd: indien evenwicht wordt bereikt) zal de hoeveelheid salpeterzuur ten opzichte van BF wel invloed hebben op de *totale* hoeveelheid 2-NBF en 4-NBF die gevormd wordt, maar nauwelijks op de 2-NBF/4-NBF *verhouding*. Het betreft hier immers twee mogelijke produkten volgens twee simultane reacties (zie §2.2). Is de produktverhouding kinetisch gecontroleerd dan kan de salpeterzuur/BF verhouding wel van invloed zijn op deze produktverhouding, maar in dat geval is deze invloed nauwelijks te voorspellen. De argumentatie dat de salpeterzuur/NBF verhouding van invloed is op de verhouding monosubstituenten/disubstituenten lijkt korrekt, aangenomen dat de produktverhouding thermodynamisch gecontroleerd is: disubstituenten kunnen immers worden beschouwd als het produkt van een successieve reactie (zie §2.2).

Specificering van de hoeveelheid salpeterzuur (1 mol salpeterzuur ten opzichte van 0.66 mol BF) vond plaats met het oog op een volledige omzetting van BF. De studenten gingen er kennelijk vanuit dat de reactie nagenoeg

aflopend zou zijn. Het is twijfelachtig of dit een korrekte veronderstelling is²⁶. Echter, een korrekte specificering kon mijns inziens ook niet verwacht worden. Dit vereist namelijk inzicht in de reaktiviteit van stoffen; hierover kunnen de studenten gezien hun geringe synthese-ervaring nauwelijks beschikken.

De studenten uit koppel 1 en 2 baseerden hun ontwerpvoorstellen voor de opwerkingsprocedure voor route 2 op het voorschrift voor route 1. Daarin wordt vermeld dat 4-NBF door afkoelen van het op te werken mengsel zal uitkristalliseren. Koppel 2 ging er van uit dat dit produkt zuiver zou zijn. Koppel 1 veronderstelde dat het produkt nog verontreinigd zou zijn met "ortho-produkt" en "2,2- respektievelijk 2,4-DNBF". Evenals in de tweede ronde spraken zij zich niet uit over de mate waarin het produkt volgens hen met deze stoffen zou zijn verontreinigd. Wellicht gingen zij er impliciet vanuit dat het gehalte aan verontreinigingen klein zou zijn, aangezien zij - na gekonstateerd te hebben dat 4-NBF, 2-NBF, 2,2-DNBF en 2,4-DNBF alle oplosbaar zijn in ether - besloten om het ruwe produkt door middel van herkristallisatie in ether te zuiveren.

Koppel 3 moest in de vierde ronde synthese-procedures ontwerpen voor de bereiding van t-butylacetaat uit t-butanol, acetylchloride en dimethylaniline (route 1) en van butylacetaat uit 1-butanol en ijsazijn. Het bleek dat zij de procedure voor route 2 niet zelf ontwierpen, maar overnamen uit een in de handbibliotheek aanwezig boek²⁷. De ontwerpactiviteiten waren dus toegespitst op route 1. De enige informatie die voor deze route vanuit het onderwys was verstrekt was een 'vormingsreactie':



De studenten stelden op basis van deze informatie een reactievergelijking op waaruit bleek dat zij onderkenden dat naast het genoemde produkt HCl zou ontstaan. Zij argumenteerden dat dit bij refluxen uit het reaktiemengsel "zou verdwijnen". Zij kwamen vervolgens voor het probleem te staan wat de functie van dimethylaniline was, en welke hoeveelheid van deze stof moest worden gebruikt. Aan het slot van een lange discussie spraken zij het vermoeden uit dat het waarschijnlijk als "katalysator" werd gebruikt: het zou "het proton" (afkomstig van t-butanol) opnemen, maar dit vervolgens weer afstaan

²⁶Waarschijnlijk is dit geen korrekte veronderstelling; in het voorschrift voor route 2 in Houben-Weyl (1971) wordt dezelfde hoeveelheid salpeterzuur t.o.v. BF gehanteerd als voor route 1.

²⁷Vogel (1956).

aan het chloride-ion. Zij besloten dimethylaniline "in een katalytische hoeveelheid" te gebruiken²⁸.

Deze argumentatie is niet korrekt: dimethylaniline wordt in dergelijke syntheses gebruikt om HCl te binden, waarbij dimethylanilinehydrochloride ontstaat²⁹. Door van de stof een *stoichiometrische* hoeveelheid ten opzichte van de alkohol te gebruiken wordt voorkomen dat HCl in het reaktiemengsel 'vrijkomt'; 'vrij' HCl kan namelijk aanleiding geven tot de vorming van t-butylchloride uit t-butanol.

Gezien de complexiteit van het reaktiespektrum (alkohol kan met HCl reageren; dimethylaniline is een base, en kan dus HCl 'wegvangen') is het op zich niet verwonderlijk dat de studenten niet in staat waren om een korrekte functie toe te kennen aan dimethylaniline, en dus tevens niet in staat waren tot een korrekte hoeveelhedskeuze. *Ook hier kan de konklusie zijn dat de ontwerpopdracht onvoldoende aansloot bij de kennis en ervaring van de studenten.*

Om tot een voorstel voor een opwerkingsprocedure te komen gingen de studenten voor elk van de in de 'vormingsreactie' genoemde stoffen (acetylchloride, dimethylaniline en t-butanol) apart na welke scheidingstechniek in aanmerking kwam om deze van het produkt t-butylacetaat te scheiden. Ze overwogen om acetylchloride te verwijderen door het op te werken mengsel te hydrolyseren met water, en dimethylaniline door middel van destillatie. De studenten taxeerden dat het verschil in kookpunt van het produkt en t-butanol (respektievelijk 97 °C en 82 °C) echter te gering zou zijn om ook deze stoffen effectief door middel van destillatie te scheiden, en konkludeerden dat t-butanol in *ondermaat* ten opzichte van acetylchloride moest worden gebruikt. *Zij namen dus met betrekking tot de vormingsprocedure een beslissing die erop gericht was een effectieve zuivering van het produkt mogelijk te maken. Dit doet vermoeden dat er dus een zekere ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie was bereikt.* Tot deze ontwikkeling is wellicht in de tweede ronde een aanzet gegeven: de studenten maakten daar tijdens de voorbespreking kennis met de maatregel, om van een uitgangsstof die niet of nauwelijks van het produkt gescheiden kan worden, een *ondermaat* te gebruiken (protokol 3.1).

Analyse van de observaties

Koppel 1 en 2 bleken in staat te zijn om op basis van structuurkenmerken van molekulen tot een uitbreiding van het reaktiespektrum te komen. Zij herkenden daarnaast dat de fenylgroep in BF substitutie op de 2-positie zou bemoeilijken ten gevolge van 'sterische hindering', en dat dit effect van invloed zou zijn op de te verkrijgen 2-NBF/4-NBF verhouding. Zij waren

²⁸Het idee, dat dimethylaniline als katalysator zou fungeren, kan in de hand zijn gewerkt doordat deze stof in de 'vormingsreactie' 'boven' de reaktiepijl is genoteerd.

²⁹In Engelstalige, organische leerboeken wordt dimethylaniline in dit verband als een 'acid scavenger' benoemd.

echter niet in staat om *zelfstandig* een relatie te leggen tussen temperatuur en deze produktverhouding; in beide gevallen waren hiervoor aanwijzingen van een assistent nodig. Het betreft hier echter een probleemstelling waarvan achteraf gezegd moet worden dat de studenten hierop nauwelijks voorbereid konden zijn: op kollege's 'Organische chemie' wordt immers niet behandeld op welke wijze de invloed van temperatuur op de selektiviteit van reacties voorspeld kan worden. *Ik betwijfel dan ook of temperatuurkeuze in het kader van het ontwerpen van organische syntheses van studenten in deze kurrikulumkontekst gevraagd kan worden.*

Hoewel ook het argumenteren over en het kiezen van relatieve hoeveelheden uitgangsstoffen niet altijd zonder problemen verliep, zijn hier lichtpunten aan te wijzen. Koppel 1 herkende dat de te kiezen verhouding salpeterzuur/BF van invloed kon zijn op de te verkrijgen verhouding NBF-isomeren/DNBF-isomeren. Aangezien de vorming van DNBF-isomeren als gevolg van een successieve reactie plaatsvindt, is het waarschijnlijk dat deze argumentatie korrekt is. Ik kan niet beoordelen of hun argumentatie, dat de verhouding van de hoeveelheden uitgangsstoffen eveneens van invloed zou zijn op de te verkrijgen 2-NBF/4-NBF verhouding, ook korrekt is. Volgens mij ontbreken de theoretische middelen om een eventuele relatie tussen 'hoeveelheid' en 'selektiviteit' bij simultane reacties te kunnen beschrijven.

Dat koppel 3 niet in staat was om voor dimethylaniline een juiste hoeveelhedskeuze te maken, schrijf ik toe aan het feit dat het bij dit synthese-experiment behorende reactiespektrum te complex is (bovendien is er sprake van een in de 'vormingsreactie' gehanteerde notatiewijze die de studenten op een 'dwaalspoor' heeft kunnen zetten).

Een belangrijk 'lichtpunt' is dat dit koppel in deze ronde bij de keuze van de hoeveelheid t-butanol ten opzichte van die van acetylchloride blijk gaf van een zekere ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie. Ik veronderstel dat het feit, dat deze studenten in de tweede ronde al kennis hadden gemaakt met een synthese-experiment waarbij hoeveelhedskeuze voor de vorming gericht was op het verkrijgen van een 'opwerkbaar' scheidingsmengsel, hier aan bijgedragen heeft. Dat bij de andere twee koppels een dergelijke ontwikkeling niet kon worden aangewezen wordt dan verklaarbaar. Noch in de tweede ronde, noch in de derde ronde hadden zij te maken gehad met de mogelijkheid dat scheidingsmengsels stoffen konden bevatten die niet door opwerken van het produkt gescheiden konden worden. *Ik konkludeer dat een beoogde ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie alleen kan plaatsvinden aan de hand van zorgvuldig geselecteerde synthese-experimenten: experimenten waarbij keuzes in één synthesestap ongewenste konsekwenties kunnen hebben in volgende synthesestappen.*

Samenvattend kom ik tot de volgende konklusies: theoretisch onderbouwde temperatuurkeuze ligt bij organische syntheses nauwelijks binnen het bereik

van studenten. Ik baseer me hiervoor op de in hoofdstuk 2 gegeven analyse van de chemie en van het kurrikulum en op de hier beschreven observaties. Kwalitatieve³⁰ hoeveelheidskeuze, gericht op het sturen van successieve reacties en/of vanuit een inzicht in syntheseplanningstheorie kan wél binnen het bereik van studenten liggen. Hiertoe zullen synthese-experimenten moeten worden geselecteerd waarvoor een dergelijk reactiespektrum geldt en/of waarbij keuzen in één syntheseschap ongewenste konsekwenties kunnen hebben in een volgende syntheseschap.

Observaties bij anorganische synthese-experimenten

De studenten uit koppel 1 moesten in de vierde ronde procedures ontwerpen voor de synthese van ijzer(II)bromide uit ijzer en waterstofbromide (route 1) respectievelijk uit ijzer en broom (route 2); de studenten uit koppel 2 voor de synthese van chroom(III)chloride uit chroom(III)oxide en tetrachloormethaan (route 1) respectievelijk uit chroom(III)oxide, koolstof en chloor (route 2). De studenten uit koppel 3 moesten in de derde ronde een procedure ontwerpen voor de synthese van aluminiumbromide; zij hadden de beschikking over een voorschrift voor de synthese van aluminiumchloride.

De enige schriftelijke informatie die aan de studenten bij de door hen te ontwerpen procedure was verstrekt waren 'vormingsreacties'. Ik verwijs hiervoor, evenals voor het voorschrift voor de synthese van aluminiumchloride, naar bijlage A.

• Aanvullende onderwijsopdrachten

De studenten hadden, voordat ze aan de A-opdrachten begonnen, van mij³¹ aanvullende opdrachten gekregen. Ik vertelde de drie koppels dat het de bedoeling was om met behulp van in thermodynamische handboeken getabelleerde $\Delta G^0(T)$ -waarden te bepalen welke temperatuur- en atmosferische omstandigheden moesten worden gehanteerd zodat een aantal - door mij met name genoemde - ongewenste reacties niet zouden kunnen verlopen.

Koppel 1 droeg ik op om na te gaan of bij de synthese van ijzer(II)bromide volgens beide routes ijzer(III)bromide kon worden gevormd en om, als dit het geval was, te bepalen welke temperatuur moest worden gekozen om dit te voorkomen. Bovendien moesten zij nagaan of ijzer(II)bromide stabiel is in aanwezigheid van waterdamp en/of zuurstof. Koppel 2 vertelde ik dat bij de bereiding van chroom(III)chloride afhankelijk van de temperatuur koolstofdioxide, koolstofmonoxide en/of fosgeen kon worden gevormd. Met het argument dat de vorming van de twee laatstgenoemde gasen vanwege hun toxische eigenschappen ongewenst was, gaf ik de studenten de opdracht die temperatuur te berekenen waarbij alleen koolstofdioxide zou worden

³⁰Keuze van gespecificeerde hoeveelheden kan mijns inziens niet op basis van theorie worden gemaakt.

³¹Zoals gezegd assisteerde ik bij de anorganische experimenten.

gevormd. Ook dienden zij na te gaan of hun produkt (chroom(III)chloride) stabiel is in aanwezigheid van waterdamp en/of zuurstof. Koppel 3 droeg ik op om de $\Delta G^0(T)$ voor de hoofdreacties bij een aantal verschillende temperaturen te berekenen, en om na te gaan of aluminiumchloride respectievelijk aluminiumbromide stabiel is in aanwezigheid van waterdamp en/of zuurstof.

Aan alle koppels deelde ik mee dat de voor de reacties bij verschillende temperaturen berekende $\Delta G^0(T)$ -waarden overzichtelijk konden worden uitgezet in een zogenoemd 'Ellinghamdiagram'.

Ik gaf deze opdrachten omdat ik tijdens mijn assisteerperiodes op het reguliere Maken II ervaren had dat studenten bij deze syntheses³² niet zelf de mogelijkheid van ongewenste reacties onderkennen en (om die reden) niet *spontaan* een argumentatie geven op basis van thermodynamische grootheden en verbanden. Ik taxeerde dat dit ook voor de door mij geobserveerde studenten zou gelden, en dat ik daardoor de onderzoeksvraag, in hoeverre studenten in staat zijn om beslissingen te nemen op basis van fysisch-chemische theorie, niet zou kunnen beantwoorden.

- Konstruktie van de diagrammen.

De studenten uit koppel 1 gingen als volgt te werk bij de konstruktie: zij berekenden voor twee verschillende temperaturen (298 en 500 K) $\Delta G^0(T)$ -waarden voor de onder "aanvullende onderwijsopdrachten" genoemde reacties, zetten deze punten uit in een $\Delta G^0(T)$ -T diagram, en trokken daar vervolgens voor iedere reactie een rechte lijn doorheen. Ten gevolge van een fout in de berekening voor de ΔG^0 -waarde bij 500 K voor de reactie $\text{Fe} + 3\text{HBr} \rightarrow \text{FeBr}_3 + 3/2\text{H}_2$ bezat de curve voor deze reactie een negatieve richtingscoëfficiënt waar dit een positieve richtingscoëfficiënt had moeten zijn. Het feit dat bij deze reactie, evenals bij alle andere reacties in hun diagram het aantal molen gas vóór reactie groter is dan erna (hetgeen wijst op een negatieve ΔS , en dus een positieve richtingscoëfficiënt: zie §2.2), en dat alle andere curves wél positieve richtingscoëfficiënten bezaten, was voor de studenten geen aanleiding om aan de juistheid van deze berekening te twijfelen. Dit doet vermoeden dat zij de konstruktie van het diagram als een rekenprobleem benaderden, en niet vanuit een chemische verwachting ten aanzien van de resultaten te werk gingen.

De studenten uit koppel 2 bleken alleen voor route 1 (uitgangsstoffen: chroom(III)oxide en tetrachloormethaan) een diagram te hebben gekonstrueerd. De reden dat zij dit niet voor route 2 (uitgangsstoffen: chroom(III)oxide, koolstof en chloor) hadden gedaan was dat koolstof (C) in de 'vormingsreactie' niet vóór, maar *boven* de reactiepijl was geplaatst. De studenten hadden daaruit gekonkludeerd dat koolstof als *katalysator* zou fungeren en

³²Voorafgaand aan het in dit hoofdstuk beschreven onderzoek had ik tweemaal op het reguliere Maken II geassisteerd. Alle genoemde synthese-experimenten zijn ook op dit praktikum geprogrammeerd. Studenten krijgen daar echter niet de opdracht om zelf procedures te ontwerpen, maar om in voorschriften gehanteerde kondities te 'verklaren'.

niet zou kunnen reageren: zij veronderstelden dat de reactie $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 3\text{O}_2$ zou verlopen. Uit het volgende protokolfragment blijkt dat één van de studenten in verwarring raakte toen hij hiervan de konsekwenties overzag:

Protokol 3.5

D en E zijn de studenten uit koppel 2.

- 1 D ja, ik vind het zo raar dat bij die tweede reactie helemaal geen nevenreacties optreden, want dan zou je niet eens weten bij welke temperatuur je moet zitten, want juist als je nevenprodukten hebt dan kan je zo'n Ellinghamdiagram tekenen en dan kan je zien bij welke temperatuur je ongeveer moet gaan zitten kan me niet voorstellen
- 2 E Ellingham, wat is dat ver weg
- 3 D ja, ΔG tegen de temperatuur
- 4 E nou, zullen we maar naar de bibliotheek gaan dan
- 5 D we kunnen in ieder geval van dit (bedoelt route 1, HE) alles opzoeken hier weet ik geen nevenprodukten van als 't echt actieve kool is dan kan 't inderdaad niet reageren

D merkt op dat 'het feit' dat er geen nevenreacties kunnen optreden een temperatuurkeuze onmogelijk maakt (1). Waarschijnlijk bedoelt hij met 'nevenreacties' de vorming van koolstofdioxide, koolstofmonoxide en fosgeen. Zijn veronderstelling is dan niet juist: evenals in route 1 word(t)en naast het produkt chroom(III)chloride één of meerdere van deze gassen gevormd. De uitspraak dat er dan geen temperatuurkeuze mogelijk is maakt mij er wel op opmerkzaam hoe dwingend de door mij gegeven opdracht was: in plaats dat hij blij is met de vaststelling dat er geen nevenreacties kunnen optreden (immers, elke temperatuur waarbij de gewenste reactie kan verlopen - anders gezegd: waarbij $\Delta G^\circ(T) < 0$ - is dan goed), maakt hij zich kennelijk zorgen dat hij niet aan de opdracht kan voldoen. Overigens is het laatste deel van uitspraak 5 interessant: D heeft op basis van het feit dat koolstof (C) boven de reactiepijl was geplaatst kennelijk gekonkludeerd dat het *actieve koolstof* betrof. Blijkbaar beschouwt hij dit als een soort koolstof die *niet* kan reageren.

Nadat de studenten thermodynamische gegevens hadden verzameld, berekenden ze voor de reactie $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 3\text{O}_2$ de volgende $\Delta G^\circ(T)$ -waarden: $\Delta G^\circ(300 \text{ K}) = 36 \text{ kcal}$ en $\Delta G^\circ(1200 \text{ K}) = 111 \text{ kcal}$. Deze uitkomsten zorgden opnieuw voor verwarring, omdat, zoals uit eerdere uitspraken bleek, zij de regel kenden dat reacties alleen kunnen verlopen indien hiervoor een negatieve ΔG° -waarde geldt. Zij kwamen echter ook nu niet tot de konklusie dat koolstof geen katalysator kon zijn: "je moet er van uitgaan dat die kool dus niet reageert". Zij besloten de discussie met de uitspraken dat de berekende $\Delta G^\circ(T)$ -waarden "natuurlijk niet geweldig groot waren" en "je aktiveert het met kool". Ze veronderstelden dat bovengenoemde reactie onder die voorwaarden wel zou kunnen verlopen.

Om een diagram voor route 1 (de route met tetrachloormethaan als uitgangsstof) te konstrueren, berekenden de studenten $\Delta G^\circ(T)$ -waarden voor ongeveer alle reacties waarbij één, of een combinatie van de gassen CO_2 , CO , COCl_2 en Cl_2 zou worden gevormd. Zo was in het diagram een curve uitgezet voor de reactie $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 3\text{CO}_2$, maar bijvoorbeeld ook voor $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CCl}_4 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + \text{CO} + 2\text{CO}_2 + \text{COCl}_2 + \text{Cl}_2$. Omdat de studenten de berekeningen bovendien niet hadden uitgevoerd voor gelijke aantallen molen tetrachloormethaan, kan vergelijking van de curves mijns inziens geen

informatie opleveren met betrekking tot de vraag welke van de gassen CO_2 , CO of COCl_2 bij welke temperatuur thermodynamisch stabiel zal zijn³³. De studenten leken dan ook veeleer het criterium te hebben gebruikt dat alle stoichiometrische coëfficiënten in gehele getallen moesten kunnen worden uitgedrukt, dan het criterium dat het diagram deze informatie 'in één oogopslag' moest kunnen leveren.

• Interpretatie van de diagrammen.

De rekenfout die koppel 1 had gemaakt bij de berekening van de curve behorend bij de reactie $\text{Fe} + 3\text{HBr} \rightarrow \text{FeBr}_3 + 3/2 \text{H}_2$ had gevolgen voor de temperatuurkeuze. Het resultaat was namelijk dat deze curve en de curve voor de gewenste reactie elkaar bij 400 K sneden³⁴, met dien verstande dat $\Delta G^0(T)$ voor de gewenste reactie beneden deze temperatuur een meer negatieve waarde bezat dan $\Delta G^0(T)$ voor de ongewenste reactie. Ervan uitgaande dat de reactie met de meest negatieve $\Delta G^0(T)$ -waarde zou verlopen, konkludeerden de studenten dat de bereidingstemperatuur lager dan 400 K moest zijn. Ze overwogen of de reactie in vloeibare waterstofbromide moest worden uitgevoerd, maar besloten op basis van de argumentatie dat "je de reactie ook wilt laten verlopen" een temperatuur van 30 °C te kiezen. Of deze argumentatie korrekt is, is de vraag; bij de reactie tussen vloeibare waterstofbromide en ijzer zal om meerdere redenen waarschijnlijk *beheersing* van de reaktiesnelheid eerder een probleem zijn dan een *te lage* reaktiesnelheid.

De overeenkomstige curves voor de route waarbij broom als uitgangsstof werd gebruikt (route 2) sneden elkaar eveneens bij 400 K; de gewenste reactie bezat in dit geval echter *boven* deze temperatuur de meest negatieve $\Delta G^0(T)$ -waarden. De studenten konkludeerden, op basis van de argumentatie dat de curves "zo ver mogelijk uit elkaar" dienden te liggen, dat de temperatuur zo hoog mogelijk moest worden gekozen. Specificering van de temperatuur vond plaats naar aanleiding van in het 'Handbook' verstrekte informatie, te weten dat ijzer(II)bromide bij 684 °C dissocieert: ze kozen een temperatuur van 650 °C. Opvallend is dat de studenten de in het 'Handbook' gegeven informatie kritiekloos als korrekt beschouwden, terwijl deze niet zonder meer in over-

³³Op basis van een Ellinghamdiagram waarin $\Delta G^0(T)$ -T curves voor de volgende reactievergelijkingen zijn uitgezet kan worden nagegaan welk(e) gas(sen) bij welke temperatuur in aanwezigheid van chroom(III)oxide en chroom(III)chloride thermodynamisch stabiel is (zijn):

1 $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 3\text{CO}_2$

2 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{CO} + 3\text{Cl}_2$

3 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{COCl}_2$

In het temperatuurgebied waarin de $\Delta G^0(T)$ voor reactie 1 een grotere negatieve waarde heeft dan de $\Delta G^0(T)$ voor respectievelijk reactie 2 en 3, zal vorming van CO_2 thermodynamisch het meest gunstig zijn: eventueel gevormd CO en Cl_2 (t.g.v. reactie 2) en COCl_2 (t.g.v. reactie 3) kan dan met Cr_2O_3 reageren tot CrCl_3 en CO_2 .

³⁴Korrekte berekening levert curves die elkaar bij geen enkele op Maken II praktisch realiseerbare temperatuur (ca. 200 - 1200 K) snijden; de $\Delta G^0(T)$ voor de gewenste reactie heeft in genoemd temperatuurgebied een meer negatieve waarde dan de $\Delta G^0(T)$ voor de ongewenste reactie.

eenstemming kon zijn met het door hen gekonstrueerde Ellinghamdiagram. De dissociatie van FeBr_2 is de omgekeerde reactie van de vorming van deze stof uit de elementen. Deze laatste reactie bezit, zo bleek uit hun diagram, bij 684°C een sterk negatieve ΔG° -waarde, zodat voor de dissociatiereactie bij die temperatuur een sterk positieve ΔG° -waarde moet gelden.

De berekeningen die koppel 2 had uitgevoerd, wezen uit dat de (gewenste) reactie $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CCl}_4 \rightarrow 4\text{CrCl}_3 + 3\text{CO}_2$ in vergelijking met de andere reacties beneden 900 K de grootste negatieve $\Delta G^\circ(\text{T})$ -waarden bezit. Zij konkludeerden dat de temperatuur beneden deze waarde moest worden gekozen. Voor de specificering van de temperatuur baseerden de studenten zich op ervaringen die zij in de tweede ronde hadden opgedaan. Daar hadden zij vanadiumoxy-acetylacetaat bereid door vanadium(V)oxide met refluxende acetylaceton te laten reageren; nu besloten zij chroom(III)oxide met refluxende tetrachloor-methaan te laten reageren.

De studenten uit koppel 3 kwamen tot een keuze van de temperatuur voor route 1 nadat zij uit het voorschrift hadden afgeleid dat de bereidings-temperatuur zo hoog moest zijn dat het produkt AlCl_3 onmiddellijk zou sublimeren. Zij konstrueerden naar aanleiding van deze informatie een $\Delta G^\circ(\text{T})$ -T curve voor de fasenovergang $\text{AlCl}_3(\text{s}) \rightarrow \text{AlCl}_3(\text{g})$. Op grond van het feit dat deze boven 500 K negatieve waarden aannam, konkludeerden ze dat de temperatuur boven 500 K moest worden gekozen.

Alleen koppel 1 en 3 hadden tevens de opdracht uitgevoerd om $\Delta G^\circ(\text{T})$ -T curves uit te zetten voor de reacties tussen de produkten (respektievelijk FeBr_2 en $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{Br}_6$) en zuurstof en/of waterdamp. De konstruktie en interpretatie leverde geen problemen. De reacties bezaten over het gehele door de studenten gehanteerde temperatuurgebied sterk negatieve $\Delta G^\circ(\text{T})$ -waarden: op basis daarvan konkludeerden de studenten dat de produkten tijdens, maar ook na de synthese niet in contact mochten komen met lucht.

Analyse van de observaties

We hebben gezien dat temperatuurkeuze op basis van zelf gekonstrueerde Ellinghamdiagrammen vanuit een selektiviteitsvraag problematisch kan zijn. De studenten uit koppel 1 zagen niet dat zij een rekenfout hadden gemaakt en ook niet dat in het 'Handbook' verstrekte informatie niet zonder meer in overeenstemming kon zijn met hun diagram. Voor koppel 2 was het feit dat de door hen voor route 2 voorgestelde reactie positieve $\Delta G^\circ(\text{T})$ -waarden bezat geen aanleiding om de mogelijkheid dat deze reactie zou verlopen af te wijzen. Voor de andere route konstrueerden zij een diagram waarin curves waren uitgezet waaruit niet de gewenste informatie (bij welke temperatuur is de vorming van CO_2 thermodynamisch gunstiger dan die van CO of COCl_2) kon worden 'afgelezen'.

In het licht van deze problemen zal het niet eenvoudig zijn om criteria te ontwikkelen voor vervolgonderwijs waarbinnen studenten leren om vanuit een *selektiviteitsproblematiek* op basis van fysisch-chemische theorie beslissingen te nemen ten aanzien van de temperatuur. Op dit moment twijfel ik er echter ook aan of het zinvol is dit na te streven, omdat ik in de loop van mijn onderzoek tot de overtuiging ben gekomen dat ik de studenten indertijd heb opgezadeld met een 'schijnproblematiek'. Ik heb hen bij het verstrekken van de opdracht voorgehouden dat "sturen van de reactie" criteria kon leveren voor een temperatuurkeuze, daarmee aansluitend bij een op het reguliere praktikum bestaande traditie. Wat ik echter niet meedeelde was dat, teneinde een acceptabele *vormingssnelheid* te verkrijgen, in de praktijk voor een hogere temperatuur dan de aldus berekende moet worden gekozen³⁵. De temperatuur dient namelijk boven de sublimatietemperatuur van het produkt te liggen, omdat alleen dan gedurende de vormingsprocedure een voor de gasvormige reaktant bereikbaar reactie-oppervlak beschikbaar blijft. *Feitelijk is dus 'voortgang van de reactie' en niet 'sturen van de reactie' het belangrijkste criterium voor temperatuurkeuze*. Waarschijnlijk mede doordat ik de aandacht van de studenten op de selektiviteitsproblematiek richtte, kregen zij geen oog voor de reaktiviteitsproblematiek.

Dat er een diskrepancie bestaat tussen een door de studenten vooraf gekozen temperatuur (met het oog op het sturen van de reactie) en de in de praktijk noodzakelijke temperatuur (met het oog op een acceptabele vormingssnelheid) zou nog niet zo bezwaarlijk zijn indien de temperatuurbijsstelling *waarneembare* of *meetbare* gevolgen voor de reactierichting zou hebben. Dit nu is niet het geval: ijzer(III)bromide zal ook boven de sublimatietemperatuur van ijzer(II)bromide niet gevormd worden³⁶ en op Maken II bestaan geen mogelijkheden om de samenstelling van een mengsel van CO_2 , CO en COCl_2 kwantitatief te bepalen. Er is dus voor studenten geen mogelijkheid om vanuit de praktijk te reflektieren op de kwaliteit van hun temperatuurargumentaties en -keuzen. In mijn opvatting is bij de selectie van synthese-experimenten voor ontwerpgericht onderwijs 'mogelijkheid tot reflectie' een zeer belangrijk criterium.

Het leren maken van temperatuurkeuzen op basis van thermodynamische grootheden en verbanden is in de aangeboden onderwijssituatie nauwelijks bereikt. De geselecteerde synthese-experimenten en de verstrekte opdrachten zijn hier waarschijnlijk voor een belangrijk deel debet aan geweest. Ik konkludeer dat voor onderwijs, dat beoogt dat studenten dit wel leren, en andere synthese-experimenten moeten worden geselecteerd, en andere onderwijsopdrachten moeten worden gegeven.

³⁵Vooropgesteld dat deze korrekt zouden zijn berekend.

³⁶Dit is thermodynamisch niet mogelijk.

3.6 Begeleiding door assistenten in ontwerpgericht onderwijs

Problematiek

De eerste maal dat ik onderzoek verrichtte aan het vierrondensysteem (in 1986; koppel 1 nam hieraan deel), en dit als anorganisch assistent begeleidde, bezat ik nog geen ervaring met begeleiding in *ontwerpgericht* praktikumonderwijs; ik had wel reeds tweemaal op het reguliere Maken II geassisteerd. De organische assistent bezat nog geen enkele assisteerervaring.

Voorafgaand aan het van start gaan van dit onderzoek had ik mijn kollega-assistent verteld dat het bij ontwerpgericht praktikumonderwijs de bedoeling is dat studenten zoveel mogelijk zelfstandig synthese-procedures ontwerpen; als zij tijdens de voorbereiding vastzitten en om hulp komen vragen, moet niet zonder meer een oplossing worden verstrekt, maar moeten zodanige aanwijzingen worden gegeven dat zij zelfstandig verder kunnen. De ontwerpvoorstellen die studenten tijdens voorbesprekingen aandragen moeten zij ook - voor zover de veiligheid dit toelaat - in de praktijk uitvoeren. Tijdens nabesprekingen kan dan, op basis van verrichte waarnemingen en analysesresultaten, de kwaliteit van de door de studenten ontworpen en uitgevoerde procedures en van de daaraan ten grondslag liggende argumentaties besproken worden.

Uit de observaties bleek dat wij er beiden meestal niet in slaagden om een dergelijke 'open' manier van assisteren in de praktijk te brengen. Met name tijdens voorbesprekingen traden wij nogal sturend op. Ontwerpvoorstellen die ons inziens geen kans van slagen hadden, werden meestal op zo'n manier ter discussie gesteld dat de studenten zelf gingen twijfelen aan hun voorstellen. Voorstellen die dit wél hadden, werden daarentegen positief ontvangen (hierbij moet worden opgemerkt dat wij als assistent de beschikking hadden over volledige voorschriften). Een belangrijke oorzaak voor het 'ter discussie stellen' was mijns inziens dat de studenten vaak met voorstellen kwamen (bijvoorbeeld voor een bepaalde konditiekeuze of voor een bepaalde scheidingstechniek) die wij niet voorzien hadden, en waarvan we niet konden inschatten of ze in de praktijk zouden 'werken'. In plaats dat wij er dan toe besloten om, in overeenstemming met ons voornemen, deze voorstellen in de praktijk te laten uitvoeren, stelden wij dan alternatieven voor, die vaak waren gebaseerd op onze kennis van de desbetreffende voorschriften. De behoefte om studenten (en onszelf) te behoeden voor in chemisch opzicht mislukkende syntheses drong dan het besef dat zij (en wij) daarvan zouden kunnen leren naar de achtergrond. Uiteindelijk resultaat van de voorbesprekingen was dat studenten de beschikking hadden over ontwerpvoorstellen die feitelijk nauwelijks afweken van literatuurvoorschriften.

Voor nabesprekingen had dit als gevolg dat geen evaluatie van de *oorspronkelijke* ontwerpvoorstellen van de studenten kon plaatsvinden. De oorzaak voor een minder geslaagde synthese (minder geslaagd vanwege een lage opbrengst en/of zuiverheid) werd dan meestal niet gezocht in de gevolgde

syntheseprocedure, maar veeleer in door de studenten tijdens de uitvoering gemaakte 'fouten'. *Leren op basis van eigen ervaringen kon dus bij zowel studenten als assistenten onvoldoende plaatsvinden.*

Een voorstel voor onderwijs aan assistenten

Op grond van deze observaties heb ik indertijd besloten om, voorafgaand aan het tweede gedeelte van het onderzoek aan het vierrondensysteem (in 1987; koppels 2 en 3 namen hieraan deel), pre-service onderwijs voor assistenten in te richten.

Dit onderwijs beoogde om een bewustwording tot stand te brengen ten aanzien van de problematiek waar studenten in ontwerpgericht onderwijs voor staan, en ten aanzien van de problematiek van het onderwijzen waar zij als assistenten voor zouden komen te staan. Het eerste wilde ik bereiken door hen zelf een aantal van de syntheses te laten ontwerpen: ik hoopte dat zij daardoor 'gevoel' zouden krijgen voor de problemen die spelen bij het nemen van praktijkbeslissingen op basis van theorie, en daardoor deze beslissingen minder snel als 'fout' zouden bestempelen. De bewustwording ten aanzien van de problematiek van het onderwijzen streefde ik na door hen voorbesprekingen te laten leiden; één van de andere assistenten nam hierbij de rol van student op zich (deze had dan zelf een procedure ontworpen). Door voor deze opdrachten synthese-experimenten te selekteren die ook de door hen te begeleiden studenten zouden moeten ontwerpen, hoopte ik tevens te bereiken dat er op het gebied van deze specifieke experimenten sprake zou zijn van een zekere mate van 'chemie leren'.

Dit onderwijs is eenmaal in de praktijk uitgetoetst; de assistent die de organische syntheses bij het tweede gedeelte van het onderzoek zou begeleiden en ikzelf namen er aan deel. Mijn promotor leidde de voorbesprekingen in die gevallen dat de organische assistent en ik gezamenlijk een synthese-procedures hadden ontworpen, en observeerde die voorbesprekingen die door één van ons beiden werden geleid. Ook nu vertelde ik de organische assistent dat het de bedoeling was om bij ontwerpgericht praktikumonderwijs een 'open' manier van onderwijzen te praktiseren. Anders dan voorafgaand aan het eerste gedeelte van mijn eerste onderzoek was ik in dit geval echter in de gelegenheid om tijdens evaluaties (die na elk onderdeel plaatsvonden) momenten *aan te wijzen* waar ons onderwijzen (en dat van mijn promotor) hiermee wel of juist niet in overeenstemming was.

Uit de observaties, die tijdens het tweede gedeelte van het onderzoek aan het vierrondensysteem zijn verricht, blijkt dat dit pre-service onderwijs onvoldoende effectief is geweest; ook nu bleken we tijdens voorbesprekingen ontwerpvoorstellen van studenten vaak zodanig aan te passen dat deze nauwelijks verschilden van in de literatuur gegeven voorschriften, zodat ook nu reflectie op eigen argumenteren tijdens nabesprekingen nauwelijks van de

grond kon komen. Op dit moment kan ik de vraag, welke inhoud en structuur onderwijs aan assistenten moet hebben om wel produktief te zijn, nog niet beantwoorden.

3.7 Nabeschouwing

Konditiekeuzen bij vormingsprocedures

In hoofdstuk 2 heb ik aangegeven dat, gezien vanuit de chemie en vanuit de kurrikulumkontekst, specificering van kondities op basis van thermodynamische grootheden van *zuivere stoffen* in beginsel mogelijk is bij syntheses waarbij gassen en vaste stoffen betrokken zijn. Naar aanleiding van de observaties die verricht zijn bij de synthese-experimenten waarvoor deze beperking gold (AlCl_3 , FeBr_2 en CrCl_3), kan gekonkludeerd worden dat keuze van atmosfeer (dragergas) binnen het bereik lag van studenten. Ik plaats echter vraagtekens bij de haalbaarheid, maar ook bij de zin van een opdracht om op basis van Ellinghamdiagrammen tot een *temperatuurkeuze* te komen. De haalbaarheid stel ik ter discussie vanwege de grote problemen die studenten ondervonden bij met name de konstruktie van deze diagrammen. Het bleek dat zij dit veeleer als een rekenkundig probleem benaderden: koppel 1 bleek hierbij niet vanuit een chemische verwachting ten aanzien van de resultaten te werk te gaan, koppel 2 leek niet te overzien welke kurves uitgezet moesten worden opdat het diagram de gewenste informatie kon leveren. *Temperatuurkeuze op basis van zelf gekonstrueerde Ellinghamdiagrammen bleek dus binnen de onderwijskontekst van het vierrondensysteem nauwelijks haalbaar.*

Ik stel echter ook de zin van een dergelijke opdracht ter discussie. Weliswaar kunnen Ellinghamdiagrammen in beginsel een functie hebben bij het vaststellen of een bepaalde ongewenste nevenreactie bij zekere temperatuur kan verlopen, *maar het onderdrukken van nevenreacties zal bij dit type syntheses meestal niet het belangrijkste criterium zijn voor temperatuurkeuze*: het belangrijkste criterium hiervoor is dat de gewenste reactie met een voldoende snelheid verloopt, en zoals gezegd moet daarvoor een temperatuur boven de sublimatietemperatuur van het produkt worden gekozen. Wanneer dit type synthese-experimenten in ontwerpgericht onderwijs geprogrammeerd wordt, zal men er allereerst voor moeten zorgen dat studenten hier oog voor krijgen. Het is mijns inziens niet zinvol om studenten de opdracht te geven om *op basis van thermodynamische grootheden* te bepalen bij welke temperatuur een produkt zal sublimeren; sublimatietemperaturen worden immers ook verstrekt in tabellenboeken, zoals het 'Handbook'.

Wil men toch nastreven dat studenten leren thermodynamische grootheden te gebruiken bij het inrichten van syntheseprocedures, dan kan men de opdracht geven om na te gaan of, en zo ja welke ongewenste produkten in het temperatuurgebied boven de sublimatietemperatuur kunnen worden

gevormd³⁷. Dit is een andere vraagstelling dan degene die ik aan de studenten heb voorgelegd (zie §3.5). Een dergelijke opdracht is mijns inziens echter alleen zinvol indien ongewenste produkten in dit temperatuurgebied ook daadwerkelijk en bovendien meetbaar of waarneembaar worden gevormd. Wordt immers niet voldaan aan deze laatste voorwaarde dan kan geen reflectie plaatsvinden met betrekking tot de juistheid van de argumentaties en keuzen van de studenten, en onderscheidt praktikumonderwijs zich niet van de op werkkollege's en tentamens gebruikelijke gang van zaken, namelijk dat berekeningen moeten worden uitgevoerd waarvan de resultaten geen voor de studenten *kontroleerbare* relatie hebben met de praktijk. Een aanvullende voorwaarde is dat resultaten van korrekt uitgevoerde berekeningen in zekere mate in overeenstemming zijn met deze metingen of waarnemingen. Gezien het feit dat dit type syntheses in flowreactors wordt uitgevoerd en er dus naar alle waarschijnlijkheid geen thermodynamische evenwichtssituatie wordt bereikt (zie §2.2), is het de vraag of aan deze voorwaarde kan worden voldaan.

De oorspronkelijke doelstelling om onderwijs in te richten waarin studenten leren om konditiekeuzen te maken op basis van fysisch-chemische theorie kan om twee redenen nu niet gerealiseerd worden: enerzijds omdat ik op dit moment geen zicht heb op een weg waarlangs dit leerproces kan verlopen, anderzijds omdat het uiterst moeilijk zal zijn om synthese-experimenten te selekteren die aan beide gestelde voorwaarden voldoen.

In hoeverre is konditiekeuze bij synthese-experimenten waarbij reacties 'in oplossing' centraal stonden binnen het bereik van studenten gekomen?

In de tweede ronde kregen studenten geen aandacht voor de vraag in welke mate bij gegeven vormingskondities uitgangsstoffen omgezet, en ongewenste produkten gevormd zouden worden. Er was in deze ronde met andere woorden geen aanzet tot een ontwikkeling van inzicht in relaties tussen vormingskondities en respectievelijk *reaktiviteit* en *selektiviteit* aanwijsbaar.

Inzicht in relaties tussen kondities en reaktiviteit (verder aangeduid als reaktiviteits-konditie-relaties) groeide ook nauwelijks tijdens de derde en vierde ronde, waar studenten volledige syntheseprocedures moesten ontwerpen³⁸. Een mogelijke oorzaak hiervoor is dat studenten er niet op waren gericht om het rendement van vormingsreacties te optimaliseren; dit is echter verklaarbaar als we bedenken dat ook in deze ronden de ontwerp opdrachten in zeer algemene termen zijn geformuleerd (opdracht 7: "geef globaal aan hoe je de vorming en opwerking (...) zou willen uitvoeren"). Ik betwijfel echter of een meer toegespitste vraagstelling, dat wil zeggen één waarin expliciet wordt vermeld dat konditiekeuze onder andere moet plaatsvinden met het oog op

³⁷Op welke wijze studenten bij de uitvoering van deze opdracht begeleid kunnen worden opdat deze binnen hun bereik ligt (en zij er daadwerkelijk van leren), beschouw ik daarbij als een belangrijke vraag, die ik op dit moment echter nog niet kan beantwoorden.

³⁸Ik beperk me hier tot de organische tweelingexperimenten; de anorganische experimenten in deze ronden zijn reeds besproken.

het optimaliseren van reaktierendement, binnen het bereik van studenten zal liggen. Aanleiding tot deze twijfel vind ik in de antwoorden die studenten gaven bij opdracht 8, waarin onder andere wordt gevraagd welke opbrengst aan produkt wordt verwacht. Studenten spraken naar aanleiding van deze vraag expliciet uit dat zij *niet konden weten* welke omzettingsgraad bij de door hen gekozen vormingskondities bereikt zou worden. Om die reden namen ze uit arrenmoede maar aan dat de desbetreffende reacties volledig aflopend zouden zijn, en voerden vervolgens een stoichiometrische berekening uit.

Ik trek hieruit de konklusie dat het beschrijven van relaties tussen vormingskondities en reaktiviteit niet binnen het bereik van studenten ligt. Ik schrijf dit echter niet toe aan het tekort schieten van hun kennis; in het licht van de in hoofdstuk 2 gegeven vakinhoudelijke analyse kan gesteld worden dat deze relaties, met name bij organische synthese, feitelijk nauwelijks theoretisch beschrijfbaar zijn.

Opvallend was dat koppel 1 en 2 in de derde ronde over een zeker inzicht in relaties tussen vormingskondities en *selektiviteit* (verder aangeduid als 'selektiviteits-konditie-relaties') bleken te beschikken, ondanks het feit dat daartoe in de tweede ronde geen aanzet was gegeven. Beide koppels legden een verband tussen temperatuur en de te verkrijgen produktverhouding (4-NBF/2-NBF), en herkenden dat 'sterische hindering' hierbij een rol zou spelen. Het feit dat in de gegeven 'vormingsreactie' stoffen werden gerepresenteerd door middel van *struktuurformules*, en niet, zoals bij alle andere experimenten, door middel van *brutoformules*, zal wellicht hebben bijgedragen aan deze herkenning. Beide koppels waren echter niet in staat om zelfstandig tot een kwalitatieve temperatuurkeuze te komen, maar hadden hiervoor een aanwijzing van een assistent nodig.

De gehanteerde representatiewijze kan mijns inziens ook verklaren dat studenten, in tegenstelling tot in de tweede ronde, herkenden dat in beginsel ongewenste produkten (te weten 3-NBF en isomeren van DNBF) konden worden gevormd. Koppel 1 was vervolgens in staat om een kwalitatief verband te leggen tussen relatieve hoeveelheden uitgangsstoffen en de mate waarin de laatstgenoemde produkten gevormd zouden worden. Dit is voor mij een aanwijzing dat een kwalitatieve *hoeveelheidskeuze* met het oog op het onderdrukken van de vorming van ongewenste produkten, die het gevolg zijn van successieve reacties, in beginsel binnen het bereik van studenten ligt.

Een zekere ontwikkeling van inzicht in *syntheseplanningstheorie* heeft alleen aanwijsbaar plaatsgevonden bij koppel 3; zij kozen in de vierde ronde voor een *ondermaat* van één van de uitgangsstoffen omdat zij inzagen dat deze stof niet of nauwelijks door middel van opwerken van het produkt van de synthese gescheiden zou kunnen worden. In protocol 3.1 kan worden aangewezen dat een aanzet tot de ontwikkeling van dit inzicht waarschijnlijk heeft plaatsgevonden tijdens de voorbespreking in de tweede ronde.

Dat bij koppel 1 en 2 een dergelijke ontwikkeling achterwege is gebleven is achteraf verklaarbaar. Immers, syntheseplanning kan alleen geleerd worden door ervaring op te doen met het ontwerpen van syntheseprocedures waarbij een dergelijke planning *noodzakelijk* is, bijvoorbeeld omdat één van de gehanteerde uitgangsstoffen niet door middel van opwerken van het produkt gescheiden kan worden. Bij beschouwing van de synthese-experimenten waarvoor koppel 1 en 2 procedures moesten ontwerpen blijkt dat deze niet aan deze voorwaarde voldoen. *Deze experimenten waren dus niet geschikt om ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie te induceren.*

Inrichten van scheidingstechnieken

Studenten kwamen niet toe aan het inrichten van scheidingstechnieken, maar beperkten zich tot selectie daarvan. Op zich is dit niet verwonderlijk gezien de kwalitatieve formulering van de A-opdrachten: studenten werden niet aangezet om voorstellen te doen voor de inrichting van door hen geselecteerde technieken. Ook hier plaats ik echter vraagtekens bij de haalbaarheid van een opdracht om deze technieken tevens in te richten, wanneer die gegeven zou worden aan studenten die het vierrondensysteem hebben doorlopen. Immers, voordat een dergelijke opdracht binnen het bereik van studenten kan komen te liggen, zullen zij eerst moeten leren inzien dat, voordat inrichtingsbeslissingen kunnen worden genomen (feitelijk zelfs voordat *selectie* kan plaatsvinden), de samenstelling van een scheidingsmengsel in (semi)kwantitatieve zin bekend moet zijn en bovendien dat fysische eigenschappen van zuivere stoffen verschillen van fysische eigenschappen van *mengsels* van die stoffen. Het onderzoek wees uit dat geen van beide inzichten tijdens het vierrondensysteem in voldoende mate is ontwikkeld: studenten beperkten zich tot het benoemen van stoffen die zij in scheidingsmengsels aanwezig achtten (definiëring in kwalitatieve zin), en hanteerden alleen fysische gegevens die betrekking hadden op zuivere stoffen.

Hoe zou nu een aanzet kunnen worden gegeven tot een ontwikkeling van genoemde inzichten?

Het opnemen van extra opdrachten, waarin studenten er expliciet op worden gewezen dat zij de samenstelling van scheidingsmengsels in semi-kwantitatieve zin dienen te definiëren en bovendien gegevens dienen te verzamelen die de eigenschappen van die mengsels beschrijven, zal naar mijn mening niet produktief zijn, aangezien studenten daarvan niet de *zin* kunnen inzien als zij nog niet hebben *ervaren* dat een dergelijke definiëring en kennis van mengseleigenschappen noodzakelijk zijn voor selectie van scheidingstechnieken. Een alternatieve, en naar mijn mening betere aanpak is om deze opdrachten dan ook niet te geven, maar om hen deze ervaring te laten *opdoen*: door hen hun eigen voorstellen voor opwerkingsprocedures in de praktijk te laten uitvoeren. De argumentaties en keuzen van studenten kunnen dan tijdens nabesprekingen, op basis van analyseresultaten van het produkt en tijdens de uitvoering verrichte waarnemingen, geëvalueerd worden. Een der-

gelijke aanpak vereist een zorgvuldige selectie van synthese-experimenten. Studenten zullen immers alleen leren inzien dat semikwantitatieve definiëring van scheidingsmengsels en kennis van mengsel-eigenschappen noodzakelijk zijn voor selectie van scheidingstechnieken, als tijdens de evaluatie blijkt dat opwerkingsvoorstellen, die gebaseerd zijn op een kwalitatieve definiëring en op fysische gegevens voor zuivere stoffen, tot een onzuiver produkt en/of tot grote verliezen aan produkt leiden. Voorwaarde is bovendien dat assistenten, in tegenstelling tot wat zij tijdens het vooronderzoek vaak deden, de ontwerpvoorstellen van studenten niet reeds tijdens voorbesprekingen door hun eigen voorstellen vervangen.

Onderlinge samenhang van synthese-experimenten en ontwerptaken

Het is mij opgevallen dat studenten bij het ontwerpen van (gedeelten van) synthese-procedures voornamelijk gebruik maakten (of probeerden te maken) van kennis die zij op (werk)kollege's hadden verworven, en nauwelijks - althans niet aanwijsbaar - gebruik maakten van in voorgaande rondes opgedane (leer)ervaringen. Hier zijn verschillende mogelijke oorzaken voor te noemen. Eén daarvan is het reeds gesignaleerde feit dat studenten vanwege het sturen van assistenten meestal niet hun eigen voorstellen in de praktijk uitvoerden. Tijdens nabesprekingen kon daardoor slechts in beperkte mate de kwaliteit van de argumentaties die studenten bij het ontwerpen hadden gehanteerd worden geëvalueerd, zodat leren op basis van eigen ervaringen nauwelijks kon plaatsvinden. Ik betwijfel echter of reflectie op in voorgaande rondes gehanteerde argumentaties wel had plaatsgevonden (en produktief had kunnen zijn in het kader van de nieuwe ontwerptaak) wanneer dit begeleidingsprobleem niet had gespeeld. Reden voor deze twijfel is dat naar mijn mening de synthese-experimenten in de opeenvolgende rondes chemisch-inhoudelijk en wat betreft ontwerptaken niet goed op elkaar aansloten. De taak om in de derde ronde een volledige procedure te ontwerpen kon nauwelijks voorbereid zijn, omdat de studenten op dat moment alleen nog maar ervaring hadden opgedaan met het ontwerpen van een opwerkingsprocedure bij een gegeven vormingsvoorschrift. Mijns inziens werden ze dan ook overvraagd toen zij in de derde ronde in het kader van het ontwerpen van de vormingsprocedure en hoeveelheden uitgangsstoffen en temperatuur moesten kiezen, zeker wanneer in aanmerking wordt genomen dat deze keuzen bovendien een behoorlijk groot inzicht in zowel selektiviteits-konditie-relaties als in reaktiviteits-konditie-relaties vereisten.

Dat zij bij de tweede keer dat zij volledige syntheseprocedures moesten ontwerpen (in de vierde ronde) nauwelijks produktief gebruik konden maken van in de derde ronde opgedane (leer)ervaringen, is verklaarbaar als we bedenken dat de theoretische instrumenten, waarmee de genoemde relaties beschreven konden worden, in beide rondes van verschillende aard waren: bij de organische synthese-experimenten konden deze relaties beschreven worden

op basis van structuurkenmerken van stoffen, bij de anorganische synthese-experimenten op basis van thermodynamika.

Mijn konklusie is dat in het vierrondensysteem vanwege een onvoldoende onderlinge samenhang van ontwerptaken en chemische inhoud van synthese-experimenten nauwelijks gebruik *kan* worden gemaakt van in voorgaande ronden opgedane leerervaringen.

Bijstelling onderzoeksdoelen

Het onderzoek heeft uitgewezen dat het vierrondensysteem er niet toe leidt dat *alle* studenten leren om vormingskondities te kiezen vanuit een aandacht voor en/of operationeel inzicht in *zowel* reaktiviteits-konditie-relaties als selektiviteits-konditie-relaties als syntheseplanningstheorie. Het inzicht dat voor selectie van scheidingstechnieken kennis van de samenstelling van scheidingsmengsels in semikwantitatieve zin en kennis van mengseleigenschappen noodzakelijk kan zijn, is bij *geen* van de studenten ontwikkeld.

In mijn opvatting betreft het hier inzichten die studenten eerst in zekere mate verworven moeten hebben voordat het zinvol of zelfs haalbaar kan zijn om hen te leren gespecificeerde konditiekeuzen te maken en scheidingstechnieken in te richten.

Ik zal me dan ook gaan richten op de ontwikkeling van onderwijs waarin studenten de bedoelde inzichten verwerven en leren operationaliseren bij het ontwerpen van syntheseprocedures. Hiermee vervallen de oorspronkelijke onderwijsdoelen zoals die zijn geformuleerd in §1.4; het door mij beoogde onderwijs zal dientengevolge *niet* gaan aansluiten op het vierrondensysteem, maar worden geprogrammeerd in de eerste weken van Maken II. Het kan dan ook als een *alternatief* voorstel voor het vierrondensysteem beschouwd worden.

Kriteria voor een onderwijsvoorstel

Dankzij het vooronderzoek ben ik in staat om voor dit onderwijs een aantal criteria op te stellen. Deze hebben betrekking op de ontwerptaken voor studenten, de chemische inhoud, volgorde en inrichting van synthese-experimenten en de begeleiding door assistenten.

• Ontwerptaken

De ontwerptaak zal wat betreft de vormingsprocedure beperkt zijn tot keuze van *hoeveelheden* uitgangsstoffen. Dit betekent dat informatie betreffende temperatuur vanuit het onderwijs zal worden verstrekt. Ik heb hiertoe besloten omdat relaties tussen temperatuur en respectievelijk reactiviteit en selektiviteit slechts in beperkte mate theoretisch beschrijfbaar zijn; keuze van deze konditie op basis van theorie is dus in veel gevallen niet goed mogelijk. Op grond van het vooronderzoek mag verwacht worden dat keuze van hoeveelheden voor studenten minder problemen zal opleveren dan keuze van temperatuur.

Wat betreft de opwerkingsprocedure zal de ontwerptaak beperkt zijn tot *selektie* van scheidingstechnieken. Er wordt niet expliciet naar gestreefd dat studenten leren om geselecteerde technieken tevens in te richten; wel wordt er naar gestreefd dat zij leren inzien dat ook voor de selektie van scheidingstechnieken het definiëren van de samenstelling van scheidingsmengsels in (semi)kwantitatieve zin noodzakelijk kan zijn.

• Inhoud en volgorde van synthese-experimenten

Ik verwacht niet dat het ontwerpen van synthese-procedures reeds in een eerste *synthese-experiment* vanuit operationeel inzicht in zowel reaktiviteits-hoeveelheids-relaties als selektiviteits-hoeveelheids-relaties als syntheseplan-ningstheorie als relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken kan plaatsvinden. Daarvoor is het relatienetwerk te complex. Om die reden wil ik studenten aan de hand van een aantal voorafgaande synthese-experimenten, waarin telkens gedeelten van het relatienetwerk geïdentificeerd worden, op die uiteinde-lijke taak voorbereiden.

Voor de eerste ronde in mijn onderwijsvoorstel kies ik voor synthese-experimenten waarin allereerst aandacht gevraagd wordt voor syntheseplan-ning. Ik denk hierbij aan experimenten waarbij één van de uitgangsstoffen niet of nauwelijks van het produkt gescheiden kan worden. De keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen dient er dan op gericht te zijn dat de des-betreffende stof niet of nauwelijks in het scheidingsmengsel aanwezig zal zijn. Door voor synthese-experimenten te kiezen waarin niet-aflopende reacties centraal staan, kan bovendien aandacht ontstaan voor een reaktiviteitsvraag. Er kan dan immers duidelijk worden dat de bereiding van een 'opwerkbaar' scheidingsmengsel bij zulke synthese-experimenten een hoeveelheidskeuze vraagt, die meer gespecificeerd is dan de kwalitatieve aanduidingen 'overmaat' of 'ondermaat'. In deze ronde kan tevens aandacht ontstaan voor relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken.

In de tweede ronde wil ik een begin van een ontwikkeling van inzicht in selektiviteits-hoeveelheids-relaties nastreven. Ik taxeer dat een dergelijke ont-wikkeling langs de volgende stappen kan verlopen: studenten krijgen aller-eerst *aandacht* voor het feit dat er syntheses bestaan waarbij naast de gewenste reactie ook ongewenste reacties kunnen verlopen; zij leren om vast te stellen *welke* ongewenste reacties mogelijk zijn (definiëren van het reactiespektrum); zij leren om vast te stellen of, en zo ja, welke relaties er bestaan tussen keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen en de *mate* waarin deze reacties verlopen. Omdat uit het vooronderzoek is gebleken dat er niet zonder meer vanuit mag worden gegaan dat 'ongewenste reacties' voor studenten een aandachtspunt is, kies ik ervoor in de tweede ronde alleen deze aandachtselektie na te streven. Hiertoe wil ik synthese-experimenten selekteren waarbij uit één set uitgangs-stoffen meerdere produkten worden gevormd.

Voor de derde en tevens laatste ronde kies ik voor synthese-experimenten waarin keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen en van scheidingstechnieken inzicht in het *volledige* relatienetwerk vraagt. Ik denk hierbij aan experimenten waarin - afhankelijk van hoeveelhedskeuzen - in meer of mindere mate ongewenste produkten worden gevormd en het scheidingsmengsel in meer of mindere mate onverwijderbare (uitgangs)stoffen³⁹ bevat.

• Inrichting van experimenten en begeleiding door assistenten

De beoogde ontwikkeling van operationele inzichten kan mijns inziens het beste plaatsvinden als studenten de mogelijkheid hebben om op de kwaliteit van hun *eigen* argumentaties en keuzen te reflektieren. Deze mogelijkheid bestaat als wordt voldaan aan twee voorwaarden. De eerste is dat assistenten zich tijdens voorbesprekingen terughoudend opstellen, en er voor waken dat zij voorstellen van studenten door hun eigen voorstellen vervangen. De tweede voorwaarde is dat er informatie beschikbaar is op basis waarvan reflectie op de kwaliteit van de argumentaties en keuzen kan plaatsvinden. Deze kan verkregen worden door de samenstelling van produkten en zo mogelijk ook van scheidingsmengsels te analyseren.

Meer dan in het gerealiseerde vierrondensysteem het geval was, zal het accent dus moeten liggen op nabesprekingen; de assistent heeft daarbij als belangrijke taak studenten te laten expliciteren *waarom* zij bepaalde keuzen tijdens de voorbereiding hebben gemaakt en om na te gaan welke keuzen zij, gegeven de analyseresultaten, zouden maken als zij het experiment zouden overdoen.

Ik taxeer dat dergelijke gesprekken, waarbij *eigen ervaringen* van studenten centraal staan, belangrijk kunnen bijdragen aan de beoogde ontwikkeling van operationeel inzicht in het relatienetwerk.

Mijn aandacht zal zich richten op de vraag in hoeverre onderwijs met een door mij voorgestelde inhoud, volgorde en inrichting van synthese-experimenten en manier van onderwijzen het beoogde leerproces zal ondersteunen of juist blokkeren. Ik zal er op speciaal letten of studenten bij het ontwerpen van synthese-procedures produktief gebruik kunnen maken van in *voorgaande rondes* opgedane en tijdens nabesprekingen geëxpliciteerde ervaringen.

In het volgende hoofdstuk wil ik me aansluiten bij een programma waarin de uitgangspunten 'eigen ervaring' en 'gesprek' een centrale rol vervullen.

³⁹ Eventueel kan voor experimenten worden gekozen waarin ook de ongewenste produkten onverwijderbare stoffen zijn.

4 Een kader voor chemiedidactisch onderzoek

In het vorige hoofdstuk heb ik aangegeven dat ik wil komen tot de inrichting van onderwijs waarin studenten operationeel inzicht in een 'hoeveelheids-relatienetwerk' ontwikkelen. Ik beoog dat deze ontwikkeling kan plaatsvinden door studenten eigen ervaringen met het ontwerpen en uitvoeren van zorgvuldig geselecteerde synthese-experimenten te laten opdoen, en door deze ervaringen in gesprekssituaties te laten expliciteren.

In dit hoofdstuk zoek ik aansluiting bij een onderzoeksprogramma waarbinnen 'leren door spreken over eigen ervaringen' een belangrijk uitgangspunt is: dit is het programma 'empirische didaktiek'. In §4.1 bespreek ik dit programma. Belangrijkste oogmerk van deze bespreking is een explicitering van gezichtspunten die ik zal hanteren bij mijn verdere onderzoek (§4.2).

In een afsluitende paragraaf (§4.3) karakteriseer ik mijn onderzoek als geheel¹ en beschrijf ik de wijze waarop onderzoeksmateriaal is verzameld.

4.1 Empirische didaktiek

Het onderzoeksprogramma 'empirische didaktiek'² stoelt op drie uitgangspunten:

- leren op basis van eigen ervaringen ;
- zakelijk gesprek ;
- niveaus in de argumentatie.

Deze punten worden achtereenvolgens besproken.

Leren op basis van eigen ervaringen

Hoewel dit uitgangspunt door velen is verwoord³, wordt binnen dit programma meestal verwezen naar de door de scheikundeleraar Roest gegeven onderbouwing. In 1931 schreef hij in Faraday⁴:

"Ik herinner hier weer aan het beginsel: Het gaat hier niet om de leerlingen zoo spoedig mogelijk tot kleine scheikundigen te maken, maar om ze stelselmatig te leeren een groep feiten te overzien, te ordenen, er verband tusschen te leggen en tenslotte de gang van zaken te beïnvloeden naar hun wil. Het gaat er niet om daar te beginnen, waar anderen zijn geëindigd en hun de tot dusver verkregen resultaten mede te deelen of handig eigen te maken, het gaat er om ze te leeren werken, te leeren denken, de weg te leeren in het voor hen onbekende, en wel vanuit het bekende. (...) We moeten de leerlingen goed zichtbare dingen voorzetten, *aanknoopen bij datgene, wat ze dagelijks zien* en daarop verder gaan. Ze moeten aanvankelijk van *bekende* dingen iets *nieuws*

¹Met andere woorden: ik karakteriseer het vooronderzoek (beschreven in hoofdstuk 3) en het vervolgonderzoek (beschreven in hoofdstukken 5 en 6) als geheel.

²Onder deze titel is van de hand van Ten Voorde een aantal artikelen verschenen in het blad voor scheikunde- en natuurkundeleraars Faraday.

³Zie bijv. het voorwoord van Freudenthal in Van Hiele (1973) p. VII, en Koning (1948) p. 182.

⁴Roest (1931).

leeren, tusschen bekende feiten verband brengen. (...) De begripsvorming toch moet niet uit een boek, maar uit waarnemingen plaats hebben. Dit is de eenige wijze, waarop de leerling zelf begrippen leert vormen en hij naar zelfstandigheid geleid wordt, het hoofddoel van ons onderwijs" (Roest 1931, p. 62)

Ten Voorde laat in een artikel⁵ aan de hand van een protokol zien dat 'eigen ervaring' kan leiden tot een 'produktief onderwijsgesprek'. Het protokol betreft een gesprek tussen hemzelf en zijn leerlingen, welke volgde op een leerlingenproef, waarbij ze een stukje koper in zwaveldamp hadden gehouden. De leerlingen hebben bij deze proef gezien dat het koper ging gloeien, en dat er, nadat het gloeien was gestopt, een zwarte stof overbleef. Ten Voorde is er in dit gesprek als docent op gericht dat leerlingen gaan zien dat het gloeien een gevolg is van de warmte die bij de 'samenstellingsreactie' tussen koper en zwavel vrijkomt. De leerlingen verwoordden echter dat het koper volgens hen ging gloeien omdat de *zwaveldamp* warm was. Op een moment dat het gesprek al geruime tijd moeizaam verloopt, vraagt één leerlinge of het gloeien veroorzaakt kan zijn door het contact tussen koper en zwavel "net als je water op de ongebluste kalk gooit, dat dat ook warm wordt". Volgens Ten Voorde brengt deze leerlinge hier haar eigen ervaring met 'reactiewarmte' onder woorden, en is er op dat moment sprake van een produktief onderwijsgesprek:

"Aan het voorbeeld van direkte ervaring kan zichtbaar worden, dat de produktiviteit van een onderwijsgesprek hieruit voortkomt, dat leerlingen vanuit eigen ervaringen (eigen achtergrond) deelnemen aan het onderwijsgesprek - door die ervaringen in eigen taal te benoemen." (Ten Voorde 1978, p. 80)

Vervolgens stelt hij dat indien bij het konstrueren van een scheikunde-leergang of, zoals hij het benoemt, een 'scheikunde-onderwijsaanbod', voorbij wordt gegaan aan het uitgangspunt 'leren op basis van eigen ervaring', dit resulteert in onderwijs waarbij:

- men komt tot 'geforceerde uitleg': aan de leerlingen wordt geen gelegenheid gegeven om vanuit eigen ervaring gezichtspunten te kiezen en een eigen standpunt in te nemen ;
- uitspraken van docenten geen argumenten zijn, maar beweringen, omdat de ervaringsfeiten voor leerlingen ontbreken. Leerlingen komen dan tot formalisme (ook verbalisme of napraten genoemd).

Zakelijk gesprek

In 1962 publiceerde De Miranda met medewerking van Van Hiele⁶ een artikel waarin hij - om tot de ontwikkeling van een didaktiek te kunnen komen - een model ontwikkelt om onderwijssituaties mee te kunnen beschrijven. Hij koos voor een model waarin de 'leerstof'-zakelijke kant van onderwijssituaties centraal staat, los van pedagogische of psychologische aspecten: het 'zakelijk

⁵Ten Voorde (1978).

⁶De Miranda (1962).

gesprek'-model. Daarin worden twee personen opgevoerd, bijv. een leraar (A) en een leerling (B), die elkaar 'ontmoeten' in (spreken over) een zaak (Z, de leerstof). De belangrijkste voorwaarde voor een zakelijk gesprek is dat beiden *gericht* zijn op de zaak: de leraar wil de zaak voor de leerling toegankelijk maken en de leerling wil meer van de zaak te weten komen. De leraar heeft echter door zijn scholing een visie op de zaak verworven (Z_A) die voor de leerling niet direkt begrijpelijk is. De Miranda spreekt van een *negatieve gesprekssituatie*, indien de leraar de leerling *direkt* met zijn visie konfronteert. De laatste kan dan Z_A niet zien zoals de leraar die ziet en komt niet verder dan het leren van woorden (napraten, verbalisme). Indien de leraar echter *deskundig* is (in twee betekenissen: hij kent de zaak en kan zijn kennis overdragen) kan hij zich instellen op zijn leerling: hij richt zich op de visie van de leerling (Z_B) en spreekt slechts vanuit Z_A voor zover kommunikatie mogelijk is. Er is dan sprake van een *positieve gesprekssituatie*. De Miranda stelt met betrekking hiertoe:

"Hierdoor behoeft de leerling niet kritiekloos te aanvaarden, hij wordt niet geblind-doekt aan het handje door de moeilijkheden gevoerd, maar hij wordt gevormd tot iemand met een zelfstandige aanpak der problemen. B leert uiteindelijk iets van Z_A te zien, maar nu tegen een zelf verworven achtergrond van ervaring" (De Miranda 1962, p. 543)

Niveaus in de argumentatie

Het echtpaar Van Hiele-Geldof, beiden wiskundedocenten, konstateerden in de vijftiger jaren dat tijdens hun meetkundelessen soms sprake was van niet-verwachte diskontinuiteiten in de argumentaties van de leerlingen: een gedeelte van de klas sprak een taal die voor de rest nog onverstaanbaar was. Deze diskontinuiteiten interpreteerden zij als verschillende *niveaus-in-de-argumentatie*. De niveaus die de Van Hieles uiteindelijk gingen onderscheiden waren een visueel niveau (of grondniveau), een beschrijvend niveau en een theoretisch niveau.

Van Hiele geeft in zijn boek 'Begrip en Inzicht'⁷ een volgende omschrijving voor de drie niveau's:

- in het grondniveau beperkt het taalgebruik zich tot de aanduiding van in de waarneming duidelijk geworden configuraties. Een persoon die op dit niveau argumenteert zal niet inzien dat een 'vierkant' een 'ruit' is, omdat deze er niet 'uitziet' als een ruit: figuren worden herkend aan hun vorm. Tegen dit intuïtieve, 'aanschouwingsgebonden' oordeel is geen argumenteren mogelijk: er is nog geen relatienet aanwezig.
- in het beschrijvend niveau is de figuur een bundeling van eigenschappen (een ruit is een vierhoek met vier gelijk zijden, waarvan de diagonalen elkaar en de hoeken middendoor delen en waarvan de overstaande hoeken gelijk zijn). Een persoon zal kunnen

⁷ Van Hiele (1973) p. 91.

argumenteren dat een vierkant tot de ruiten gerekend mag worden, aangezien het al deze eigenschappen bezit.

- in het theoretisch niveau kunnen de eigenschappen logisch geordend worden. Pas dan kan men bijvoorbeeld zeggen, dat de eigenschap, dat een ruit een diagonaal tot symmetrie-as heeft, impliceert dat twee overstaande hoeken van een ruit gelijk zijn en dat een diagonaal deze hoeken halveert. Het bewijzen van eigenschappen behoort tot het argumenteren op het theoretisch niveau.

Indien een leraar zijn leerlingen aanspreekt in een niveau dat zij nog niet verworven hebben, dan zal blijken dat zij hem niet kunnen volgen; ze begrijpen er niets van. De leraar kan dan ook niet uitleggen (Ten Voorde zou hier later gaan spreken over *een kloof van onverstaanbaarheid*). Hoogstens kan hij ze algorithmes ('truukjes') leren, maar deze zullen niet kunnen berusten op inzicht. De leerlingen zullen deze algorithmes niet in een voor hen onbekende situatie kunnen toepassen en ze bovendien weer snel vergeten.

Implicaties voor onderwijs en onderzoek

Welke implicaties hebben deze uitgangspunten nu binnen dit programma voor de inrichting van onderwijs, voor onderwijzen en voor de manier waarop didactisch onderzoek wordt verricht?

• Onderwijsinrichting en onderwijzen

Het onderwijs zal zo ingericht moeten zijn dat lerenden in staat worden gesteld om op basis van eigen ervaring samenhangen te verwoorden in waargenomen verschijnselen, en aldus komen tot begripsontwikkeling. Deze ontwikkeling moet plaatsvinden in een gesprekssituatie (of durend gesprek). Dit impliceert dat lerenden opdrachten niet individueel uitvoeren maar in groepsverband: gesprekken tussen leerlingen onderling worden dan mogelijk.

Een docent, die met zijn leerlingen een op niveauverhoging gericht onderwijsgesprek wil voeren, moet er rekening mee houden dat de taal, die in verschillende niveau's wordt gesproken eveneens verschillend is, waarbij de taal uit een niveau, dat (nog) niet door een leerling is bereikt, voor deze niet verstaanbaar is. Eén van de belangrijkste taken waar de docent voor staat, is om het woordgebruik van zijn leerlingen voortdurend te interpreteren, om van daaruit te kunnen beslissen hoe hij zal deelnemen aan het gesprek. Vaktaal zal hij pas kunnen aanbieden als hij merkt dat de leerlingen daarvoor aanspreekbaar zijn, bijvoorbeeld wanneer zij zelf hebben ondervonden dat hun woordgebruik niet meer toereikend is om relaties te kunnen benoemen (taalnood). Hieruit volgt dat onderwijzen over een bepaalde zaak (of onderwerp) in feite niet op een *à priori* manier gepland kan worden, aangezien elke onderwijssituatie een unieke gebeurtenis is.

Hetzelfde geldt voor de konstruktie van onderwijsmateriaal. Ten Voorde beoogt dan ook ten behoeve van de inrichting van onderwijs een zogenoemde

didaktische structuur⁸ te achterhalen op basis van didactisch *onderzoek*, en wel binnen konkrete onderwijssituaties. In de opvatting van Ten Voorde is dit een in beginsel vóórtdurend proces: gekonstrueerd onderwijs vormt de basis voor nieuw onderzoek, dat weer de basis vormt voor onderwijsvernieuwing. Binnen zo'n cyclus van onderwijsvernieuwing onderscheidt hij de fasen 'evalueren - ontwerpen - onderwijzen'. Een interessante vraag is nu op welke wijze de evaluatie plaatsvindt.

• Onderzoek

Een konsekwentie van het gezichtspunt dat onderwijssituaties beschreven worden met het 'zakelijk gesprek'-model is dat in de evaluatie de aandacht vrijwel exclusief uitgaat naar het gesproken woord. Gesprekken worden vastgelegd op kassetteband en woordelijk uitgeschreven tot protokollen. Vervolgens wordt geprobeerd in deze protokollen aan te wijzen op welke manier het woordgebruik van de deelnemers verandert: momenten waarop leerlingen aanspreekbaar worden voor vaktermen of deze zelf gaan hanteren op een manier waaruit inzicht blijkt, worden benoemd als *productieve momenten*. Ook wordt gezocht naar momenten waarop het gesprek 'stokt', dat wil zeggen waar de deelnemers elkaar niet verstaan. Er wordt dan nagegaan om welke reden(en) een dergelijk moment optreedt; dit kan bijvoorbeeld het gevolg zijn van een geforceerde uitleg van de leraar (dit is een uitleg waarbij een ervaringsbasis ontbreekt) of doordat één van de leerlingen een niveauverhoging heeft gemaakt waar de anderen deze (nog) niet hebben gemaakt, en dus spreekt in een taal die voor de anderen niet verstaanbaar is.

4.2 Gehanteerde gezichtspunten bij mijn onderzoek

Het doel van de analyse van het onderzoeksprogramma 'empirische didaktiek' was een explicitering van gezichtspunten voor de evaluatie van door mij ontworpen onderwijs. Sommige gezichtspunten die in dit programma worden gehanteerd taxeer ik als bruikbaar voor mijn eigen onderzoek, andere echter niet. Daarover handelt deze paragraaf.

Evenals in de 'empirische didaktiek' zal mijn onderzoek zich richten op het analyseren van gesprekssituaties; tussen studenten onderling, en tussen hen en hun assistent. In de gesprekken wil ik proberen productieve en blokkerende momenten aan te wijzen. Daarbij zal ik mijn aandacht met name richten op gespreksmomenten welke betrekking hebben op relaties tussen 'hoeveelheden uitgangsstoffen' en respectievelijk reaktiviteit, selectiviteit en

⁸Ten Voorde (1987). Onder een didaktische structuur verstaat Ten Voorde een samenhang van chemische begrippen, die kan dienen als een fundering voor het ontwerpen van onderwijs. Hij acht een didaktische structuur daarvoor bruikbaar, wanneer de samenhang tussen de begrippen dusdanig is, dat daardoor onnodige 'kloven van onverstaanbaarheid' in het onderwijs vermeden kunnen worden.

syntheseplanning en op relaties tussen samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken.

Ik ga er *niet* vanuit dat de ontwikkeling van inzicht in een dergelijk relatienetwerk per se volgens een diskontinu proces zal verlopen. Ik verwacht dan ook dat een niveauschema zoals dat door Van Hiele en Ten Voorde is geformuleerd niet bruikbaar zal zijn als beschrijvingsinstrument voor de door mij beoogde inzicht-ontwikkeling. Ik denk bovendien dat een assistent, die wordt gekonfronteerd met argumentaties en keuzen waaruit geen of onvoldoende inzicht in het relatienetwerk blijkt, wel kan uitleggen welke relaties er zijns inziens bestaan. Bij de selectie van experimenten zal ik namelijk als criterium hanteren dat de studenten de theoretische instrumenten, waarmee de genoemde relaties kunnen worden beschreven, in beginsel kunnen beheersen, in die zin dat deze aan de orde zijn gekomen in het curriculum. Het is dan ook niet mijn doelstelling dat studenten 'nieuwe' theorie leren, anders dan syntheseplanningstheorie. Wel is het de bedoeling dat zij leren om theorie *in operationele zin* te gebruiken, of anders gezegd, leren toe te passen bij het ontwerpen van syntheseprocedures.

Op grond hiervan kom ik tot de stelling dat uitleggen 'hoe het zit' in principe wel mogelijk is (studenten kunnen wel 'begrijpen'), maar als niet zinvol moet worden beschouwd (de studenten zullen geen inzicht in operationele zin verwerven). De vraag hoe onderzocht kan worden op welke momenten het onderwijzen van de assistent het leren van de studenten ondersteunt of juist blokkeert, kan nu worden toegespitst: ik zal speciaal aandacht hebben voor momenten dat er sprake is van 'geforceerde uitleg' en het niet toelaten dat studenten hun eigen keuzen in de praktijk brengen ('sturen' van de assistent), en voor de vraag in hoeverre dit daadwerkelijk het leren van de studenten blokkeert. Daarnaast zal ik uiteraard nagaan op welke momenten de assistent wel vrijheid van gezichtspuntkeuzen in de argumentatie en van ontwerpkeuzen toelaat, en in hoeverre dit leidt tot produktieve momenten. In mijn opvatting is er sprake van een produktief moment als een student (bijvoorbeeld tijdens een nabespreking) zelf een samenhang tussen zijn keuzen en de resultaten van de synthese kan verwoorden. Ik sluit daarmee aan bij de uitgangspunten *eigen ervaring en gesprek*.

Tevens wil ik proberen aan te wijzen in hoeverre studenten bij het ontwerpen van syntheseprocedures in de laatste ronde steunen op eigen ervaringen die zij hebben opgedaan en geëxpliciteerd bij de voorgaande experimenten. Dit wil ik doen door na te gaan op welke momenten zij *reflekteren* op deze ervaringen en deze reflectie ook produktief is in het kader van de ontwerptaak. Op die manier wil ik vaststellen of deze experimenten daadwerkelijk - zoals beoogd - voor wat betreft inhoud, volgorde en inrichting als 'voorbereidend' op deze taak kunnen worden beschouwd.

Ik zal niet zozeer aandacht besteden aan de vraag of, en zo ja, op welke manier het *taalgebruik* van studenten zich tijdens gesprekken wijzigt, en of zij aanspreekbaar worden voor vaktaal. In het programma 'empirische didaktiek'

wordt dit als 'sensor' gebruikt voor de mate waarin sprake is van begripsontwikkeling. Voor mij is de mate waarin aandacht groeit voor de uitgebreidheid van het relatienetwerk en de mate waarin studenten leren relaties te operationaliseren in het kader van hun ontwerp taak de belangrijkste sensor.

4.3 Beschrijving van mijn onderzoek

Cyclisch onderzoek

In § 4.1 heb ik geschreven dat binnen het programma 'empirische didaktiek' de ontwikkeling van een didactische structuur voor onderwijs in een opvolging van cycli van evalueren - ontwerpen - onderwijzen plaatsvindt. Mijn zoeken naar een dergelijke structuur is feitelijk volgens eenzelfde proces verlopen.

Mijn onderzoek kende aanvankelijk als doelstelling de ontwikkeling van onderwijs waarbinnen studenten zouden leren synthesesekondities op basis van kwantitatieve argumentatie zover mogelijk te specificeren; dit onderwijs zou moeten aansluiten op het vierrondensysteem en dus geprogrammeerd moeten worden in de tweede vier weken van het praktikum. Voorop stond dat dit onderwijs een ontwerpgericht karakter zou moeten kennen; de problemen op het gebied van theorie-praktijk integratie in voorschriftgecentreerde praktika onderwijs waren immers genoegzaam in de literatuur en in het proefschrift van De Jager beschreven.

In de *nulde cyclus* ben ik gestart met de evaluatie van het vierrondensysteem⁹. De Jager had reeds gekoncludeerd dat studenten in zijn systeem nauwelijks toekwamen aan specificering van synthesesekondities op basis van fysisch-chemische theorie. Een gevolg daarvan was dat mijn vooronderzoek (beschreven in hoofdstuk 3) zich voornamelijk zou moeten richten op het opsporen van knelpunten op dat gebied, waarvan niet vooraf was te voorspellen of deze zouden samenhangen met inhoud van experimenten en van opdrachten, begeleiding van assistenten en kennis van studenten, of een combinatie daarvan. Om deze samenhangen te kunnen beschrijven heb ik protokolanalyse en analyse van vakinhoud en kurrikulum als evaluatie-instrumenten gehanteerd.

Uit deze evaluatie bleek dat onvoldoende criteria ontwikkeld konden worden voor de inrichting van het aanvankelijk beoogde onderwijs. Wel was ik in staat om op basis van een inventarisatie van knelpunten een ontwerp te maken voor een eerste versie van een eigen onderwijsvoorstel (dat ik verder

⁹Ik beschouw dit als een begin-cyclus ondanks het feit dat ik, teneinde het 'onderzoeksveld' te verkennen, daaraan voorafgaand observaties heb verricht bij voorbesprekingen in het reguliere praktikum. Aangezien hierop geen onderwijskonstruktie (ontwerpen) heeft plaatsgevonden beschouw ik deze verkenning niet als een onderdeel van een cyclus. Ik geef deze cyclus het rangorde-getal nul omdat het hier niet de evaluatie van een eigen onderwijsontwerp, maar van een ontwerp van De Jager betreft (door mij vooronderzoek genoemd: zie hoofdstuk 3).

als 'hoeveelheden uitgangsstoffen' zal benoemen). Dit ontwerp werd vervolgens uitgevoerd, waarbij onderzoeksmateriaal werd verzameld.

In de *eerste cyclus* werd deze eerste versie geëvalueerd¹⁰, naar aanleiding waarvan ik in samenwerking met twee leden van de Vakgroep Chemiedidactiek¹¹ tot een aantal wijzigingen kwam. Tijdens de uitvoering van de aldus ontwikkelde tweede versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' werd voor de laatste maal onderzoeksmateriaal verzameld.

In het begin van de *tweede cyclus* werd deze tweede versie geëvalueerd¹². Er volgde geen nieuwe ontwerpfase.

Verzamelen van onderzoeksmateriaal

Enige weken voor de aanvang van een praktikum zond ik aan alle studenten die hieraan zouden deelnemen een brief, waarin ik hen verzocht om mee te werken aan mijn onderzoek. Ik legde in het kort uit dat het zou gaan om onderwijs waarin niet - zoals gebruikelijk - bestaande voorschriften centraal zouden staan maar waarin zij de opdracht zouden krijgen om zelf (gedeelten van) syntheseprocedures te ontwerpen. Ik wees er nadrukkelijk op dat deelname geheel op basis van vrijwilligheid zou zijn, en dat op weigering geen enkele sanktie stond. Ik vermeldde bovendien dat ik in rapportage's over het onderzoek anonimiteit zou nastreven door geen namen te gebruiken¹³.

De respons voor deelname aan het vierrondensysteem en aan de eerste versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' was zo hoog dat niet alle studenten die zich hadden opgegeven konden deelnemen. Toen ik dit bij aanvang van het praktikum bekend maakte trok zich spontaan een aantal van hen terug. Voor de uitvoering van de tweede versie van mijn ontwerp had zich niet het door mij beoogde aantal studenten (vier) aangemeld. Een persoonlijk verzoek om deel te nemen, waarbij ik naar waarheid vermeldde dat de reacties van vorige deelnemers in het algemeen positief waren, kon dit probleem verhelpen.

Het verzamelen van onderzoeksmateriaal verliep in alle cycli op dezelfde wijze. Nadat de studenten op de eerste praktikumdag een partner hadden gekozen¹⁴ werd aan de koppels het experimentele onderwijsmateriaal uitgereikt. Daarna werd hen - voor zover beschikbaar - een ruimte toegewezen waar zij gezamenlijk aan de opdrachten konden gaan werken; omdat overleg tussen de studenten mogelijk moest zijn, was de bibliotheek hiervoor geen

¹⁰Ik heb er voor gekozen de beschrijving van het ontwerp en de uitvoering van deze eerste versie niet te geven in hoofdstuk 3, maar in hoofdstuk 5, ondanks het feit dat deze twee fasen tot de nulde cyclus behoren.

¹¹H.F. van Sprang en P.H. van Roon.

¹²Ontwerp, uitvoering en evaluatie van deze tweede versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' worden beschreven in hoofdstuk 6.

¹³Ik gebruik hier het woord 'nastreven' en niet 'garanderen': weliswaar duid ik in dit proefschrift studenten en assistenten niet met hun naam aan, maar het is mogelijk dat personen elkaar herkennen aan weergegeven uitspraken.

¹⁴'Koppelvorming' liet ik zoveel mogelijk aan de studenten zelf over: ik wilde niet het risico lopen dat het onderwijs en het onderzoek gefrustreerd zouden worden door studenten, die elkaar wellicht niet zouden mogen, tot 'samenwerken' te veroordelen.

geschikte plaats. Wel hadden zij de vrijheid om alle daarin aanwezige literatuur - behalve de voorschriftboeken - te raadplegen. Alle gesprekken tussen de studenten onderling werden op kassetteband opgenomen; mijns inziens relevante gesprekken zijn achteraf uitgeschreven tot *protokollen*. Hetzelfde gebeurde met alle georganiseerde gesprekken (voor-, na- en eventueel tussenbesprekingen) tussen hen en hun assistent. Het is mogelijk dat studenten op bepaalde momenten, die buiten deze besprekingen vielen, aan assistenten vragen hebben gesteld die niet op band geregistreerd zijn; in die gevallen dat ik daarbij aanwezig was, heb ik dergelijke gesprekken zo goed mogelijk genotuleerd.

Van alle koppels heb ik nadat zij een experiment hadden uitgevoerd de laboratoriumjournaals ingenomen of gefotokopiëerd. De journaals vormden een belangrijke aanvulling bij de bandopnamen, omdat in sommige gevallen uit de laatste alleen bleek *dat* studenten iets opschreven; met behulp van de journaals kon meestal achterhaald worden *wat* zij hadden opgeschreven.

Tijdens de uitvoering van experimenten is niet op systematische wijze geobserveerd, omdat ik dit niet kon combineren met mijn assisteertaak¹⁵. Ik heb me noodgedwongen beperkt tot het noteren van zaken (handelingen en uitspraken) die mij opvielen op momenten dat ik op de zaal aanwezig was.

Ontwikkeling van het onderzoek

De ontwikkeling van mijn onderzoek tot op heden valt samen met een ontwikkeling van gezichtspunten voor protokolanalyse en van mijn visie op onderwijs. Ik zal deze vanuit een terugblik beschrijven.

Ik ben mijn onderzoek gestart met verkennende observaties tijdens voorbesprekingen op het reguliere praktikum; met name die waarin studenten opdracht kregen om in voorschriften gegeven kondities met behulp van fysisch-chemische theorie te 'verklaren'¹⁶. Zij moesten dan bijvoorbeeld bij hoge-temperatuur syntheses¹⁷ op basis van G^0 -waarden en bij elektrochemische syntheses op basis van E^0 -waarden berekenen of bij de voorgeschreven temperatuur respectievelijk het voorgeschreven voltage een bepaalde, door de assistent genoemde ongewenste reactie zou kunnen verlopen. In deze eerste fase van mijn onderzoek had ik vooral aandacht voor de vraag in hoeverre studenten in staat waren deze opdrachten *korrekt* uit te voeren. Dit laat zich omschrijven als een *chemisch gezichtspunt*.

Een dergelijk gezichtspunt hanteerde ik ook bij de eerste analyses van de observaties die binnen het vierrondensysteem zijn verricht. Ik konstateerde dat studenten er meestal niet in slaagden om tot een specificering van

¹⁵Vanwege het feit dat ik geen criteria heb kunnen ontwikkelen voor effectief onderwijs aan assistenten, zal ik de assistentie bij de uitvoering van de twee versies van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' zelf verzorgen.

¹⁶Vanwege deze aandachtselektie heb ik me in deze oriëntatie-periode beperkt tot observaties bij anorganische experimenten.

¹⁷Hiermee bedoel ik syntheses waarbij alleen gasvormige en vaste uitgangsstoffen en produkten zijn betrokken. Meestal wordt bij deze syntheses een relatief hoge temperatuur gehanteerd.

kondities te komen; ik schreef dit toe aan een gebrekkige theoretische kennis. Pas bij hernieuwde analyse (die in een later stadium van dit onderzoek plaatsvond) kreeg ik ook oog voor de rol van de *chemische inhoud* van de desbetreffende syntheses: deze maakte specificering niet altijd mogelijk. In deze fase van mijn onderzoek was ik erop gericht om experimenten te vinden die dit wel mogelijk zouden maken.

Wat in een nog later stadium ging opvallen was dat in opeenvolgende ronden geen ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie, reactiviteits-konditie-relaties, selektiviteits-konditie-relaties en in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken in het argumenteren van studenten kon worden aangewezen. Daarmee samenhangend kreeg ik oog voor het feit dat studenten bij het ontwerpen van syntheseprocedures niet reflekterden op voorgaande ervaringen, terwijl dit me een noodzakelijke voorwaarde leek voor een dergelijke ontwikkeling. Ik kreeg aandacht voor de vraag in hoeverre de volgorde van synthese-experimenten en ontwerptaken in het vierrondensysteem de ontwikkeling van inzicht in het volledige relatienetwerk kon induceren. Ik zocht met andere woorden niet alleen meer naar een samenhang tussen het argumenteren van studenten en de chemische inhoud van afzonderlijke experimenten, maar ook tussen het argumenteren en de structuur van het vierrondensysteem. Ik kwam daarbij tot de konstatering dat studenten soms keuzen moesten maken waarop zij in voorgaande ronden niet konden zijn voorbereid.

Ook de rol van assistenten kwam nu in beeld. Het bleek dat zij tijdens voorbesprekingen vaak sturend optraden en daardoor studenten vaak de gelegenheid ontnamen om eigen ontwerpvoorstellen in de praktijk uit te voeren. Tijdens nabesprekingen kon daardoor slechts in beperkte mate een evaluatie van deze voorstellen centraal staan. Ook tijdens deze besprekingen vond dus nauwelijks reflectie op eigen argumentaties en keuzen plaats.

Ik taxeerde dat het weinig zinvol zou zijn om onderwijs in te richten waarin nagestreefd zou worden dat studenten zouden leren om synthese-kondities te specificeren, als in het voorgaande onderwijs de voornoemde inzichten in onvoldoende mate ontwikkeld waren. Mijn onderzoek ging zich dan ook richten op het achterhalen van een structuur voor onderwijs waarin een geleide ontwikkeling van deze inzichten zou kunnen plaatsvinden. Een voorwaarde was dat experimenten in de opeenvolgende ronden op elkaar voorbereidend dan wel voortbouwend zijn, zodat studenten productief gebruik kunnen maken van in voorgaande ronden opgedane en geëxpliciteerde ervaringen.

Daartoe maakte ik twee onderwijsontwerpen voor 'hoeveelheden uitgangsstoffen'. Het eerste ontwerp kwam in belangrijke mate tot stand op basis van intuïtieve inrichtingscriteria. De evaluatie in de eerste cyclus leidde tot een explicitering en bijstelling van criteria, aan de hand waarvan ik een tweede ontwerp heb gemaakt.

Gesprekken blijven het belangrijkste objekt van onderzoek. Mijn aandacht zal zich richten op de vraag in hoeverre sprake is van de ontwikkeling van voorgenoemde inzichten in operationele zin. Ik zal daarbij nagaan welke rol de inhoud en volgorde van geselecteerde synthese-experimenten en bijbehorende opdrachten hierin vervullen. Dit komt neer op de vraag of de synthese-experimenten chemisch-inhoudelijk en qua opdrachten zodanig op elkaar aansluiten dat reflectie op voorgaande leerervaringen produktief kan zijn bij de ontwerptaak in volgende ronden. Tevens wil ik nagaan welke rol de begeleiding van de assistent hierin vervult. Dit komt neer op de vraag welke gespreksvoering van de assistent leidt tot produktieve respektievelijk blokkerende momenten.

Protokollen zullen dus geanalyseerd gaan worden vanuit een chemie-didaktisch gezichtspunt.

5 Onderzoek naar hoeveelheidsargumentaties: cyclus 1

In § 3.7 heb ik aangegeven dat ik wilde komen tot de inrichting van onderwijs waarbinnen studenten zouden leren om, vanuit inzichten in syntheseplanningstheorie en respectievelijk reaktiviteits- en selektiviteits-hoeveelheids-relaties, beslissingen te nemen met betrekking tot hoeveelheden uitgangsstoffen, en waarbinnen zij zouden leren om, vanuit inzicht in de samenstelling van scheidingsmengsels in semikwantitatieve zin, scheidings technieken te selekteren.

Voor mijn onderzoek aan dit onderwijs is in hoofdstuk 4 een kader aangegeven.

In §5.1 worden de in §3.7 geformuleerde criteria voor dit onderwijs nader uitgewerkt, en de op basis van deze criteria geselecteerde synthese-experimenten beschreven. In §5.2 worden de ontwerptaken die bij deze experimenten zijn verstrekt, en de verwachte en beoogde onderwijsresultaten beschreven. Daarna volgt een weergave van de onderzoeksresultaten die bij de uitvoering zijn verzameld (§5.3 tot en met §5.5). In een afsluitende paragraaf (§5.6) worden de resultaten bediscussieerd.

5.1 Inhoud en volgorde van synthese-experimenten

Ronde-kriteria

Ik beoogde dat de ontwikkeling van operationele, op elkaar betrokken inzichten kon plaatsvinden aan de hand van een drietal experimenten, welke over drie ronden zijn geprogrammeerd. In de eerste twee ronden zou telkens een deel van het relatienetwerk worden geproblematiseerd.

Ik koos ervoor om de thema's 'syntheseplanning', 'reaktiviteit' en 'samenstelling van scheidingsmengsels' in de eerste ronde te problematiseren. In §3.7 heb ik geformuleerd dat hiervoor synthese-experimenten in aanmerking komen die als kenmerk hebben dat de vormingsreakties een niet-aflopend karakter kennen, en waarbij één van de uitgangsstoffen niet of nauwelijks door middel van één (of een combinatie) van de op Maken II beschikbare scheidingstechnieken van het produkt gescheiden kan worden.

Om te bereiken dat studenten zelf zouden kunnen vaststellen dat de reakties niet-aflopend zijn, heb ik gekozen voor reakties die in de meeste leerboeken beschreven worden en die tevens in voorgaande studie-onderdelen zijn behandeld. Gezien de mogelijkheid dat zij desondanks niet tot deze vaststelling zouden komen, heb ik er tevens voor gekozen het scheidingsmengsel met behulp van een karakteriseringsmethode te laten analyseren; het thema 'reaktiviteit' kon dan op basis van 'eigen ervaring' geproblematiseerd worden.

In de tweede ronde wilde ik het thema 'selektiviteit' problematiseren door daar voor synthese-experimenten te kiezen waarbij uit één set uitgangsstoffen

twee produkten (een hoofdprodukt en een ongewenst produkt) worden gevormd. Bij de selectie van experimenten heb ik als criterium gehanteerd dat het desbetreffende ongewenste produkt met behulp van een karakteriserings-techniek in scheidingsmengsels aantoonbaar zou zijn, om zo een basis voor eigen ervaring te kunnen verschaffen. Een aanvullend criterium dat ik heb gehanteerd, is dat de vorming van het ongewenste produkt voor studenten (eventueel na karakterisering) *beargumenteerbaar* zou zijn; op die manier wilde ik bereiken dat zij zouden gaan onderkennen dat de vorming van dergelijke produkten in principe voorspeld kan worden, in de hoop dat zij in de derde ronde in de voorbereidingsfase zouden gaan onderzoeken of, en zo ja welke, ongewenste produkten daar gevormd zouden kunnen worden.

De synthese-experimenten in de derde (en laatste) ronde moesten voldoen aan het criterium dat keuzen van relatieve hoeveelheden uitgangsstoffen en van scheidingstechnieken inzicht in het relatienetwerk vraagt; in deze ronde kon dan worden nagegaan in hoeverre een ontwikkeling van deze inzichten in de voorgaande ronden had plaatsgevonden. De gesynthetiseerde produkten dienden wat betreft samenstelling geanalyseerd te kunnen worden, om reflectie op argumentaties en keuzen op basis van eigen ervaring mogelijk te maken.

Ik heb me ook nu gekonformeerd aan de eis van de praktikumleiding dat organische en anorganische syntheses om en om worden geprogrammeerd. Daarnaast heb ik me aangesloten bij de keuze van De Jager om studenten in *koppels* te laten samenwerken bij het ontwerpen van *tweelingexperimenten*. Dat studenten daardoor met elkaar zouden gaan overleggen kon naar mijn verwachting belangrijk bijdragen aan het beoogde leerproces; bovendien zou dit proces onderzocht kunnen worden.

Geselecteerde synthese-experimenten

• Eerste ronde

Uitgaande van de selectiekriteria voor deze ronde koos ik voor de volgende tweelingexperimenten:

- route 1: de bereiding van de ester pentylacetaat uit pentanol en azijnzuur met zwavelzuur als katalysator.
- route 2: de bereiding van de ester hexylformiaat uit hexanol en mierzuur met zwavelzuur als katalysator.

Voor beide routes geldt dat de alcohol niet op effectieve wijze met behulp van de beschikbare scheidingsmethoden (destillatie, uitvriezen en extractie) van de ester gescheiden kan worden. Studenten zouden dit kunnen afleiden uit het feit dat voor deze stoffen de verschillen in kookpunten, smeltpunten en oplosbaarheden in verschillende oplosmiddelen zeer gering zijn¹.

¹Voor een overzicht van fysische eigenschappen van uitgangsstoffen en produkten die bij de synthese-experimenten in de eerste, tweede en derde ronde gebruikt c.q. gevormd worden verwijs ik naar bijlage D.

De vorming van esters uit alkoholen en alkaanzuren verloopt in het algemeen volgens een evenwichtsreactie. In de meeste organische leerboeken wordt dit vermeld².

• Tweede ronde

Teneinde het thema 'selektiviteit' te problematiseren koos ik voor de volgende tweelingexperimenten:

- route 1: de bereiding van chloropentamminechroom(III)chloride ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$) uit chroom(III)chloride (CrCl_3) en vloeibaar ammoniak.
- route 2: de bereiding van hexamminechroom(III)chloride ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) uit chroom(III)chloride (CrCl_3) en vloeibaar ammoniak met natriumamide (NaNH_2) als katalysator.

In een voorschrift voor de synthese van chloropentamminechroom(III)-chloride³ wordt vermeld dat bij deze synthese (onvermijdelijk) hexamminechroom(III)chloride als ongewenst produkt wordt gevormd. Deze synthese voldoet mijns inziens aan het criterium dat de vorming van het ongewenste produkt beargumenteerbaar is, aangezien de laatstgenoemde stof in route 2 uit dezelfde uitgangsstoffen - maar dan in aanwezigheid van NaNH_2 als katalysator - als *hoofdprodukt* wordt gevormd. Ik acht het aldus verklaarbaar, zo niet voorspelbaar dat deze stof in route 1 ook zonder de desbetreffende katalysator in zekere mate kan worden gevormd.

Door wassen met water kan chloropentamminechroom(III)chloride van hexamminechroom(III)chloride gezuiverd worden. Het produkt kan door middel van herkristallisatie in water gezuiverd worden van eventuele andere verontreinigingen. Voor hexamminechroom(III)chloride volstaat het om alleen te herkristalliseren.

• Derde ronde

Voor de derde ronde koos ik voor de volgende tweelingexperimenten:

- route 1: de bereiding van 2-fenyl-2-propanol uit magnesium, broombenzeen en aceton in ether.
- route 2: de bereiding van 2-fenyl-2-propanol uit magnesium, methyljodide en acetofenon in ether.

In beide routes is de vormingsprocedure te onderscheiden in drie stappen: in een eerste stap worden uit magnesium en broombenzeen respektievelijk methyljodide de Grignardreagentia fenylmagnesiumbromide respektievelijk methylmagnesiumjodide gevormd. In een tweede stap ontstaat na toevoegen van de keton (respektievelijk aceton en acetofenon) aan het Grignardreagens een tussenprodukt, $\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{MgBr}$. Door in een derde stap dit tussenprodukt te hydrolyseren met - eventueel aangezuurd - water ontstaat het

²Zie bijv. Allinger (1971), p. 528: "Simple esters are usually prepared in the laboratory by allowing a mixture of a carboxylic acid and an alcohol to react in the presence of a mineral acid. (...) The reaction comes to equilibrium with appreciable amounts of the starting materials remaining."

³Brauer (1962), p. 1185.

eindprodukt. Grignardreagens, dat niet tijdens de vorming is omgezet, wordt daarbij gehydrolyseerd tot benzeen respectievelijk methaan.

Ik taxeerde dat aan de hand van het tweelingexperiment uit deze derde ronde kon worden nagegaan in welke mate hoeveelheidskeuzen en selectie van scheidingstechnieken zouden plaatsvinden vanuit operationeel inzicht in het relatienetwerk. Dit omdat onder andere de volgende relaties aanwijsbaar zijn:

- Voor route 2 geldt dat acetofenon en het produkt 2-fenyl-2-propanol niet op effectieve wijze door middel van één van de beschikbare scheidingstechnieken van elkaar gescheiden kunnen worden. Keuze van een ondermaat acetofenon ten opzichte van methylmagnesiumjodide verdient om die reden de voorkeur. Deze keuze vraagt inzicht in *syntheseplanningstheorie* en in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken.
- In de eerste vormingsstap bestaat de mogelijkheid dat een ongewenste reactie verloopt tussen het halogenide en het inmiddels gevormde Grignardreagens. Deze reactie, die doorgaans wordt aangeduid met de term 'koppelingsreactie', kan als volgt worden weergegeven: $R-X + R-Mg-X \rightarrow R-R + MgX_2$. De mate waarin deze reactie verloopt is volgens sommige bronnen⁴ afhankelijk van de snelheid waarmee het halogenide aan het magnesium wordt toegevoegd, *maar ook van de toegevoegde hoeveelheid halogenide ten opzichte van magnesium*. Keuze van de hoeveelheid halogenide ten opzichte van magnesium vraagt dus inzicht in *selektiviteits-hoeveelheids-relaties*.
- Gespecificeerde keuzen van hoeveelheden (onder andere gericht op het 'wegreageren' van acetofenon en op het onderdrukken van de koppelingsreactie) vraagt inzicht in *reaktiviteits-hoeveelheids-relaties*.

5.2 Ontwerptaken: verwachte en beoogde onderwijsresultaten

- Eerste ronde (de bereiding van pentylacetaat en hexylformiaat)

Aan de studenten werden in de eerste ronde voorschriften⁵ voor de vormingsprocedure verstrekt. De opwerkingsprocedure dienden zij zelf te ontwerpen. In de eerste ronde wilde ik studenten nog niet de opdracht geven om tijdens de *voorbereidingsfase* tot keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen te komen: aangezien dit het eerste synthese-experiment was dat studenten sinds hun eerste jaar zouden doen, taxeerde ik dat zij nog niet zouden beschikken

⁴Zie bijv. Wilkinson et al (1982), p. 157: "The method of Grignard preparation may have a considerable influence on this coupling and slow addition of halide or, in some cases, a larger excess of magnesium may reduce its occurrence".

⁵De studententekst van de eerste versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' is opgenomen in bijlage B.

over een voldoende inzicht in syntheseplanningstheorie en reaktiviteits-hoeveelheids-relaties om deze keuzen beargumenteerd te kunnen maken. Ik stelde mij voor dat gedurende de *voorbepreking* en de *uitvoering* van het experiment een aanzet kon worden gegeven tot een ontwikkeling van deze inzichten. Het volgende 'scenario' stond mij daarbij voor ogen:

In de vormingsvoorschriften worden *equimolaire* hoeveelheden alkaanzuur en alcohol gehanteerd. Ik nam als uitgangspunt dat studenten het niet-aflopende karakter van de reacties niet zouden onderkennen, en dat hun ontwerpvoorstellen voor de opwerkingsprocedures dus alleen zouden zijn betrokken op het produkt, water en zwavelzuur. Tijdens de voorbespreking wilde ik hen op de mogelijkheid wijzen dat de op te werken mengsels nog niet-omgezette uitgangsstoffen zouden bevatten, en aansluitend de vraag stellen of dit een bijstelling van hun ontwerpvoorstellen noodzakelijk zou maken. Ik ging ervan uit dat zij *pas naar aanleiding van deze vraag* tot de ontdekking zouden komen dat de alcoholen en de esters niet effectief van elkaar gescheiden zouden kunnen worden. Ik wilde hen dan opdragen om het vormingsvoorschrift uit te voeren en de aldus bereide mengsels te analyseren met behulp van gaschromatografie, teneinde te kunnen vaststellen of deze werkelijk uitgangsstoffen zouden bevatten. Tijdens een tweede, hierop volgende bespreking (te benoemen als tussenbespreking) zou geconstateerd moeten worden dat dit inderdaad, en wel in aanzienlijke mate, het geval was. Ik wilde dan vragen welke maatregel zij voorstelden om er voor te zorgen dat de alcoholen zouden wegreageren. Ik *taxeerde* dat studenten zouden voorstellen om een overmaat alkaanzuur toe te voegen, of om het mengsel langer te laten refluxen. In het eerste geval zou er sprake kunnen zijn van een eerste aanzet tot de in deze ronde beoogde inzichtontwikkeling.

De studenten zouden vervolgens met behulp van gaschromatografie moeten bepalen welke hoeveelheid alkaanzuur extra (ten opzichte van de voorgeschreven hoeveelheid) moest worden toegevoegd om mengsels te bereiden die met het oog op de opwerking acceptabel kleine hoeveelheden alcohol zouden bevatten⁶.

Het produkt zouden zij op de door henzelf voorgestelde wijze zuiveren en eveneens met behulp van gaschromatografie analyseren. De analyseresultaten konden dan in een nabespreking centraal staan bij de evaluatie van de opwerkingsvoorstellen.

In hoeverre in de eerste ronde aandacht ontstond voor de thema's 'syntheseplanning', reactiviteit' en 'samenstelling van scheidingsmengsels' zal worden nagegaan in §5.3.

- Tweede ronde (de bereiding van chloropentaminechroom(III)chloride en hexaminechroom(III)chloride)

Ook in de tweede ronde werden voor beide routes vormingsvoorschriften verstrekt en hadden studenten de taak om opwerkingsprocedures te ont-

⁶Het vaststellen van een zuiverheidsnorm wilde ik aan hen zelf overlaten.

werpen. De voorschriften bevatten informatie over hoeveelheden uitgangsstoffen, toevoegsnelheid en reaktietijd. Het enige verschil tussen de beide voorschriften is dat in route 2 natrium en ijzer(III)nitraat wordt toegevoegd en in route 1 niet.

Ik verwachtte dat studenten niet uit zichzelf zouden onderkennen dat deze twee stoffen in ammoniak resulteren in de vorming van natriumamide (NaNH_2)⁷, dat zij daardoor niet zouden onderkennen dat NH_2^- in route 2 als katalysator fungeert bij de vorming van $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ uit $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ en dat zij dan niet zouden argumenteren dat het hexaminecomplex in route 1 ook zonder deze katalysator als ongewenst produkt kan worden gevormd.

Om te bereiken dat studenten in ieder geval zouden kunnen ontdekken dat de vorming van het produkt van route 2 gekatalyseerd wordt door NH_2^- , diende de opdracht: "Stel indien mogelijk een reaktiemechanisme op. Raadpleeg hiervoor zonodig een leerboek". In een in de handbibliotheek aanwezig leerboek⁸ wordt een mechanisme voor de uitwisseling van het chloor-ligande in $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ voor het zesde ammoniak-ligande beschreven. In dit mechanisme vervult NH_2^- een functie als katalysator. Het was voor mij de vraag of studenten op basis van deze informatie zouden argumenteren dat in route 1 het hexaminecomplex ook zonder deze katalysator zou kunnen worden gevormd.

Tijdens een voorbespreking wilde ik nagaan tot welke opwerkingsvoorstellen de studenten waren gekomen, en met name op welke stoffen deze voorstellen waren betrokken. De vraag was of deze gericht waren op de verwijdering van ongewenste produkt(en), en zo ja, welke. Ik achtte een reële kans aanwezig dat de studenten *geen* aandacht zouden hebben gehad voor mogelijke ongewenste produkten.

Ook in deze ronde wilde ik daarom de studenten hun ruwe produkt laten karakteriseren, in dit geval met behulp van infraroodspektroskopie (IR). De verkregen spektra zouden bij een tussenbespreking centraal moeten staan: vergelijking met referentiespektra zou tot de konklusie moeten leiden dat het ruwe produkt van route 1, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, in ieder geval verontreinigd was met het produkt van route 2, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Omdat voor chloropentaminechrom(III)chloride in de beschikbare literatuur geen spectrum wordt gegeven, wilde ik spektra van produkten, die ik voorafgaand aan het van start gaan van het praktikum gesynthetiseerd en gezuiverd had⁹, als referentiespektra laten fungeren. Ik had daarbij naast spektra van de beide gezuiverde produkten ook spektra laten opnemen van de *ongezuiverde* produkten. Bij beschouwing hiervan bleek dat mijn verwachting, dat hexaminechrom(III)chloride als verontreiniging in chloropentaminechrom(III)chloride met behulp van IR

⁷Het ijzer(III)nitraat wordt door natrium gereduceerd tot fijn verdeeld, metallisch ijzer. Dit ijzer katalyseert vervolgens de reactie $\text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NaNH}_2 + 1/2\text{H}_2$.

⁸Purcell & Kotz (1977).

⁹Deze had ik gesynthetiseerd volgens de voorschriften die als basis hadden gediend voor de experimenten in de tweede ronde.

aangetoond kon worden, niet uitkwam. De experimenten voldeden daardoor feitelijk niet aan het criterium dat het problematiseren van het thema 'selektiviteit' kon plaatsvinden op basis van eigen analyseresultaten of waarnemingen. De tijd die mij nog restte voor het van start gaan van het praktikum was echter te kort om nog andere synthese-experimenten te selecteren. Ik besloot daarom om het hier beschreven tweelingexperiment op het programma te laten staan.

In hoeverre in deze ronde - ondanks het ontbreken van eigen ervaring - toch aandacht ontstond voor het thema 'selektiviteit', zal worden nagegaan in §5.4.

• Derde ronde (de bereiding van 2-fenyl-2-propanol op twee manieren)
Studenten hadden in deze ronde de taak om, evenals in de voorgaande ronden, ontwerpvoorstellen te doen voor opwerkingsprocedures; voor het eerst moesten zij ook reeds tijdens de voorbereiding voorstellen doen met betrekking tot te gebruiken hoeveelheden uitgangsstoffen. In de voorschriften voor beide routes wordt vermeld van welke hoeveelheid magnesium uitgegaan moest worden (0.25 mol). De studenten hadden de taak om een voorstel te doen voor de hoeveelheden broombenzeen respectievelijk methyllodide, en voor de hoeveelheden aceton respectievelijk acetofenon die zij wilden gebruiken. Er dienden dus wat betreft te gebruiken hoeveelheden uitgangsstoffen in totaal vier (voor elke route twee) keuzen te worden gemaakt.

Beoogde onderwijsresultaten waren:

- dat studenten, als resultaat van in de eerste ronde opgedane ervaringen, op systematische wijze¹⁰ zouden nagaan of 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' een faktor kon zijn bij keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen.
- dat zij, als resultaat van in de tweede ronde opgedane ervaringen, zouden onderzoeken of, en zo ja, welke ongewenste reacties mogelijk zouden zijn, en zouden nagaan of keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen van invloed kon zijn op de mate waarin deze zouden verlopen.
- dat zij, teneinde in zekere mate gespecificeerde hoeveelhedskeuzen te kunnen maken, zouden onderzoeken welke reaktiviteit (uitgangs-)stoffen bezitten.
- dat zij, teneinde scheidingstechnieken te kunnen selecteren, de samenstelling van scheidingsmengsels in (semi)kwantitatieve zin zouden definiëren en gegevens over mengseleigenschappen zouden verzamelen.

In §5.5 zal onderzocht worden in hoeverre uit de argumentaties en keuzen van de studenten operationeel inzicht in het relatienetwerk blijkt. Een belangrijke onderzoeksvraag is daarbij in welke mate in voorgaande ronden opgedane leerervaringen hebben bijgedragen aan de ontwikkeling van een derge-

¹⁰Ik spreek van 'op systematische wijze' wanneer zij dit voor alle (vier) hoeveelhedskeuzen zullen doen.

lijk inzicht; dit zal worden onderzocht door na te gaan of studenten deze ervaringen vanuit reflectie expliciteerden, en of deze explicitering productief was in het kader van de ontwerptaak.

5.3 Gerealiseerde onderwijsresultaten in ronde 1

Observaties

• Voorbereiding

De studenten uit beide koppels vonden naar aanleiding van de eerste opdracht¹¹ zonder problemen in de aanwezige organische leerboeken¹² een reaktiemechanisme voor de verestering volgens Fischer. Mede op basis hiervan waren zij in staat om de katalyserende functie van de in het vormingsvoorschrift vermelde geringe hoeveelheid zwavelzuur te benoemen, en tevens om vast te stellen dat in beide routes ester en water in een equimolaire verhouding zouden worden gevormd. De studenten uit beide koppels zochten aansluitend hierop in het 'Handbook' fysische gegevens op van beide esters, maar ook van de *uitgangsstoffen* (alkoholen en alkaanzuren) en zwavelzuur.

De studenten uit koppel 1 kwamen in verwarring toen zij de in de voorschriften in milliliters gegeven hoeveelheden hadden omgerekend in molen, en konstateerden dat de uitgangsstoffen in een equimolaire verhouding werden gehanteerd. Deze verwarring ontstond omdat zij inmiddels hadden vastgesteld dat het om niet-aflopende reacties zou gaan ("je kan er nooit van uitgaan dat alles reageert") en tevens dat hexanol en hexylformiaat vanwege het uiterst geringe kookpuntverschil (2.5 °C) niet door middel van destillatie van elkaar gescheiden konden worden. Zij hadden dan ook verwacht dat omrekenen zou uitwijzen dat een *overmaat* mierzuur ten opzichte van hexanol werd gehanteerd:

Protokol 5.1

M en N zijn de studenten uit koppel 1. In een eerder stadium hebben zij gekonstateerd dat hexylformiaat en hexanol niet door middel van destillatie van elkaar kunnen worden gescheiden.

- 1 M hoe kan dat nou? dat scheelt bijna niks
- 2 N ja dat scheelt inderdaad wel erg weinig
- 3 M het is gewoon overall een halve mol van dus niks geen overmaat
- 4 N ja niks geen overmaat, maar dan ... stel dat er wat niet gereageerd heeft
- 5 M ja dat zit er wel in ... want het is een evenwicht ...
- 6 N is dit een evenwicht?
- 7 M ja anders kan je toch niet twee kanten heen ... met water en dinge

Het blijkt dat de studenten, anders dan door mij verwacht, onderkennen dat het hier niet-aflopende reacties betreft ("want het is een evenwicht" (5)) en dat een mengsel, dat volgens voorschrift wordt bereid, niet door middel van destillatie zal kunnen worden opgewekt. Zij geven hiermee blijk van inzicht in syntheseplanningstheorie. Uitspraak 7, waarin wordt beargumen-

¹¹Deze luidt: "Stel indien mogelijk voor beide syntheses reaktiemechanismen op. Raadpleeg hiervoor zonodig een leerboek".

¹²O.a. Mc Murry (1984) p. 778.

teerd waarom het hier een evenwichtsreactie betreft, is gebaseerd op informatie die zij hadden gevonden in McMurry (1984), p. 777: "Ester formation is favored when alcohol is used as a solvent, but carboxylic acid formation is favored when water is used as a solvent".

In plaats dat de studenten de voorgeschreven hoeveelheden ter discussie stelden, gingen zij na of er een scheidingstechniek gevonden kon worden waarmee hexanol en hexylformiaat dan wel gescheiden zouden kunnen worden. Achtereenvolgens bespraken ze de mogelijkheid om "te centrifugeren", "te scheiden met een kolom", en "te extraheren met ether". Al deze methoden wezen ze echter onmiddellijk af. Tenslotte besloten ze naar de centrale bibliotheek te gaan om een oplosmiddel te zoeken waarin hexanol wel zou oplossen en het produkt, hexylformiaat, niet. Een dergelijk oplosmiddel vonden zij niet. Overigens gingen de studenten er vanuit dat pentanol en pentylacetaat (route 1) wel door middel van destillatie van elkaar gescheiden zouden kunnen worden: zij argumenteerden dat het verschil in kookpunten van deze stoffen (12 °C) groot genoeg was.

De studenten uit koppel 2 onderkenden eveneens dat het hier evenwichtsreacties betrof (zij herinnerden zich dit van de middelbare school), en dat beide - volgens voorschrift bereide - scheidingsmengsels naast het produkt, water en zwavelzuur ook de alcohol (respektievelijk pentanol en hexanol) en het alkaanzuur (respektievelijk azijnzuur en mierzuur) zouden bevatten. Anders dan de studenten uit koppel 1 raakten zij hierdoor niet in verwarring; weliswaar stelden ook zij vast dat hexylformiaat niet door middel van destillatie van hexanol gezuiverd zou kunnen worden vanwege het geringe verschil in kookpunt van deze stoffen, maar zij zagen mogelijkheden om op te werken door middel van uitvriezen of eventueel extraheren. Met betrekking tot de eerste techniek argumenteerden zij dat afkoelen van het mengsel tot een temperatuur die tussen de smeltpunten van hexanol en hexylformiaat lag, zou resulteren in het stollen van water, mierzuur en hexanol. Het produkt, dat het laagste smeltpunt heeft, zou vloeibaar blijven en van de vaste componenten kunnen worden gescheiden. Als extraktiemiddel wilden zij aceton gebruiken, waarbij zij argumenteerden dat alleen water, mierzuur en hexanol hierin zouden oplossen, en hexylformiaat niet. Dit laatste hadden zij afgeleid uit het feit dat het 'Handbook' geen informatie verstrekt over de oplosbaarheid van hexylformiaat in aceton.

De studenten uit koppel 2 voorzagen dus, anders dan de studenten uit koppel 1, geen scheidingsproblemen. Het feit dat in de gegeven vormingsvoorschriften de uitgangsstoffen in equimolaire hoeveelheden werden gehanteerd, was om die reden voor dit koppel eveneens geen probleem.

• Voorbespreking

Tijdens de voorbesprekingen met beide koppels werd ik in problemen gebracht doordat de argumentaties van de studenten niet overeenkwamen met mijn verwachtingen.

Toen bleek dat de studenten uit koppel 1 onderkenden dat het hier niet-

aflopende reacties betrof en tevens de scheidingsproblematiek voor de tweede route¹³ herkenden, verviel voor mijn gevoel de zin om hen met behulp van gaschromatografie proefondervindelijk tot de ontdekking te laten komen *dat* het mengsel na twee uur refluxen nog alcohol zouden bevatten. Ik formuleerde daarop een ander motief: gaschromatografie kon dienen om te bepalen *welke hoeveelheid* van de alcohol zou overblijven:

Protokol 5.2

- 1 HE nou weet je wat ik wou voorstellen is gewoon eens te proberen met een gaschromatograaf om te kijken hoever de reactie eigenlijk verloopt, ik bedoel uit de literatuur blijkt dus wel dat het een evenwichtsreactie is, maar het is de vraag in hoeverre ja misschien verloopt het wel voor 98 % wel en misschien maar voor 50 %, ik weet het van te voren eerlijk gezegd ook niet, dat is eigenlijk de bedoeling van deze proef dat je dat zelf eens nagaat met behulp van die gaschromatograaf, en ik heb daar zelf al enig voorbereidend werk aan gedaan ... op de zaal hiernaast staat een GC en die heeft een kolom die wel geschikt is om die alcohol en die ester uit elkaar te halen ehm, dan kan je gewoon eens kijken...na twee uur een monster inspuiten, hoeveel alcohol zit er nog in ... het is natuurlijk een vrij kwalitatieve bepaling

2 N ja dat kan je toch uit de verhouding van de pieken halen"
Het motief dat ik aandraag vind ik bij nadere beschouwing niet sterk. De studenten hadden immers al vastgesteld dat de reactie niet aflopend kon zijn. De vraag *hoeveel* alcohol zou overblijven kon voor hen niet relevant zijn: ook een kleine hoeveelheid zou niet van het produkt gescheiden kunnen worden.

Dat de studenten inderdaad niet de relevantie zagen van een analyse van de mengsels, bleek uit het feit dat zij na het in protokol 5.2 weergegeven gespreksfragment steeds bleven terugkomen op de vraag hoe hexanol en hexylformiaat van elkaar gescheiden konden worden: dat hexanol zou overblijven was voor hen een vaststaand feit. Ik besloot tenslotte om hen een hint te geven dat de oplossing van het probleem niet gezocht moest worden in scheidingstechnieken:

Protokol 5.3

- 1 HE maar er is nog wel een andere manier om te zorgen dat er geen alcohol meer in je op te werken reaktiemengsel zit maar daar moeten jullie maar eens over nadenken dat ga ik niet weggeven
- 2 N nee, maar zit je vast aan de hoeveelheden hexanol en mierzuur
- 3 HE dat is een goeie vraag
- 4 N want dat is de enige manier om het hexanol helemaal weg te laten reageren
- 5 HE dat je een overmaat mierzuur gebruikt
- 6 N ja, en dat kan je weer weg destilleren
- 7 HE ja nou, dat is heel slim dat je daar achter bent gekomen
- 8 N het ligt wel voor de hand eigenlijk
(.....)
- 9 HE ja die overmaat, wat stel je voor hoe groot moet die zijn
- 10 N ehm even denken nou je moet gewoon zorgen dat al je pentanol wegreageert, maar dat hoeft niet zo ontzettend veel te zijn, je overmaat denk ik zo ... denk je wel?
- 11 M ik zou het ruim doen
- 12 N ja ruim
- 13 M twee keer?

¹³Dit is de route waarin hexylformiaat wordt bereid.

14 HE wat noem je ruim? twee keer ja dat zou goed kunnen dan nog moet je maar eens proberen met twee keer zoveel mierzuur en spuit het voor de aardigheid toch maar eens in om te kijken of dat voldoende is dan ... of inderdaad de beide alkoholen dan weg zijn gereageerd ... en ook maar eens kijken of het na twee uur al weg is gereageerd want dat zat er dus in ... die hoeveelheden zijn niet vast en die tijd daar is nog aan te sleutelen natuurlijk als er blijkt dat er na twee uur nog alcohol aanwezig is kan dat aan twee dingen liggen natuurlijk ... of niet

15 M ja of aan het evenwicht of aan de tijd, dat het nog niet klaar is

Ik geef de 'hint' dat er een "andere manier" is om te zorgen dat er geen alcohol meer in het mengsel aanwezig is, maar dat ik dat niet ga "weggeven" (1). N vraagt dan of ze vastzitten aan de (voorgescreven) hoeveelheden hexanol en mierzuur (2). Met mijn antwoord ("dat is een goeie vraag" (3)) geef ik 'weg' dat hij op het goede spoor zit. Blijkbaar veronderstel ik dat N in de uitspraak "want dat is de enige manier om het hexanol helemaal weg te laten reageren" (4) met het woordje "dat" doelt op het gebruiken van een overmaat mierzuur, getuige mijn uitspraak 5. Ik had beter kunnen vragen "wat" volgens hem "de enige manier" was. N formuleert dan dat "dat" (een overmaat mierzuur) weggedestilleerd kan worden (6).

Als mij vervolgens blijkt dat M en N het niet eens zijn over de vraag hoe groot de overmaat moet zijn (10, 11) zie ik een mogelijkheid om gaschromatografie op een, naar ik verwacht, voor de studenten zinvolle manier aan te bieden: deze kan gebruikt gaan worden om te bepalen welke overmaat mierzuur gebruikt moet worden en hoe lang er gerefluxed moet worden (14).

Tijdens de voorbespreking met de studenten uit koppel 2 kwam ik in de problemen omdat ze er weliswaar van uitgingen dat beide mengsels waarschijnlijk nog alcohol en alkaanzuur zouden bevatten, maar tevens mogelijkheden zagen om deze stoffen door opwerken te verwijderen. Omdat ik daardoor ten tijde van deze voorbespreking een ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie in gevaar zag komen, besloot ik hun opwerkingsvoorstellen (uitvriezen en extraheren met aceton) af te wijzen met het argument dat deze naar mijn mening niet effectief konden zijn, en vervolgens op te merken dat ze hun heil niet in opwerkingsmethodes moesten zoeken. Evenals de studenten uit koppel 1 stelden ze naar aanleiding van deze 'hint' voor om een overmaat alkaanzuur te gebruiken. De voorbespreking werd afgesloten met de opdracht om met behulp van de gaschromatograaf na te gaan hoe groot de overmaat moest zijn, en hoe lang moest worden gerefluxed.

• Tussenbespreking

Tijdens deze bespreking, die werd gehouden nadat de studenten de vormingsprocedure hadden uitgevoerd, werd bediscussieerd welke opwerkingsprocedures zij zouden toepassen. De door hen opgenomen chromatogrammen¹⁴ stonden hierbij centraal. Deze vertoonden ten opzichte van de

¹⁴Omdat de kolom van de gaschromatograaf beschadigd zou worden als monsters van de reaktiemengsels 'direkt' ingespoten zouden worden (doordat deze zowel water als zwavelzuur zouden bevatten) was het noodzakelijk de monsters eerst voor te bewerken. Deze bewerking bestond uit wassen met water (om zwavelzuur te verwijderen), scheiding van de twee fasen en vervolgens drogen op Na_2SO_4 . Om die reden kon geen directe informatie worden verkregen over de hoeveelheid alkaanzuur die de mengsels zouden bevatten: deze stoffen zijn immers oplosbaar in water. Daarnaast is het mogelijk dat door deze behandeling de relatieve hoeveelheid alcohol ten opzichte van ester in de aldus voorbewerkte monsters anders was dan in het mengsel.

esterpieken nog slechts kleine alcoholpieken; de hexylformiaat-mengsels bleken tevens een verontreiniging te bevatten die niet met gaschromatografie geïdentificeerd kon worden.

De voorstellen die de studenten deden waren verschillend. De twee studenten die pentylacetaat hadden bereid, wilden extraheren met water. Eén van de studenten die hexylformiaat had bereid wilde dit zuiveren door middel van destillatie, de ander wilde het hexylformiaat-mengsel eerst extraheren met water en vervolgens, vanwege de onbekende verontreiniging, nazuiveren met actieve koolstof. Alle studenten hadden hun scheidingsmengsels alleen in kwalitatieve zin gedefiniëerd.

Ik liet de studenten hun eigen voorstellen uitvoeren; wel heb ik enigszins gestuurd door te vermelden dat in plaats van water beter een oplossing van natriumbicarbonaat als extraktiemiddel kon worden gebruikt.

• Nabespreking

Deze werd gehouden met de vier studenten uit beide koppels, en wel nadat zij hun mengsels hadden opgewerkt en geanalyseerd met behulp van de gaschromatograaf. Het bleek dat extractie met een natriumbicarbonaat-oplossing toereikend was geweest om de pentylacetaat-mengsels te zuiveren, maar dat de methoden die waren gehanteerd om de hexylformiaat-mengsels op te werken geen bevredigende resultaten hadden opgeleverd. Dat dergelijke 'eigen ervaringen' echter tot produktieve gespreksmomenten kunnen leiden, wil ik aan de hand van het volgende protocol laten zien. Het betreft hier een gesprek tussen mij en de student die destillatie als opwerkingsmethode had gehanteerd:

Protocol 5.4

N is de student die zijn hexylformiaatmengsel door middel van destillatie heeft opgewerkt.

- 1 HE vertel eerst eens wat de situatie was voor opwerken, wat er nog in je monster zat
- 2 N nou, water, ester, zuur, en een heel klein beetje hexanol waarschijnlijk
- 3 HE ja ... waarschijnlijk? ... dat kon je toch zien aan je chromatogram?
- 4 N jaja, dus gewoon een beetje hexanol, en een beetje vervuiling
- 5 HE die onbekende
- 6 N ja
- 7 HE en toen ben je gaan opwerken
- 8 N ja, toen ben ik gaan destilleren, maar dat ging niet zo goed dus, want waarschijnlijk ten eerste omdat de thermometer te kort was, dus dat scheelt zo een hele hoop, en het werd niet goed gescheiden, maar die laatste fraktie, de eerste fraktie kwam allemaal over bij 107 °C ...
- 9 HE dat was waarschijnlijk je? ...
- 10 N ja m'n zuur en m'n water, maar waarschijnlijk ook een stuk ester
- 11 HE een deel van je ester, waarom denk je dat?
- 12 N omdat m'n eerste fraktie heel erg zuur rook, maar de tweede fraktie rook precies hetzelfde, dus het kan best wel zijn dat het ester was, die geur
- 13 HE maar jij bent eigenlijk gewoon een ruw reaktiemengsel waarvan twee delen ongeveer zuur was, ben jij gaan destilleren
- 14 N ja
- 15 HE er zat dus nog steeds zuur in ... en die onbekende was je kwijt?
- 16 N ja die onbekende was ik kwijt, want hier is die piek, die tweede piek die overal zit, en

- daarna ben ik één keer gaan wassen met water, dat had misschien wel meer gemoeten en ik denk dat het ook slim is als er nog een keer gewassen wordt om ook met dat natriumwaterstofcarbonaat-oplossing
- 17 HE want na met wassen met water zat er nog zuur in?
- 18 N ja, precies hetzelfde, ook dezelfde verhoudingen, dus het heeft helemaal niks uitgehaald
- 19 HE hee, vreemd ... want mierzuur is toch vrij goed oplosbaar in water
- 20 N ja, maar het heeft echt niets uitgehaald (.....)
- 21 N ik heb gewoon gewassen als met die monsters, en dan kreeg je ook het zuur er vrij goed uit, omdat wij haast nooit een zuurpick
- 22 HE dus de volgende keer dat je zo'n mengsel zou moeten opwerken, hoe zou je dat dan doen?
- 23 N nou eerst wassen dus.
- 24 HE met? bicarbonaat?
- 25 N ja, enne dan toch destilleren om die vervuiling weg te krijgen.....ik denk dat dat het beste is.

N had het scheidingsmengsel, dat hij uitgaande van een 200% overmaat mierzuur ten opzichte van hexanol had verkregen, direkt gedestilleerd. Hij vertelt dat de destillatie niet effectief was, omdat er een deel van de ester verloren is gegaan met de eerste fraktie (10). Hij baseert dit op de geur van deze fraktie (12). Destillatie heeft wel geresulteerd in de verwijdering van "die onbekende" (verontreiniging) (16). Wassen met water na destillatie had er volgens N niet toe geleid dat het mierzuur alsnog was verwijderd (18). Hij konkludeert dat er misschien meerdere malen gewassen had moeten worden, en dat daarvoor dan ook beter een natriumwaterstofcarbonaat-oplossing gebruikt had kunnen worden (16). Naar aanleiding van mijn vraag hoe hij de volgende keer zo'n mengsel zou opwerken antwoordt hij: "eerst wassen" (23) en "dan toch destilleren" (25). Ik veronderstel dat N zich voor de uitspraak: "eerst wassen" baseert op de goede resultaten die de studenten, die pentylacetaat hebben bereid, wat betreft de verwijdering van alkaanzuur hadden bereikt met deze methode, en op de 'eigen ervaring' dat direkt destilleren (welke keuze was gemaakt omdat hij het scheidingsmengsel alleen in kwalitatieve zin had gedefinieerd) geen goed resultaat had geleverd.

N kon dus op basis van eigen ervaring (en de ervaringen die andere studenten hadden opgedaan met het zuiveren van pentylacetaat door middel van extraktie met een natriumbicarbonaatoplossing) een alternatieve methode voorstellen. Ik vermoed dat deze leerervaring sterker is geweest dan wanneer ik tijdens de tussenbespreking zijn voorstel had vervangen door een 'beter' voorstel.

Een soortgelijk 'produktief gespreksmoment' kon worden aangewezen tijdens de bespreking met de student die, na te hebben geëxtraheerd met een natriumwaterstofcarbonaat-oplossing, actieve koolstof had gebruikt om de 'onbekende verontreiniging' te verwijderen. Analyse had uitgewezen dat deze methode niet effectief was geweest. Deze student kon aangeven dat hij bij een volgende gelegenheid - na extraktie - destillatie zou toepassen, waarbij hij zich baseerde op de resultaten die N met deze methode wat betreft de verwijdering van de onbekende verontreiniging had bereikt.

Tijdens de nabespreking wilde ik ook een 'verdieping' van inzicht in syntheseplanningstheorie nastreven door studenten hun leerervaringen te laten expliciteren. Protocol 5.5 geeft een indruk hoe zo'n gesprek verliep.

Protokol 5.5

O en P zijn de studenten uit koppel 2.

- 1 HE goed, zou je kunnen zeggen wat je geleerd hebt?
- 2 O wat?
- 3 HE wat je geleerd hebt van dit experiment, of ging het anders dan je gewend bent ja, je bent natuurlijk nog niet veel gewend synthesepraktikum ...
- 4 O ja je leert een beetje over die opwerkingsmethoden meestal kreeg je gewoon een voorschrift, en dan voerde je dat gewoon uit, en maar nou moet je het dus zelf verzinnen
- 5 HE vind je het nou frustrerend als je een opwerking verzonnen hebt en hij werkt niet helemaal?
- 6 P nou nee nou het is natuurlijk altijd leuk als je een goed resultaat hebt ... maar eh ... ja, een slecht resultaat is ook resultaat
- 7 HE hmhm
- 8 P je weet het voor de volgende keer
- 9 HE ja ... het is natuurlijk wel zo, de volgende keer is het weer een andere stof en dan is het net maar afwachten maar ja ...
- 10 O maar ook dat je ook je synthese kunt aanpassen, dat je een zo zuiver mogelijk produkt hebt, dat je niet alleen achteraf allerlei truukjes kan gaan uitvoeren, met destillatie, maar dat je ook je synthese zo kan inrichten dat het al zo zuiver mogelijk wordt ...
- 11 HE jaja, de vormingsreactie zelf dat klopt

Naar aanleiding van mijn nogal ruim geformuleerde vraag 'wat ze geleerd hebben' (1) antwoordt O: "een beetje over die opwerkingsmethoden". Hij expliciteert niet *wat* hij daarover geleerd heeft; ik dring daar ook niet op aan. O formuleert tenslotte wat ik eigenlijk wilde horen: "dat je ook je synthese zo kan inrichten dat het al zo zuiver mogelijk wordt" (10).

Analyse van de observaties

Het besluit, om in de vormingsvoorschriften equimolaire hoeveelheden alkaanzuur en alcohol voor te schrijven, had ik genomen omdat ik verwachtte dat studenten in een eerste ronde niet over voldoende inzicht in syntheseplanningstheorie zouden beschikken om reeds tijdens de voorbereiding de uit de voorgeschreven hoeveelheden uitgangsstoffen voortkomende scheidingsproblematiek te herkennen. Ik wilde dit tijdens de voorbespreking op basis van analyseresultaten problematiseren.

De observaties wijzen uit dat deze verwachting wat betreft koppel 1 niet korrekt was, en dat het genoemde besluit er een oorzaak van was dat de voorbespreking met dit koppel nogal stroef verliep. Omdat ik aanvankelijk niet in staat was om van het door mij voorgestelde 'scenario'¹⁵ af te wijken, zocht ik naar een voor de studenten zinvol motief om hen hun *volgens voorschrift* bereide mengsels met behulp van gaschromatografie te laten analyseren; hierin slaagde ik niet. Pas toen ik de hint gaf dat de oplossing niet gezocht moest worden in scheidingstechnieken, was er voor de studenten ruimte om de voorgeschreven hoeveelheden ter discussie te stellen. De analysetechniek kon nu aangeboden worden met als motief dat deze gebruikt kon worden om langs empirische weg de te gebruiken hoeveelheid alkaanzuur ten opzichte van alcohol te bepalen. De studenten leken aanspreekbaar voor dit motief, aangezien zij onderkenden dat de hoeveelheidsverhouding niet op basis van theorie kon worden vastgesteld (protokol 5.3).

¹⁵Zie §5.2.

Tijdens de voorbespreking met koppel 2 ben ik in sterke mate sturend opgetreden door hun opwerkingsvoorstellen af te wijzen. De reden die ik had om dit te doen, was dat ik het ten tijde van de voorbespreking niet verdedigbaar vond om de studenten het risico van produktverlies te laten lopen. Dit verlies zou dan een gevolg zijn van het feit dat ik in het voorschrift 'foute' hoeveelheden uitgangsstoffen had voorgeschreven: hierdoor waren zij immers 'genoodzaakt'¹⁶ een scheidingstechniek te vinden waarmee de esters van de alcoholen konden worden gezuiverd. Achteraf denk ik echter dat de 'eigen ervaring', dat de voorgestelde opwerkingstechnieken niet effectief zouden blijken te zijn, een basis had kunnen zijn voor een 'produktief gesprek'. Ik denk dan ook dat mijn sturen hier blokkerend heeft gewerkt.

Dat 'eigen ervaring' tot produktieve gespreksmomenten kan leiden, kan mijns inziens worden aangewezen in protokol 5.4. Deze student, die had ondervonden dat voor het ontwerpen van een effectieve opwerkingsprocedure definiëring van de samenstelling van scheidingsmengsels niet toereikend is, kon een alternatieve opwerkingsprocedure voor degene die hij had toegepast voorstellen.

Op basis van de observaties kom ik tot de konklusie dat het voor de eerste ronde gekozen tweelingexperiment voldoende lijkt aan te sluiten bij kennis van studenten om de thema's 'syntheseplanning', 'reaktiviteit' en 'samenstelling van scheidingsmengsels' te kunnen problematiseren, en daarom gehandhaafd kan worden.

Ik ben echter van mening dat het de voorkeur verdient om in voorkomende gevallen studenten de opdracht te geven om *zelf* hoeveelheden uitgangsstoffen te kiezen. In het geval dat studenten reeds tijdens de voorbereiding de scheidingsproblematiek herkennen en voor een overmaat alkaanzuur kiezen, kan gaschromatografie de funktie hebben om langs empirische weg te bepalen *hoe groot* deze overmaat moet zijn. Ik verwacht overigens niet dat studenten daardoor *inzicht* verwerven in reaktiviteits-hoeveelheidsrelaties: de gespecificeerde hoeveelheidskeuze kan immers nauwelijks theoretisch onderbouwd worden. Wel hoop ik dat zij daardoor in volgende rondes *aandacht* zullen krijgen voor het feit dat het maken van gespecificeerde keuzen kennis van de reaktiviteit van uitgangsstoffen vraagt. Een bijkomend leerresultaat kan zijn dat studenten gaan zien dat 'argumenteren voorafgaand aan een uitvoering' en 'meten tijdens een uitvoering' elkaar aanvullende inrichtingsinstrumenten kunnen zijn.

In het geval dat studenten *niet* tijdens de voorbereiding tot hoeveelheidskeuzen komen die met het oog op de opwerking als korrekt kunnen worden aangemerkt (bijvoorbeeld omdat zij zoals de studenten uit koppel 2 geen scheidingsproblemen voorzien) dient een assistent de voorstellen in

¹⁶Ik weet uit ervaring dat het voor studenten niet voor de hand ligt om voorschriften ter diskussie te stellen.

de praktijk te laten uitvoeren. Problematiseren van de in deze ronde centraal staande thema's kan dan in een nabespreking plaatsvinden.

5.4 Gerealiseerde onderwijsresultaten in ronde 2

Observaties

• Voorbereiding

De studenten uit beide koppels vonden, zoals beoogd, naar aanleiding van de eerste opdracht in de studententekst¹⁷ in een leerboek een mechanisme voor de amide-gekatalyseerde vorming van hexaminechrom(III)chloride (het produkt van route 2) uit chloropentaminechrom(III)chloride (het produkt van route 1). De gevolgtrekking, dat in route 1 (waar geen katalysator wordt gebruikt) het produkt van route 2 in zekere mate als ongewenst produkt zou kunnen worden gevormd, maakten zij echter niet: de ontwerpvoorstellen voor de opwerking voor route 1 waren in ieder geval niet op deze stof betrokken.

De studenten bleken daarentegen wel rekening te houden met de mogelijkheid dat *andere* ongewenste produkten gevormd zouden worden: de studenten uit koppel 1 argumenteerden dat ruw hexaminechrom(III)chloride eventueel verontreinigd zou zijn met niet-omgezet chrom(III)chloride en met chloropentaminechrom(III)chloride. Voor het produkt van route 1 zagen zij alleen chrom(III)chloride als mogelijke verontreiniging. De studenten uit koppel 2 argumenteerden dat de produkten van beide routes eventueel verontreinigd zouden zijn met dichlorotetramminechrom(III)chloride en met trichlorotriaminechrom(III)chloride¹⁸.

De studenten uit koppel 1 wilden het ruwe hexaminechrom(III)chloride van chloropentaminechrom(III)chloride zuiveren door te wassen met water; chrom(III)chloride wilden zij in beide routes verwijderen door te wassen met aceton. Deze opwerkingsvoorstellen waren gebaseerd op fout afgelezen oplosbaarheidsgegevens: de studenten hanteerden namelijk als waarde voor de oplosbaarheid van chloropentaminechrom(III)chloride in koud water 65 gram per 100 milliliter, terwijl het 'Handbook' als waarde 0.65 gram per 100 milliliter geeft. Dat zij veronderstelden dat chrom(III)chloride oplosbaar is in aceton, is verklaarbaar als we bekijken hoe het 'Handbook' de gegevens over de oplosbaarheid in verschillende oplosmiddelen noteert. Onder het kopje 'Other solvents'¹⁹ vinden we voor chrom(III)chloride: "i al, acet, MeOH, eth". Kennelijk redeneerden de studenten dat de 'i' (insoluble) alleen van toepassing was op alcohol, en dat chrom(III)chloride in de andere

¹⁷Deze luidt: "Stel indien mogelijk een reaktiemechanisme op. Raadpleeg hiervoor zonodig een leerboek".

¹⁸In formule: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ en $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

¹⁹In de tabellen C-75 - C-535.

vloeistoffen (aceton, methanol en ether) oplosbaar is.

Koppel 2 besloot de produkten van beide routes te zuiveren via herkristallisatie in vloeibaar ammoniak; water kwam in hun ogen niet als oplosmiddel in aanmerking, omdat zij in een leerboek hadden gevonden dat ammoniakliganden van chroom(III)complexen in water worden uitgewisseld voor waterliganden. Hoewel zij onderkenden dat het onzeker was of de beide produkten oplosbaar zouden zijn in vloeibaar ammoniak, kozen zij hier toch voor, omdat zij geen alternatief zagen.

• Voorbespreking

Tijdens deze bespreking ben ik tamelijk sturend opgetreden. Ik wist dat karakterisering van het ruwe produkt van route 1 niet zou uitwijzen dat dit verontreinigd was met het ongewenste produkt waarop ik de syntheses geselecteerd had (zie §5.2). Omdat ik besepte dat het thema 'selektiviteit' dus niet langs empirische weg geproblematiseerd zou kunnen worden, besloot ik de studenten 'ernaar toe te praten'. Dit verliep in de voorbespreking met beide koppels op een nogal geforceerde manier. Protocol 5.6 moge hiervoor als illustratie dienen:

Protocol 5.6

Ik heb de studenten voorafgaand aan het hier weergegeven gesprek gevraagd van welke stoffen het ruwe produkt van route 1 (chloropentamminechromchloride) volgens hen gezuiverd moest worden. De studenten hebben de stoffen dichlorotetramminechrom(III)chloride en trichlorotriamminechrom(III)chloride genoemd, maar niet de stof die ik op het oog heb (hexamminechrom(III)chloride).

- 1 HE en het produkt van de andere bereiding?
- 2 O ja dat gaat dus heel langzaam maar toch
- 3 HE ja
- 4 O misschien dat daar ook nog een klein beetje van inzit
- 5 P ja
- 6 HE ook zonder dat je katalysator bijvoegt
- 7 O jaja, dus dat je....
- 8 HE dus zonder dat je natrium bijvoegt nou dat vind ik wel vrij waarschijnlijk dat die ... dat daar wel wat van inzit ... inderdaad ... dat die ook wat gevormd wordt
- 9 O hoe bedoel je, dat amide, offe?
- 10 HE nou, dat je inderdaad het hexamminechromcomplex, dat dat ook voor een deel gevormd wordt welk van de twee is thermodynamisch het meest stabiel denk je het produkt van de tweede bereiding of van de eerste bereiding
- 11 O ik denk van de tweede
- 12 HE want
- 13 O omdat eh, er wordt ook wel gezegd dat het ook gevormd wordt maar dat het gewoon heel langzaam gevormd wordt, dus het is gewoon een kinetische belemmering voor deze
- 14 HE ja
- 15 O maar thermodynamische gezien is ie wel gunstiger
- 16 HE (instemmend gehum) ja

Ik stel de vraag "of het produkt van de andere bereiding" (ik bedoel hexamminechromchloride) als verontreiniging aanwezig zou kunnen zijn (1). Het antwoord van O is verrassend: het lijkt alsof hij wel overwogen heeft dat in route 1 het bedoelde produkt gevormd zou kunnen worden, maar dit afgewezen heeft omdat de vormingssnelheid te laag is ("dat gaat dus heel langzaam" (2)). Ik spreek dan uit dat ik het vrij waarschijnlijk vind dat dit produkt ook zonder katalysator

gevormd wordt (6, 8). Om dit te onderbouwen vraag ik "welk van de twee thermodynamisch het meest stabiel is" (10). O denkt het produkt van route 2 (11).

De voorstellen die de studenten voor de opwerking hadden geformuleerd, zijn niet in de praktijk uitgevoerd. Tijdens de bespreking met koppel 1 ontdekten zij zelf dat ze oplosbaarheidsgegevens fout hadden overgenomen, en dat hun voorstellen dus niet korrekt waren. Zij stelden vervolgens voor om de beide produkten door middel van herkristallisatie in water te zuiveren. De studenten uit koppel 2 heb ik meegedeeld dat de produkten naar mijn weten niet of nauwelijks oplosbaar zouden zijn in vloeibaar ammoniak en dat de door hen 'gevreemde' liganduitwisseling in water "wel mee zou vallen", mits de herkristallisatie hierin snel zou worden uitgevoerd. De reden om hun voorstellen af te wijzen was dat ik niet zag (en nog steeds niet zie) wat de leerwaarde kon zijn van een vruchteloze poging om de produkten in vloeibaar ammoniak op te lossen.

• Nabespreking

Tijdens deze bespreking werden infraroodspektra die studenten in mijn opdracht van hun ongezuiverde en gezuiverde produkten hadden laten opnemen met elkaar vergeleken. Zoals door mij verwacht, konden eventuele verontreinigingen in de ruwe produkten, laat staan in de gezuiverde produkten, niet met behulp van deze spektra aangetoond worden. Het thema 'selektiviteit', maar ook het thema 'samenstelling van scheidingsmengsels', konden dus niet op basis van eigen ervaring worden geproblematiseerd.

Analyse van de observaties

Het feit dat ik tijdens de voorbesprekingen al wist dat het ongewenste produkt dat ik op het oog had niet aangetoond zou kunnen worden, en ik toch het thema 'selektiviteit' wilde problematiseren, was de reden om te proberen de studenten 'aan te praten' dat deze stof in route 1 naast het hoofdprodukt gevormd zou kunnen worden. Wat me achteraf opvalt is mijn sterke fixatie op juist dit ongewenste produkt. Immers, zowel de studenten uit koppel 1 als uit koppel 2 hadden wel rekening gehouden met de mogelijkheid dat ongewenste produkten zouden worden gevormd, alleen waren dit andere produkten dan degene die ik op het oog had. Dat 'selektiviteit' dus in feite al een problematiek was waar zij aandacht voor hadden, realiseerde ik me indertijd kennelijk niet. Eveneens opvallend is dat de te verwijderen verontreinigingen, die door de studenten werden genoemd, alle stoffen zijn die beschouwd kunnen worden als produkten van *niet-aflopende* reacties. Het is mogelijk dat het feit dat de studenten in de eerste ronde kennis hadden gemaakt met dergelijke reacties hierbij een rol heeft gespeeld. Of dit daadwerkelijk het geval was kon echter niet in het observatiemateriaal worden aangewezen, aangezien geen van de studenten expliciet reflekterde op in de eerste ronde opgedane ervaringen.

Omdat echter ook de door de studenten geformuleerde ongewenste produkten niet door middel van infraroodspektroskopie aangetoond konden

worden, betwijfel ik of de in *deze* ronde opgedane 'ervaringen'²⁰ er aan kunnen bijgedragen dat 'selektiviteitsproblematiek' in de derde ronde een *aandachtspunt* van studenten zal zijn. Ik ben dan ook van mening dat mijn keuze voor dit tweelingexperiment, althans in combinatie met infrarood-spektroskopie als karakteriseringstechniek, minder gelukkig is geweest.

5.5 Gerealiseerde onderwijsresultaten in ronde 3

Observaties

De studenten ondervonden geen problemen bij het bepalen van de stoichiometrieën van de reacties tussen magnesium en het halogenide respectievelijk tussen de Grignardreagentia en de ketonen²¹.

Zoals gezegd in §5.2 beoogde ik dat studenten als gevolg van in de eerste ronde opgedane ervaringen op systematische wijze zouden nagaan of 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' een faktor kon zijn bij hoeveelheidskeuze. Zowel de studenten uit koppel 1 als uit 2 deden dit echter slechts bij één van de in totaal vier keuzen die zij moesten maken. Voor de studenten uit koppel 1 was dit het geval bij de keuze van de hoeveelheid aceton ten opzichte van fenylmagnesiumbromide:

Protokol 5.7

De studenten hebben in een eerder stadium vastgesteld dat, om een maximale opbrengst fenylmagnesiumbromide (0.25 mol) te verkrijgen, "gewoon iets meer dan een kwart mol" broombenzeen aan de voorgeschreven 0.25 mol magnesium moet worden toegevoegd. Ze hebben zich in dat kader de vraag gesteld of magnesium "volledig reageert" met broombenzeen. Ze hebben aangenomen dat dit nagenoeg het geval zal zijn, en op basis daarvan uiteindelijk besloten een kleine overmaat (t.w. 0.30 mol) broombenzeen te gaan gebruiken. Voor de reactie tussen fenylmagnesiumbromide en aceton hebben ze eveneens aangenomen dat deze nagenoeg aflopend zal zijn.

- 1 M nou dan heb je dus je Grignardverbinding, nou dan krijg je dus als het goed is een kwart mol fenylmagnesiumbromide ... even de massa daarvan bepalen dat hoeft trouwens niet
- 2 N nou dan heb je ook ongeveer een kwart mol aceton nodig
- 3 M ja het reageert toch gewoon in de verhouding 1 op 1?
- 4 N ja, hieruit krijg je dus een kwart mol
- 5 M fenylmagnesiumbromide
- 6 N zullen we dat even berekenen
- 7 M het ligt ook weer ... eh met opwerken, wat dan het makkelijkst is
- 8 N met opwerken
- 9 M ja, ik zou nou zeggen, ik zou aceton ook weer ietsjes meer nemen, zodat je zeker weet dat je
- 10 N ja, dat zou ik inderdaad maar doen, ja
- 11 M maximale opbrengst krijgt
- 12 N maar aceton dat heb je zo weg dat verdampt sowieso al als een gek, dus wat dat aangaat zou ik daar toch maar wat meer van nemen, want het verdampt volgens mij

²⁰Hiermee bedoel ik nadrukkelijk niet *eigen* ervaringen, maar eerder ontwerpervaringen en 'aangepaste' ervaringen.

²¹Aangenomen dat alleen de hoofdreacties verlopen reageren zowel magnesium en halogenide als Grignardreagens en keton in een 1 op 1 verhouding met elkaar.

vlot hier, dan wordt het toegedruppeld hier en daar moet het nog een uur onder terugvloeiing, dus het wordt nog verwarmd ook volgens mij kan je daar best wel een overmaat van nemen, want het verdampt gewoon als een idioot

- 13 M ja maar je doet het toch onder terugvloeiing
 14 N ja inderdaad, maar je druppelt langzaam toe
 15 M ja, je bedoelt met opwerken later of zo iets

M en N stellen vast dat ze, er van uitgaande dat een kwart mol fenylmagnesiumbromide wordt gevormd, ongeveer een kwart mol aceton nodig hebben, aangezien deze stoffen in een "1 op 1" verhouding met elkaar reageren (1 - 5). M doet vervolgens een uitspraak die er op lijkt te wijzen dat hij bij de keuze van de hoeveelheid aceton oog heeft voor de faktor 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel', getuige de uitspraak "het ligt ook weer eh met opwerken, wat dan het makkelijkst is" (7). Deze uitspraak zou gebaseerd kunnen zijn op ervaringen die hij heeft opgedaan tijdens de eerste ronde. Voor de keuze om een kleine overmaat aceton te nemen (9) is het verkrijgen van een "maximale opbrengst" de belangrijkste faktor (11). De uitspraak "aceton, dat heb je zo weg" (12), wijst erop dat deze keuze aan de faktor 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' getoetst wordt. In het overige gedeelte van uitspraak 12 geeft N te kennen dat een overmaat aceton, gezien de vluchtigheid van die stof ("dat verdampt sowieso al als een gek") niet alleen niet bezwaarlijk, maar zelfs wenselijk is, omdat het al tijdens de vormingsprocedure gedeeltelijk door verdamping verloren zal gaan. M betreft de overmaat-kwestie tot slot nog eens op de opwerking (15).

De studenten uit koppel 2 gingen alleen bij de keuze van methyljodide ten opzicht van magnesium na of 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' hierbij een faktor kon zijn:

Protokol 5.8

- 1 O bij mij kom je niet onder een destillatie, kom je niet onder uit, en omdat die kookpunten vrij hoog zijn wordt het vacuümdestillatie denk ik en ja en die hoeveelheden ik dacht eerst zoiets van wat minder methyljodide dan magnesium moest toevoegen omdat het dan magnesium moet ik dan affiltreren(?)..... methyljodide zou voor het grootste deel opreageren ... maar ja omdat ik later toch ga vacuümdestilleren, bleek later, maakt het niet zoveel uit denk ik, want dat raak je natuurlijk toch wel kwijt
- 2 P maar er staat dus wel dat als je een overmaat halide toevoegt, dat dan de reactie niet meer kan, niet meer of juist heel snel ging
- 3 O dat heeft met de toevoegsnelheid alleen maar te maken
- 4 P o
- 5 O je hebt een reactie van één en nou is de vraag doe ik nou 0.25 mol van het andere er ook bij, of iets meer of iets minder en dat heeft volgens mij alleen maar te maken uiteindelijk met het opwerken of ... hoe je dat wil gaan doen of je nou precies evenveel toevoegt of niet
- 6 P ja maar dit waren toch allemaal aflopende reacties, behalve die met die zuurstap
- 7 O jaa dat is wel waar
- 8 P zo kan
- 9 O maar dat betekent nog niet natuurlijk ... ja ik kan me toch wel goed voorstellen dat het niet honderd procent reageert eigenlijk
- 10 P nee, maar dat is altijd zo denk ik
- 11 O mmm, dus toen dacht ik, wat wil je liever overhouden, dat magnesium of dat halide, hè dat hoe heet het, dat organische ding daar
- 12 P hmhm (instemmend)
- 13 O dus dacht ik magnesium, want dat kan je makkelijk affiltreren maar ja, aangezien je later toch moet destilleren kan je net zo goed gewoon één op één doen, denk ik maar dat zullen we zo wel horen
- O wil "vacuümdestillatie" als opwerkingsmethode gaan hanteren (1). Niet duidelijk is waarom

hij voor deze methode kiest. Het blijkt dat hij in eerste instantie heeft overwogen een ondermaat methyljodide ten opzichte van magnesium te kiezen omdat magnesium eenvoudig door affiltreren te verwijderen zou zijn. Omdat hij inmiddels heeft ingezien dat methyljodide een veel lager kookpunt heeft dan het produkt en dus d.m.v. vakuumdestilleren van het produkt gescheiden kan worden, konkludeert hij echter dat het niet zoveel uitmaakt welke hoeveelheid methyljodide wordt gehanteerd (1). O merkt in uitspraak 5 nogmaals op dat de keuze van de hoeveelheid methyljodide volgens hem alleen maar "te maken" heeft "met het opwerken". Wat P wil zeggen met zijn opmerking: "ja maar dit waren toch allemaal aflopende reacties ... behalve die met die zuurstap" (6) is niet geheel duidelijk, maar ik interpreteer dat hij dit als een argument ziet om een equimolaire hoeveelheid te gaan gebruiken (beide stoffen zullen wegreageren). De uitspraak dat het hier "allemaal aflopende reacties" betreft is waarschijnlijk gebaseerd op een door hen in een eerder stadium gedane konstatering dat de in leerboeken gegeven reactievergelijkingen, behoudens die van de hydrolysestap ("die zuurstap"), worden gerepresenteerd met enkele reactiepijlen. Uitspraken 9 en 10 geven een indicatie van de wijze waarop O en P over 'reaktiviteit' denken: het niet-aflopend zijn van reacties lijkt voor hen een algemeen principe te zijn (geworden?). In hoeverre in de eerste ronde opgedane ervaringen hierbij een rol hebben gespeeld, is niet te achterhalen. O konkludeert tenslotte nog eens dat zowel magnesium als "dat halide" (vermoedelijk methyljodide) van het produkt gescheiden kunnen worden, en dat ze beide stoffen dus "net zo goed" in een equimolaire verhouding kunnen hanteren (11, 13).

Voor beide koppels was 'opwerkbaarheid' een aandachtspunt op momenten waarbij het met het oog op de opwerking - zoals ze zelf terecht konkludeerden - feitelijk niet veel zou uitmaken welke hoeveelheden ze zouden kiezen. *Juist bij de keuze van de hoeveelheid acetofenon ten opzichte van magnesium en methyljodide (waar het wel zou 'uitmaken' omdat acetofenon niet effectief van 2-fenyl-2-propanol gescheiden kan worden) was 'opwerkbaarheid' geen aandachtspunt.*

Koppel 1 beperkte zich tot de uitspraak dat voor wat betreft keuze van hoeveelheden methyljodide en acetofenon in route 2 "het eigenlijk allemaal precies hetzelfde was als in route 1". Ze wilden dus beide stoffen, evenals broombenzeen en aceton in route 1, in overmaat ten opzichte van magnesium toevoegen. Nadat deze studenten alle hoeveelhedskeuzen hadden gemaakt, gingen ze zich richten op het ontwerpen van opwerkingsprocedures. Ondanks het feit dat zij daarbij ontdekten dat de scheiding van acetofenon en het produkt problematisch kon zijn, stelden zij op dat moment de keuze voor een overmaat acetofenon niet meer ter discussie. De studenten hadden besloten om, na afdampen van methyljodide en ether, het overgebleven mengsel van acetofenon en 2-fenyl-2-propanol door afkoelen te laten stollen. Acetofenon wilden ze vervolgens verwijderen door te wassen met aceton, waarbij ze er op hoopten dat het produkt daarin niet oplosbaar zou zijn²²:

Protokol 5.9

- 1 N ja en dan ga je spoelen met aceton, en dat neemt de acetofenon mee, en dan hebben we geheel zuiver produkt
- 2 M maar weet je zeker dat het produkt niet in aceton oplost, ik bedoel hoe staat het er in het Handbook
- 3 N ja hetzelfde als de rest bij die gekke organic compounds

²²Het 'Handbook' vermeldt dat acetofenon oplosbaar is in aceton. Over de oplosbaarheid van 2-fenyl-2-propanol in aceton worden geen gegevens verstrekt.

4 M 't zou balen zijn als het er wel in oplost, nou balen

5 N dat weet je gewoon niet dus, ik denk niet dat het erin oplost

M en N willen door wassen met aceton acetofenon van het produkt scheiden (1). De twijfel die met name M ten aanzien van deze beslissing koestert (2, 4) wordt waarschijnlijk veroorzaakt doordat het 'Handbook' geen informatie verstrekt over de oplosbaarheid van het produkt in aceton; met andere woorden, ze *nemen aan* dat het niet oplosbaar is. De twijfel is echter geen aanleiding om de eerder gemaakte keuze voor een overmaat acetofenon ter discussie te stellen.

De studenten uit koppel 2 bleken te veronderstellen dat Grignardreagentia explosief zijn indien ze in contact zouden komen met water; ze argumenteerden vervolgens dat de waterige ammoniumchloride-oplossing alleen toegevoegd mocht worden als de mengsels, die gehydrolyseerd moesten worden, geen fenylmagnesiumbromide respectievelijk methylmagnesiumjodide zouden bevatten. Om die reden besloten ze voor route 1 voor een overmaat aceton te kiezen, en voor route 2 voor een overmaat acetofenon. Zij hadden geen aandacht voor de vraag of niet-omgezet acetofenon met de door hen geselecteerde scheidingstechniek (vakuumdestillatie; zie protocol 5.8, uit-spraak 1) van het produkt gescheiden zou kunnen worden. Desondanks blijkt uit de keuze mijns inziens toch een zeker inzicht in syntheseplanningstheorie: keuze in een vormingsstap werd namelijk gemaakt vanuit een overzicht van mogelijke ongewenste konsekwenties in een volgende stap.

'Selektiviteit' bleek voor de studenten uit beide koppels geen aandachtspunt te zijn (geworden), of anders gezegd: zij gingen niet *spontaan* na of bij deze syntheses eventueel ongewenste reacties zouden kunnen verlopen, en (dus) ook niet of 'onderdrukken van ongewenste reacties' een faktor kon zijn bij keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen. De studenten uit koppel 1 vonden in een stadium dat ze alle keuzen al gemaakt hadden min of meer *bij toeval*²³ in een organisch leerboek dat bij de synthese van Grignardreagentia "een te grote overmaat" alkylhalogenide ten opzichte van magnesium aanleiding zou geven tot de vorming van koppelingsprodukten. Zij kwamen op grond daarvan terug van hun eerdere beslissing om een 20% overmaat methyljodide respectievelijk broombenzeen ten opzichte van magnesium te hanteren: "daar kunnen we misschien best wel iets minder van maken ... want we hebben 20% meer, dat is best veel dus daar moeten we maar wat minder van maken".

Analyse van de observaties

In deze ronde is nagegaan in hoeverre hoeveelhedskeuzen van de onderzochte studenten plaatsvonden vanuit een inzicht in het relatienetwerk, en in hoeverre in de eerste en tweede ronde opgedane ervaringen hebben bijgedragen aan de ontwikkeling van dit inzicht. De observaties wijzen uit dat de beoogde onderwijsresultaten (zie §5.2) in onvoldoende mate zijn gerealiseerd.

Voor beide koppels gold dat de studenten slechts *incidenteel*, en niet, zoals beoogd, *systematisch* nagingen of 'opwerkbaarheid' een faktor was die bij

²³Hiermee bedoel ik dat ze niet gericht op zoek waren naar mogelijke ongewenste reacties.

hoeveelheidskeuzen een rol kon spelen. Juist in het geval dat het (mijns inziens) een faktor had kunnen zijn, namelijk bij de keuze van de hoeveelheid acetofenon, lieten ze dit na. De studenten uit koppel 1 gingen er zonder meer vanuit dat voor route 2 dezelfde hoeveelheden gebruikt konden worden als voor route 1. Ondanks het feit dat zij vervolgens moesten kiezen voor een scheidingstechniek die het risico van produktverlies inhield, stelden zij hun keuze voor een overmaat acetofenon niet meer ter discussie. Voor de studenten uit koppel 2 bleek de veronderstelling dat Grignardreagentia zouden exploderen in contact met water reden te zijn om een overmaat acetofenon te kiezen. Zij onderzochten niet of acetofenon door middel van de door hen gekozen scheidingstechniek (vakuumdestillatie) van het produkt gescheiden zou kunnen worden.

Ik konkludeer op basis van deze observaties dat de studenten uit beide koppels in de eerste en tweede ronde in onvoldoende mate aandacht hebben verkregen voor de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken in relatie tot de samenstelling van scheidingsmengsels, en (mede daardoor) in onvoldoende mate inzicht in syntheseplanningstheorie hebben verkregen.

'Ongewenste reacties' (het thema selektiviteit) was geen aandachtspunt geworden voor studenten, laat staan dat er inzicht in selektiviteits-hoeveelheids-relaties is bereikt. De keuze van de studenten uit koppel 1 om een kleinere overmaat alkyl- respectievelijk arylhalogenide te gaan hanteren dan waarvoor zij aanvankelijk hadden gekozen vond mijns inziens niet plaats vanuit een inzicht in selektiviteits-hoeveelheids-relaties, maar was gebaseerd op informatie die zij min of meer toevallig in een leerboek hadden gevonden.

Studenten bleken wel - teneinde gespecificeerde hoeveelheidskeuzen te kunnen maken - aandacht te hebben (gekregen?) voor de vraag of reacties "aflopend" zouden zijn. Bij het beantwoorden van deze vraag hanteerden zij als 'vuistregel' dat reacties in het algemeen niet volledig aflopend zullen zijn; ze gingen niet na of de literatuur informatie verstrekke op basis waarvan meer gefundeerde uitspraken konden worden gedaan. Het beoogde onderwijsresultaat werd dus wat betreft het thema 'reaktiviteit' niet volledig gerealiseerd.

In hoeverre in voorgaande ronden opgedane ervaringen een rol hebben gespeeld in het argumenteren van studenten kon nauwelijks worden nagegaan. Slechts één uitspraak werd aanwijsbaar vanuit reflectie gedaan, te weten uitspraak 7 in protokol 5.7: *"het ligt ook weer ... eh met opwerken, wat dan het makkelijkst is"*.

5.6 Nabeschouwing

Het observatiemateriaal wijst uit dat het onderwijs studenten onvoldoende heeft voorbereid op de ontwerptaak in de derde ronde. In deze paragraaf probeer ik een aantal mogelijke oorzaken daarvoor aan te wijzen; tevens geef ik aan welke wijzigingen ik in het onderwijs wil aanbrengen om tot een in dat

opzicht 'beter' onderwijsvoorstel te komen. De wijzigingen die ik voorstel hebben betrekking op synthese-experimenten, opdrachten en assistentbegeleiding.

Synthese-experimenten

Dat er geen aanwijsbare ontwikkeling van operationeel inzicht in selektiviteits-hoeveelheids-relaties heeft plaatsgevonden, schrijf ik in belangrijke mate toe aan een minder gelukkige keuze van de combinatie van tweelingexperiment en karakteriseringstechniek voor de tweede ronde. Het tweelingexperiment had ik geselecteerd met het oogmerk om studenten kennis te laten maken met (en aandacht te laten krijgen voor) het feit *dat* er synthese-experimenten bestaan waarbij ongewenste produkten worden gevormd. Ik beoogde daarmee dat zij in de derde ronde spontaan zouden nagaan of, en zo ja, welke ongewenste produkten eventueel gevormd konden worden, en vervolgens zouden nagaan of hoeveelheidskeuze van invloed zou kunnen zijn op de mate waarin deze gevormd zouden worden.

Een mogelijke oorzaak voor het feit dat studenten in de derde ronde geen aandacht bleken te hebben voor de selektiviteitsproblematiek is het ontbreken van 'eigen ervaring' in de tweede ronde: eventueel gevormde ongewenste produkten waren immers niet met behulp van de gehanteerde karakteriseringstechniek aantoonbaar. Als mogelijke wijziging komt dan selectie van een andere karakteriseringstechniek dan infraroodspektroskopie in aanmerking; één die wél een basis kan verschaffen voor eigen ervaring²⁴.

Ik kies echter niet voor deze maatregel omdat ik achteraf zie dat ook de synthese-experimenten *zelf* in deze ronde niet gelukkig zijn gekozen. Dit omdat in deze experimenten hoeveelheidskeuze niet - althans niet beargumenteerbaar - van invloed is op de mate waarin ongewenste produkten gevormd worden, *zodat selektiviteits-hoeveelheids-relaties niet kunnen worden geproblematiseerd*. Het aantal 'argumentatiestappen' dat studenten in de *derde* ronde moeten maken, namelijk van 'aandacht hebben voor mogelijke ongewenste reacties' naar 'hoeveelheidskeuze gericht op het onderdrukken van die reacties', is dan waarschijnlijk te groot: studenten moeten ten eerste het reactiespektrum definiëren, vervolgens aandacht hebben voor de vraag of 'hoeveelheid' een sturingsparameter is met betrekking tot de gedefinieerde reacties, en tenslotte, vooropgesteld dat zij hebben vastgesteld dat 'hoeveelheid' een sturingsparameter is, die keuze kunnen maken waarbij de ongewenste reacties optimaal onderdrukt worden.

Ik kies er dan ook voor om voor een vernieuwde versie van mijn onderwijsvoorstel de synthese-experimenten voor de tweede ronde te vervangen door experimenten die de genoemde relaties wél 'bevatten'. Ik acht het wenselijk dat deze experimenten, in tegenstelling tot de experimenten die bij deze

²⁴Mogelijkerwijs kunnen met 'thermogravimetrie' kleine hoeveelheden verontreiniging in chloropentamminechroom(III)chloride en in hexamminechroom(III)chloride worden aangetoond.

verworpen zijn, bovendien een problematisering van de thema's 'syntheseplanning' en 'reaktiviteit' mogelijk maken, zodat voortgebouwd kan worden op een in de eerste ronde (hopelijk) gegeven aanzet tot ontwikkeling van inzicht in 'syntheseplanningstheorie' en in 'reaktiviteits-hoeveelheids-relaties'.

Een dwingende eis is tenslotte dat de te selekteren synthese-experimenten voldoen aan het criterium dat de genoemde relaties zowel theoretisch beschrijfbaar²⁵ als empirisch controleerbaar zijn.

Opdrachten en begeleiding

Zoals ik in de 'analyse van de observaties' van de eerste ronde (§5.3) heb opgemerkt, wil ik in een vernieuwde versie van het onderwijsvoorstel studenten in die ronde de opdracht geven om zelf, naast scheidingstechnieken, hoeveelheden uitgangsstoffen te kiezen. Ik kies ervoor ook in de tweede ronde deze opdracht te geven. Ik taxeer dat het thema 'selektiviteit' zo effectiever geproblematiseerd kan worden dan wanneer vanuit het onderwijs wordt voorgeschreven welke hoeveelheden moeten worden gebruikt.

Voorafgaand aan de feitelijke ontwerp-opdracht zal ik in beide rondes een aantal opdrachten opnemen die hen op de ontwerp-taak kunnen voorbereiden. In deze opdrachten wil ik vanuit het onderwijs aanreiken 'met het oog waarop' hoeveelhedskeuzen kunnen worden gemaakt: in respectievelijk de eerste en tweede ronde geef ik onder andere de aanwijzingen dat 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' en 'onderdrukken van ongewenste reacties' factoren zijn die hierbij een rol kunnen spelen. In de laatstgenoemde ronde zal ik tevens aanreiken om *welke* ongewenste reacties het gaat (aanreiken reactiespektrum). Ik heb hiertoe besloten om het aantal argumentatiestappen in deze ronde niet te groot te laten zijn.

Met deze opdrachten, die ik benoem als '*aandachtsselektie-opdrachten*', streef ik twee doelen na; enerzijds hoop ik te bereiken dat de ontwerp-taak in de eerste en tweede ronde binnen het bereik van studenten komt, anderzijds, en dit is het belangrijkste doel, dat de thema's 'syntheseplanning', 'reaktiviteit' en 'selektiviteit' ook inderdaad geproblematiseerd worden. Studenten zullen dan in ieder geval kennis hebben gemaakt met het netwerk van relaties die - althans in de door mij geselecteerde experimenten - samenhangen met de konditie 'hoeveelheid van uitgangsstoffen'.

De vraag is nu hoe de overgang van 'kennis gemaakt hebben met' naar 'operationeel inzicht hebben in' (nodig voor de ontwerp-taak in de derde ronde) vanuit het onderwijs begeleid kan worden. Ik hanteer hierbij als uitgangspunt dat het dienstig is om studenten aan te zetten om vanuit een *reflectie* te verwoorden (te expliciteren) met het oog waarop zij in elke ronde hoeveelhedskeuzen hebben gemaakt. In het in dit hoofdstuk beschreven onderwijsvoorstel heb ik dit nagestreefd tijdens nabesprekingen, namelijk door de studenten te vragen wat ze 'geleerd' hadden. Deze aanpak - zo blijkt

²⁵Behoudens de reaktiviteits-hoeveelheids-relaties; hierover heb ik immers in §3.7 betoogd dat deze mijns inziens nauwelijks theoretisch beschrijfbaar zijn.

uit het observatiemateriaal van de derde ronde - kon in onvoldoende mate operationeel inzicht in het beoogde netwerk induceren. Ik veronderstel dat enerzijds een te open vraagstelling van mijn kant hieraan debet is geweest (waardoor sommige relaties niet werden benoemd), anderzijds kan het feit, dat er een zekere tijd was verstreken tussen het moment waarop nabesprekingen werden gehouden en het moment dat studenten aan de ontwerpbeurt in de derde ronde begonnen, er aan hebben bijgedragen dat 'spontane reflectie' tijdens het *ontwerpen* onvoldoende plaatsvond.

Ik wil beide problemen proberen te ondervangen door in de derde ronde, voorafgaand aan de feitelijke ontwerpbeurt, opdrachten op te nemen die de beoogde 'explicitering vanuit reflectie' kunnen induceren. Met het opnemen van deze opdrachten - welke ik in het vervolg zal aanduiden als '*expliciteringsopdrachten*' - vervalt mijns inziens overigens niet de noodzaak om ook tijdens nabesprekingen een dergelijke explicitering na te streven.

In het vernieuwde onderwijsvoorstel krijgen studenten de opdracht om hun op schrift gestelde antwoorden en ontwerpvoorstellen bij mij²⁶ in te leveren en een afspraak te maken voor een voorbespreking. Tussen het moment van inleveren en het moment waarop de voorbespreking wordt gehouden wil ik dan een periode inlassen waarin ik kennis kan nemen van de argumentaties en voorstellen van de studenten.

Deze maatregel is ingegeven door mijn ervaring dat het mij vaak moeilijk viel om adequaat te reageren op argumentaties en voorstellen die ik niet verwacht had. Het moeten nemen van ad hoc beslissingen (hoe aan het gesprek deel te nemen) heeft er naar mijn mening aan bijgedragen dat ik in een aantal gevallen voorstellen van studenten heb afgekeurd en vervangen door mijn eigen 'voorstellen'. Ik taxeer dat voorkennis met betrekking tot de argumentaties en voorstellen van studenten mij tijdens voorbespreking beter in staat zal stellen om niet zozeer daarover in discussie te treden (afgerond met een 'goed' of 'fout' oordeel van mijn kant), maar om me te beperken tot het vragen van toelichtingen (laten expliciteren van argumentaties).

²⁶Ook in dit onderwijsvoorstel zal ik zelf de rol van assistent vervullen.

6 Onderzoek naar hoeveelheidsargumentaties: cyclus 2

Aan het eind van het vorige hoofdstuk ben ik tot de konklusie gekomen dat het onderwijsvoorstel op een aantal punten gewijzigd diende te worden. Voor de tweede ronde zouden andere synthese-experimenten geselecteerd worden. Keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen zou in alle ronden ontwerptaak van studenten worden. Daarnaast zouden de opdrachten in de eerste twee ronden worden uitgebreid met een aantal 'aandachtsselectie-opdrachten' en in de derde ronde met een aantal 'expliciteringsoopdrachten'.

In §6.1 worden de wijzigingen die ik heb aangebracht gekonkretiseerd. In §6.2 tot en met 6.4 volgt een weergave van de onderzoeksresultaten die bij de uitvoering zijn verzameld. In een afsluitende paragraaf (§6.5) worden de resultaten bediscussieerd.

6.1 Wijzigingen in het onderwijsvoorstel

Geselecteerde synthese-experimenten

Wellicht ten overvloede wijs ik erop dat alleen voor de tweede ronde andere synthese-experimenten zijn geselecteerd.

Voor deze ronde heb ik gekozen voor het tweelingexperiment: 'de bereiding van ijzer(II)sulfiet (FeSO_3) en van chroom(II)acetaat (CrAc_2)'. In beide syntheses verloopt de vorming in twee stappen: in een eerste stap worden uit de metalen en zoutzuur oplossingen van respectievelijk ijzer(II)chloride en chroom(II)chloride bereid; in een tweede stap worden de produkten via een neerslagreactie bereid door deze oplossingen samen te voegen met waterige oplossingen van respectievelijk natriumsulfiet en natriumacetaat.

Dat beide syntheses voldoen aan het selectiekriterium dat 'hoeveelheid' sturingsparameter is met betrekking tot 'selektiviteit' wordt in het nu volgende toegelicht.

Zowel sulfiet- als acetaat-ionen hebben basische eigenschappen en kunnen dus naast de gewenste neerslagreacties ook reacties met protonen aangaan. De mate waarin deze ionen ten gevolge van deze ongewenste reacties verloren zullen gaan, zal afhankelijk zijn van de hoeveelheid protonen die in de eerste vormingsstap overblijft, of anders gezegd van de pH's en de volumes van de bereide metaal(II)chloride-oplossingen: lage pH's, gekoppeld aan grote volumes zullen tot grote verliezen leiden. Dit pleit ervoor om bij de bereidingen van de beide metaal(II)chloride-oplossingen in elk geval niet voor een overmaat protonen ten opzichte van de metalen te kiezen¹.

¹Een mogelijk argument om wel enigszins zure metaal(II)chloride-oplossingen te bereiden is dat daarmee de eventuele vorming van metaal(II)hydroxidecomplexen wordt voorkomen. Of, en zo ja, in welke mate deze complexen echter worden gevormd bij gebruik van neutrale metaal(II)-chloride-oplossingen is mij niet bekend.

Een ander criterium voor de keuze van de hoeveelheid protonen ten opzichte van de metalen is: het voorkómen van de blijvende aanwezigheid van ijzer(III)- en chroom(III)-ionen, die als gevolg van oxidatie van ijzer(II)- en chroom(II)-ionen door lucht-zuurstof gevormd kunnen worden². Indien er voor gezorgd wordt dat in de eerste vormingsstap te allen tijde metaal aanwezig is, kunnen de gevormde driewaardige metaal-ionen door het metaal weer gereduceerd worden tot tweewaardige metaal-ionen³; dit pleit voor een keuze van een ondermaat protonen ten opzichte van de metalen.

Door de keuze van relatieve hoeveelheden protonen ten opzichte van de metalen aan de studenten voor te leggen konden - naar ik verwachtte - het thema 'selektiviteit', maar ook de thema's 'syntheseplanning' en 'reactiviteit' geproblematiseerd worden. Het thema 'syntheseplanning' omdat het onderdrukken van een ongewenste reactie in de tweede vormingsstap (te weten de protonering van respectievelijk sulfiet- en acetaat-ionen) een criterium is bij hoeveelhedskeuze in de eerste vormingsstap. Het thema 'reactiviteit' door studenten de opdracht te geven gespecificeerde hoeveelhedskeuzen te maken.

In hoeverre voldoen deze synthese-experimenten nu aan het selectiekriterium dat voor het problematiseren van deze thema's een basis voor 'eigen ervaring' wordt verschaft (zie § 5.6)? Welnu, indien gekozen zou worden voor een zodanige hoeveelheid protonen ten opzichte van de metalen dat niet alle protonen zouden worden omgezet, dan zou dit leiden tot verlies van sulfiet-respectievelijk acetaat-ionen. Dit zou kunnen resulteren in een lagere opbrengst dan de maximaal haalbare, hetgeen door wegeen zou kunnen worden vastgesteld⁴.

Wanneer zou worden gekozen voor een zodanige hoeveelheid protonen dat de metalen volledig zouden worden omgezet, dan zouden (eventueel) gevormde metaal(III)-ionen niet meer gereduceerd worden. Voor beide metaal(II)chloride-oplossingen geldt dat dit zou resulteren in een blijvende, waarneembare kleurverandering⁵.

Opdrachten: verwachte en beoogde onderwijsresultaten

In alle ronden wordt in opdracht 1 gevraagd reaktiemechanismen of -vergelijkingen voor de hoofdreacties op te stellen⁶. Hiermee werd voornamelijk beoogd dat studenten zich zouden uitspreken over de *stoichiometrie* hiervan.

²Zelfs in het geval dat maatregelen worden genomen om te voorkomen dat de in de eerste vormingsstap bereide oplossingen in contact komen met lucht (bijv. door de bereidingen uit te voeren in gesloten opstellingen onder een inerte atmosfeer), is het mogelijk dat dit contact toch plaatsvindt, bijv. door inleken of ten gevolge van het gebruik van 'technische stikstof'.

³Voor zowel ijzer als chroom geldt namelijk dat de volgende reactie thermodynamisch mogelijk is: $2\text{Me}^{3+} + \text{Me} \rightarrow 3\text{Me}^{2+}$.

⁴Een probleem is hier dat de 'maximaal haalbare opbrengst' niet goed kan worden gedefinieerd. Dientengevolge ontbreekt een exakt te bepalen aftelpunt.

⁵Een ijzer(II)chloride-oplossing is lichtgroen. Bij oxidatie verandert de kleur in lichtgeel. Een chroom(II)chloride-oplossing is lichtblauw. Bij oxidatie verandert de kleur in donkergroen.

⁶Voorschriften en opdrachten, die aan studenten zijn verstrekt, zijn weergegeven in bijlage C.

Zonder kennis hiervan zou immers geen korrekte keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen mogelijk zijn. Een andere opdracht die in alle rondes gelijk is, is de slotopdracht: hierin wordt studenten gevraagd om hun schriftelijke antwoorden in te leveren bij hun assistent, en een afspraak te maken voor de voorbespreking.

De overige opdrachten zijn per ronde verschillend en worden daarom per ronde apart besproken; in het kort wordt weergegeven wat ik met de opdrachten beoogde en welke argumentaties ik verwachtte.

• Eerste ronde (de bereiding van pentylacetaat en hexylformiaat)

In opdracht 3 wordt gevraagd om in *kwalitatieve* zin een uitspraak te doen over de vraag welke samenstellingen mengsels, afhankelijk van een drietal genoemde opties, zullen hebben (optie a: overmaat alcohol ten opzichte van alkaanzuur, optie b: equivalente hoeveelheden alkaanzuur en alcohol, optie c: overmaat alkaanzuur ten opzichte van alcohol). Indien studenten - zoals ik verwachtte - zouden onderkennen dat het hier evenwichtsreacties betreft, zouden zij waarschijnlijk bij alle opties naast de reactieproducten (ester en water) en de katalysator (zwavelzuur) de beide uitgangsstoffen noemen. Indien zij dit echter niet zouden onderkennen zouden zij waarschijnlijk bij opties a en c niet de uitgangsstof noemen die in ondermaat wordt gebruikt; bij optie b zouden zij dan *beide* uitgangsstoffen niet noemen.

In opdracht 4 wordt opdracht 3 in het kader van de te ontwerpen opwerkingsprocedure geplaatst. Studenten moesten nagaan welke optie(s) zou(den) leiden tot een scheidingsmengsel dat effectief opgewerkt kon worden⁷. Ik mikte er daarbij op dat zij zouden inzien dat de opwerkbaarheid van het te bereiden mengsel afhankelijk zou zijn van de keuze van relatieve hoeveelheden uitgangsstoffen. In het licht van de in het vorige hoofdstuk beschreven onderzoeksresultaten taxeerde ik dat zij zouden argumenteren dat een mengsel dat alcohol bevat niet effectief opgewerkt kan worden, en dat zij optie c in dat verband als de beste keuze zouden beschouwen. Deze opdracht beoogde een eerste aanzet tot ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie te induceren.

In opdracht 5 wordt gevraagd om samenstellingen van scheidingsmengsels, die bij verschillende, vanuit het onderwijs gespecificeerde hoeveelheden-keuzen gevormd zullen worden, in *semikwantitatieve* zin te definiëren. Zoals gezegd verwachtte ik dat studenten bij opdracht 4 voor een overmaat alkaanzuur (optie c) zouden kiezen. Ik wilde met opdracht 5 bereiken dat zij zich zouden bezinnen op de vraag *hoe groot* de overmaat alkaanzuur gekozen moest worden om een mengsel te verkrijgen dat een - met het oog op de opwerking - acceptabel kleine hoeveelheid alcohol zou bevatten⁸; ik verwachtte

⁷Opdracht 4 is een voorbeeld van wat ik in §5.6 benoemd heb als 'aandachtsselectie-opdrachten'.

⁸Vanuit het onderwijs wordt geen zuiverheidsnorm vastgesteld. Studenten moeten zelf bepalen welke verontreiniging van alcohol zij acceptabel achten.

namelijk niet dat zij dit bij opdracht 4 spontaan zouden doen. Deze opdracht beoogde de *aandacht* te richten op de reaktiviteitsvraag. Ik verwachtte dat studenten zouden ontdekken dat specificering *op basis van argumentatie vooraf* maar in zeer beperkte mate mogelijk kon zijn, en dat het aanreiken - tijdens de voorbespreking - van een analysemethode, die kon dienen om de te gebruiken hoeveelheid alkaanzuur in kwantitatieve zin vast te stellen, zou beantwoorden aan een 'behoefte'. Een leerresultaat hiervan kon zijn dat studenten gingen zien dat 'argumenteren voorafgaand aan een uitvoering' en 'meten tijdens een uitvoering' elkaar aanvullende inrichtingsinstrumenten kunnen zijn. Opdracht 6, waarin gevraagd werd hoe lang de refluxtijd moest zijn om een 'uitgereageerd mengsel' te verkrijgen, diende eenzelfde doel.

In opdracht 7 wordt gevraagd voor beide routes voorstellen met betrekking tot te kiezen hoeveelheden uitgangsstoffen en opwerkingstechnieken te formuleren.

• Tweede ronde (de bereiding van ijzer(II)sulfiet en chroom(II)acetaat)

In opdracht 1b wordt studenten gevraagd een 'oorzaak'⁹ te geven voor 'het feit' dat bij de reactie tussen de metalen en zoutzuur de metalen tot de tweewaardige valentietoestand oxideren en niet tot een hogere. Deze opdracht had ik opgenomen omdat op basis van redoxpotentialen afgeleid kan worden dat bij de reactie tussen chroom en zoutzuur de vorming van chroom(III)chloride thermodynamisch gunstiger is dan de vorming van chroom(II)chloride; studenten, die elektrochemische tabellen zouden raadplegen, zouden dus kunnen konkluderen dat de bereiding van een oplossing van chroom(II)-chloride uit chroom en zoutzuur niet mogelijk is. Een door mij uitgevoerd proefexperiment had echter uitgewezen dat, althans bij de door mij in de studententekst voorgeschreven zoutzuurconcentratie van 4 molair, 'in de praktijk' niettemin chroom(II)chloride wordt gevormd, ongeacht de hoeveelheid zoutzuur die ten opzichte van chroom wordt gebruikt¹⁰. Een mogelijk verklaring hiervoor is dat chroom(II)ionen met chloride-ionen in sterkere mate aanleiding geven tot de vorming van chloridecomplexen dan chroom(III)ionen; het resultaat zou kunnen zijn dat de ΔE voor de reactie $\text{Cr}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 1/2\text{H}_2$ een negatieve waarde aanneemt¹¹.

Ik betwijfelde of studenten deze 'verklaring' zouden geven, maar beschouwde dit ook niet als het belangrijkste doel van de opdracht; het belangrijkste oogmerk - en dit streefde ik na door in de opdracht te spreken over *het feit* dat de metalen reageren tot de tweewaardige valentietoestand - was dat

⁹Achteraf beschouwd had hier beter de term 'verklaring' in plaats van de term 'oorzaak' gebruikt kunnen worden.

¹⁰Dit spoort met informatie die in Cotton & Wilkinson (1980), p. 724 wordt gegeven; hierin wordt vermeld dat oplossingen van chroom(II)zouten onder andere uit chroom en verdunde minerale zuren kunnen worden bereid.

¹¹Ik heb in de literatuur echter geen aanwijzingen kunnen vinden die de aanname, dat chroom(II) met chloride-ionen in sterkere mate aanleiding geeft tot de vorming van chloride-complexen dan chroom(II), ondersteunen. Deze 'verklaring' is dus nogal speculatief.

studenten, die spontaan elektrochemische tabellen zouden raadplegen, *niet* tot de konklusie zouden komen dat de bereiding van een oplossing van chroom(II)chloride uit chroom en zoutzuur niet mogelijk is.

Opdracht 3 is een soortgelijke opdracht als opdracht 3 in de eerste ronde: er wordt gevraagd uitspraken te doen over de samenstellingen van metaal(II)-chloride-oplossingen die afhankelijk van een drietal in de opdracht genoemde opties¹² zullen worden verkregen.

In opdracht 4 wordt gevraagd welke optie de voorkeur verdient wanneer rekening wordt gehouden met de mogelijkheid dat lucht de opstelling binnendringt. In de opdracht wordt expliciet vermeld dat "de tweewaardige valentietoestand van beide metalen niet stabiel is ten opzichte van de lucht"; er wordt gevraagd dit "theoretisch te verklaren". Onder andere op basis van getabelleerde ΔE^0 -waarden kan worden afgeleid dat metaal(II)-ionen door zuurstof geoxideerd kunnen worden; de vraag was of studenten spontaan een dergelijke verklaring zouden geven. Ik verwachtte dat zij vervolgens alleen een beargumenteerde keuze voor optie 3c konden maken indien zij zouden onderkennen dat gevormde metaal(III)-ionen door de metalen weer gereduceerd kunnen worden tot metaal(II)-ionen. Dit zouden zij op basis van getabelleerde reductiepotentialen of op basis van in leerboeken gegeven Frost-diagrammen kunnen vaststellen. Hier gold de vraag of studenten dergelijke informatiebronnen zouden raadplegen.

Met deze 'aandachtsselectie-opdracht' hoopte ik een eerste aanzet tot ontwikkeling van inzicht in selectiviteits-hoeveelheids-relaties te induceren.

Nadat in opdracht 5 was gevraagd vergelijkingen op te stellen voor de reacties die plaatsvinden wanneer de metaal(II)chloride-oplossingen worden toegevoegd aan de natriumsulfiet- respectievelijk natriumacetaat-oplossingen, wordt in opdracht 6a gevraagd welke optie uit opdracht 3 de voorkeur verdient teneinde een "maximale produktopbrengst" te verkrijgen. Ik verwachtte dat deze opdracht er toe kon leiden dat studenten zouden herkennen dat sulfiet-respectievelijk acetaat-ionen als gevolg van een protoneringsreactie 'verloren' zouden gaan voor de gewenste (neerslag)reacties wanneer in de eerste vormingsstap voor een overmaat zoutzuur zou worden gekozen. Zij zouden dit kunnen herkennen indien zij, bijvoorbeeld als gevolg van hun vooropleiding, zouden weten dat het sulfiet- respectievelijk het acetaat-ion basische eigenschappen bezit. Eventueel zouden zij dit ook op basis van getabelleerde K_a -waarden voor respectievelijk $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ en HAc/Ac^- kunnen vaststellen, maar dan zouden ze eerst op het idee moeten komen om tabellen waarin deze waarden worden gegeven te raadplegen.

Met opdracht 6a werd een voortgaande ontwikkeling van inzicht in selectiviteits-hoeveelheids-relaties in samenhang met een voortgaande ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie beoogd: keuze van hoeveel-

¹²Optie a: een overmaat zoutzuur t.o.v. metaal ; optie b: een equivalente hoeveelheid zoutzuur en metaal ; optie c: een overmaat metaal t.o.v. zoutzuur.

heden uitgangsstoffen in vormingsstap 1 kan immers gericht zijn op het voorkómen van een ongewenste reactie in vormingsstap 2.

In opdracht 6b wordt gevraagd of een ondermaat, equivalente hoeveelheid dan wel een overmaat natriumsulfiet- respektievelijk natriumacetaat-oplossing (met zekere concentraties) ten opzichte van de metaal(II)chloride-oplossingen tot een maximale opbrengst zal leiden, of dat het niet uitmaakt. Ik wilde hier nagaan of studenten zich voor de beantwoording van deze opdracht een reaktiviteitsvraag (met betrekking tot de neerslagreacties) zouden stellen.

In opdracht 7 wordt gevraagd of de concentraties van de natriumsulfiet-respektievelijk natriumacetaat-oplossing met het oog op een "optimale produktopbrengst en -zuiverheid" willekeurig te kiezen zijn. Ik verwachtte dat studenten met het oog op het optimaliseren van opbrengst zouden kiezen voor verzadigde oplossingen. De vraag was of zij zouden nagaan of deze keuze zou kunnen leiden tot het neerslaan van natriumchloride, en dus met het oog op het verkrijgen van een optimale produktzuiverheid bezwaarlijk kon zijn.

In opdracht 8 wordt gevraagd om voorstellen te doen voor de te gebruiken hoeveelheden zoutzuur ten opzichte van de (voorgeschreven) hoeveelheden metaal, en voor de hoeveelheid en concentratie van de natriumsulfiet-respektievelijk natriumacetaat-oplossing. Ik wilde hier nagaan of studenten zouden onderzoeken in hoeverre de reacties in de beide vormingsstappen aflopend zijn.

In opdracht 9 wordt gevraagd een voorstel te doen voor de zuivering van de produkten.

• Derde ronde (de bereiding van 2-fenyl-2-propanol op twee manieren)

In de eerste en tweede ronde is via aandachtselectie-opdrachten aangereikt met het oog waarop hoeveelhedskeuzen konden plaatsvinden: in de eerste ronde met het oog op het verkrijgen van een 'opwerkbaar' mengsel; in de tweede ronde onder andere met het oog op het voorkómen van ongewenste reacties. Ik wilde in de derde ronde aan de hand van een 'expliciteringsopdracht' nagaan of studenten in staat waren om vanuit een reflectie te expliciteren welke "factoren" in de voorgaande proeven een rol hadden gespeeld bij de keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen (opdracht 2a).

In opdracht 2b wordt dan gevraagd welke factoren in "dit geval"¹³ een rol spelen. Bij deze opdracht wilde ik nagaan in hoeverre *operationele* inzichten in syntheseplanningstheorie, reaktiviteits-hoeveelheds-relaties en selectiviteits-hoeveelheds-relaties zouden zijn ontwikkeld. Een belangrijke vraag daarbij was of, en zo ja, in hoeverre in voorgaande rondes opgedane en geëxpliciteerde ervaringen een rol hadden gespeeld bij deze ontwikkeling.

In opdracht 3 en 4 wordt achtereenvolgens gevraagd of de hoeveelheden oplosmiddel en de toevoegsnelheden van de reaktanten "willekeurig" te kiezen zijn. Deze opdrachten had ik opgenomen om te kunnen verkennen of studenten in staat zouden zijn om aan te geven welke factoren een rol spelen

¹³Hiermee worden de synthese-experimenten in de derde ronde bedoeld.

bij deze keuzen. Aangezien dergelijke argumentaties echter buiten mijn onderzoeksthema's vallen, zal ik ze in dit hoofdstuk niet weergeven.

In opdracht 5 wordt vermeld dat bij de synthese-experimenten van de tweede ronde "maatregelen" zijn genomen om ongewenste reacties te voorkomen. Aansluitend wordt gevraagd of er bij "dit experiment" ongewenste reacties kunnen optreden, en of er maatregelen kunnen worden genomen om deze te voorkomen. Ik doel hier op ongewenste reactie die kunnen verlopen wanneer Grignardreagentia in contact komen met lucht; de maatregel die ik op het oog heb, is het 'buitensluiten van lucht'. Ik heb deze opdracht opgenomen om te bereiken dat studenten aandacht zouden krijgen voor het feit dat Grignardreagentia instabiel zijn ten opzichte van zuurstof en waterdamp. Uit de in het vorige hoofdstuk beschreven onderzoeksresultaten bleek immers dat studenten hier niet spontaan aandacht voor hadden.

In opdracht 6 wordt gevraagd een ontwerpvoorstel te formuleren voor onder andere te gebruiken hoeveelheden uitgangsstoffen en voor de opwerkingsprocedures. Hier wilde ik nagaan in hoeverre het ontwerpen van de opwerkingsprocedures plaatsvond vanuit inzicht in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken.

De in de derde ronde beoogde onderwijsresultaten zijn dezelfde als welke ik in §5.2 heb geformuleerd. In dit hoofdstuk wordt nagegaan of, en zo ja, in hoeverre de hier beschreven wijzigingen er toe konden leiden dat de gerealiseerde onderwijsresultaten hiermee meer dan in de eerste versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' in overeenstemming kwamen. Ik heb daarbij met name aandacht voor de vraag of de aandachtselektie- en expliciteringsopdrachten hebben bijgedragen aan de ontwikkeling van operationeel inzicht in het relatienetwerk.

6.2 Funktioneren van aandachtselektie-opdrachten in ronde 1

Observaties

• Voorbereiding

Beide koppels raadpleegden om opdracht 1¹⁴ te beantwoorden een aantal organische leerboeken. Aan de hand daarvan kwamen ze tot de ontdekking dat het hier evenwichtsreacties betreft. Zij leidden dit af uit het feit dat de reactiestappen in het mechanisme worden weergegeven door middel van "dubbele reactiepijlen". Met dit gegeven bleken ze vervolgens rekening te houden bij de beantwoording van opdracht 3: ze stelden vast dat bij het gebruik van equivalente hoeveelheden alkaanzuur en alcohol (optie b) beide uitgangsstoffen niet volledig zouden worden omgezet (koppel 1: "bij b kan je van alles

¹⁴In deze opdracht wordt onder andere gevraagd het algemeen geaccepteerde reactiemechanisme te formuleren.

wat overhouden"; koppel 2: "wat ik denk is ester, alcohol en zuur, dus alle drie"). De vraag, welke stoffen een uitgereageerd mengsel zou bevatten bij gebruik van een overmaat van één van de reaktanten (respektievelijk optie a en optie c), beantwoordden zij met alleen het produkt, water en *de 'overmaatstof'*.

Bij opdracht 4 stelden beide koppels vast dat zowel pentylacetaat als hexylformiaat niet door middel van één van de in deze opdracht genoemde scheidingstechnieken¹⁵ van de alcoholen (respektievelijk pentanol en hexanol) gezuiverd zou kunnen worden. De studenten gaven als antwoord dat mengsels, die volgens optie c (een overmaat alkaanzuur ten opzichte van alcohol) bereid zouden worden, wel opgewerkt konden worden, en mengsels, die volgens optie a bereid zouden worden, niet. Zij stelden zichzelf niet spontaan de vraag *hoe groot* de overmaat alkaanzuur gekozen zou moeten worden om te bereiken dat de mengsels daadwerkelijk geen alcohol zouden bevatten.

Dit resultaat was in overeenstemming met mijn verwachting. Op basis van de in §5.3 beschreven onderzoeksresultaten had ik vooraf getaxeerd dat studenten de opties a en b als 'niet opwerkbaar' zouden afwijzen, maar dat zij niet uit zichzelf een poging zouden doen om een uitspraak te doen over *de grootte* van de te kiezen overmaat alkaanzuur. Om te bereiken dat zij zich daarop zouden bezinnen (om aldus het thema 'reaktiviteit' te kunnen problematiseren), had ik opdracht 5 opgenomen¹⁶. De argumentaties en antwoorden die de onderzochte studenten bij deze opdracht gaven verrasten mij wel. Ik had verwacht dat met name het schatten van de hoeveelheid *alcohol* die na reactie zou overblijven van de studenten de meeste aandacht zou krijgen. Immers, wanneer is vastgesteld dat het produkt niet of nauwelijks van deze stof gezuiverd kan worden, wordt, althans naar mijn mening, de vraag van belang bij welke grootte van de overmaat alkaanzuur het scheidingsmengsel een acceptabel laag gehalte alcohol zal bevatten.

Het bleek echter dat geen van beide koppels bij de beantwoording van deze opdracht (expliciet) aandacht had voor de hoeveelheid alcohol die zou overblijven. Ondanks het feit dat de studenten uit koppel 1 hadden vastgesteld dat het in beide routes om 'evenwichtsreakties' ging, schreven ze in hun laboratoriumjournaal het volgende antwoord op:

"a) alcohol : ester : water	1 : 10 : 10
b) alcohol : ester : water	1 : 1 : 1
c) alcohol : ester : water	3 : 1 : 1
d) ester : water	1 : 1
e) zuur, ester, water	1 : 10 : 10
f) zuur, ester, water	1 : 1 : 1
g) zuur, ester, water	3 : 1 : 1"

¹⁵Uitvriezen, filtratie, extractie en destillatie.

¹⁶Opdracht 5 vraagt studenten samenstellingen van scheidingsmengsels, die bij 7 verschillende, vanuit het onderwijs gespecificeerde hoeveelhedskeuzen gevormd worden, in *semikwantitatieve* zin te definiëren. Zie voor de feitelijk opdracht bijlage C.

Naar aanleiding van de vraag waarop deze schatting gebaseerd was, deden zij de volgende uitspraken:

Protokol 6.1

Ren Q zijn de studenten uit koppel 1

1 R waar baseer je deze schatting op

2 Q alles is omgezet

3 R alles is omgezet

De studenten uit koppel 2 stelden bij opdracht 5 vast dat ze wisten dat het "een evenwicht" was, maar dat ze niet wisten "aan welke kant" het evenwicht zou liggen. Ze namen vervolgens aan dat dit "precies in het midden" zou liggen. Vervolgens beperkten ze zich tot het berekenen van de *produktopbrengst* die ze op basis van deze aanname bij elk van de in de opdrachten genoemde hoeveelheidsverhouding van alcohol en alkaanzuur verwachtten. Zij richtten hun aandacht dus alleen op het produkt, en niet, zoals beoogd, op de 'onverwijderbare' uitgangsstof.

• Voorbespreking

Ondanks mijn voornemen om me tijdens voorbesprekingen voornamelijk te beperken tot het vragen van toelichtingen bij de schriftelijke antwoorden van de studenten en om hen hun eigen voorstellen in de praktijk te laten uitvoeren, slaagde ik daar niet volledig in. Tijdens de voorbespreking met koppel 2 ben ik met name bij de behandeling van opdracht 4, waarbij de genoemde scheidingstechnieken werden besproken, nogal sturend opgetreden. Dit koppel bleek - voor mengsels die volgens optie 3c waren bereid - als opwerkingsmethode 'uitvriezen' te willen toepassen. Ik stelde dit ter discussie door samen met hen een passage uit een kollege-diktaat over fasenleer, waarin deze techniek besproken wordt, door te lezen¹⁷. Wat ik wilde overbrengen was dat - aangezien het hier gedeeltelijk in elkaar oplosbare stoffen betrof - het *onzeker* zou zijn of de esters door middel van uitvriezen gezuiverd zouden kunnen worden. Vervolgens vroeg ik hen of destillatie in aanmerking zou komen, waarop zij ontkennend antwoordden: destillatie was volgens hen niet "te gebruiken" omdat dan het alkaanzuur zou overkomen, terwijl in de kolf ester, zwavelzuur en water zou achterblijven. Eén van de studenten merkte op dat dit zou resulteren in een "teruggang van het evenwicht omdat je zuur afvoert". Ik vroeg daarop of destillatie wel een geschikte methode zou zijn indien zij eerst zouden extraheren met water en vervolgens alleen de

¹⁷Smittenberg (1962). De desbetreffende passage is te vinden op p. 50: "Uit een vloeibaar twee-componenten-mengsel A + B kan zich in veel gevallen bij warmte-onttrekking, dus temperatuurverlaging, een kristallijne vaste fase afscheiden. (...) Bij vele binaire systemen is het kristallisatie-proces zo selectief, dat één der componenten in zuivere toestand uitkristalliseert. Ook komt het veel voor, dat kristallen gevormd worden, waarin beide componenten in een bepaalde stoichiometrische verhouding in het kristalrooster ingebouwd worden (...), d.w.z. dat zich als vaste fase een bepaalde "verbinding" afscheidt".

organische laag zouden destilleren. Ook dit zou in hun ogen geen kans van slagen hebben omdat water als extraktiemiddel "uitgesloten" was: ook nu zouden de esters gehydrolyseerd worden. Om de nu ontstane patstelling (geen enkele scheidingstechniek kwam immers meer in aanmerking) te doorbreken besloot ik te vermelden dat extractie met water wel mogelijk was, met als argument dat de hydrolyse van esters bij kamertemperatuur "volgens mij wel mee zou vallen".

Reeds tijdens de voorbespreking realiseerde ik me dat ik, door het voorstel van de studenten om de scheidingsmengsels door uitvriezen ter discussie te stellen, niet in overeenstemming had gehandeld met het gezichtspunt 'eigen ervaring'. Ik besloot daarom hen alsnog op te dragen uitvriezen "met de helft van de verkregen mengsels te proberen".

Tijdens de bespreking van opdracht 4 met koppel 1 heb ik me wel terughoudend opgesteld. Zij stelden voor om de scheidingsmengsels (eveneens bereid volgens optie 3c) door middel van extractie met een natriumwaterstofcarbonaat-oplossing op te werken. Ik ben hier zonder verdere discussie mee akkoord gegaan.

Bij de behandeling van opdrachten 5 en 6 bleek dat beide koppels - overeenkomstig mijn verwachting - deze als niet beantwoordbaar beschouwden¹⁸. Ze merkten op dat ze wel wisten dat het "evenwichtsreacties" waren, maar dat ze geen schatting konden geven van de *hoeveelheden* van de stoffen die scheidingsmengsels afhankelijk van de in opdracht 5 genoemde opties zouden bevatten, omdat ze de ligging van het evenwicht niet kenden. Evenmin konden ze een grootte-orde aangeven van de voor het verkrijgen van een 'uitgereageerd mengsel' benodigde refluxtijd.

Tijdens de bespreking met de studenten uit koppel 1 merkte ik op dat ze bij de berekening van de door hen genoemde getallen kennelijk waren "uitgegaan van aflopende reacties"¹⁹. Eén van de studenten antwoordde dat ze daarvoor hadden gekozen om "een beetje complete getallen te krijgen". Dat zij desondanks wel hadden begrepen dat de opdracht beoogde dat zij zich zouden uitspreken over de hoeveelheid alcohol die in scheidingsmengsels zou overblijven bij verschillende keuzen van hoeveelheden alcohol en alkaanzuur, blijkt uit het volgende protocolfragment:

Protocol 6.2.

Voorafgaand aan dit protocolfragment is de effectiviteit van de in opdracht 4 genoemde scheidingstechnieken in relatie met de in vraag 3 genoemde opties besproken. De studenten hebben daarbij aangegeven dat geen van de scheidingstechnieken in aanmerking komt om op effectieve wijze de esters van de alcoholen te zuiveren.

1 HE maar heb je een idee waar die vraag voor bedoeld is dan wat mijn bedoeling is geweest van die vraag

¹⁸Voor de duidelijkheid: op het moment van de voorbespreking was ik niet op de hoogte van hetgeen de studenten tijdens de voorbereiding met elkaar hadden besproken. Ik had alleen vooraf inzage gehad in hun, vaak beknopte, schriftelijke antwoorden.

¹⁹Zie 'Voorbereiding', deze paragraaf.

- 2 Q ja het komt natuurlijk uiteindelijk op een punt hoeveel de verhouding is die je straks bij elkaar gaat voegen, daar gaat die vraag over
- 3 R je wilt natuurlijk op een gegeven moment een aflopende reactie hebben, dus dat je toch zorgt dat je één stof in overmaat hebt, en dan moet je dus eigenlijk bedenken bij de scheiding welke stoffen het best van elkaar te scheiden zijn, en die stof eh als het ester en het zuur beter van elkaar te scheiden zijn, kun je dus beter het zuur in overmaat hebben, zodat je er van uit gaat dat de maximale hoeveelheid alcohol die aanwezig is, dat die ook reageert, zodat je die niet van het ester hoeft te scheiden
- 4 HE ja, dat is ongeveer wel de achterliggende gedachte hierbij
- Q en R blijken in staat om te verwoorden waar opdracht 5 voor bedoeld is: "hoeveel de verhouding is die je straks bij elkaar gaat voegen" (2), en: "zodat je er van uit gaat dat de maximale hoeveelheid alcohol die aanwezig is, dat die ook reageert, zodat je die niet van het ester hoeft te scheiden" (3).

Zowel koppel 1 als koppel 2 gaf te kennen dat ze opdracht 5 en 6 niet konden beantwoorden. Ik beschouwde dit als een geschikt moment om hen de opdracht te geven om de te hanteren overmaat alkaanzuur en de refluxtijd *tijdens de uitvoering* met behulp van gaschromatografie vast te stellen. Het criterium om de vormingsprocedure te beëindigen en de opwerkingsprocedure in te zetten zou dan een voldoende kleine alcohol/ester-piekoppervlakteverhouding zijn. Een kwantitatieve vertaling van 'voldoende klein' liet ik aan de studenten zelf over.

• Nabespreking

Het voornaamste doel dat ik met deze besprekingen nastreefde was - naast het bespreken van ervaringen die studenten hadden opgedaan tijdens de uitvoering en het bespreken van analyseresultaten - om hen uit te nodigen te expliciteren "wat ze geleerd hadden". Ik streefde er naar dat studenten zich ervan bewust zouden worden dat de factoren 'opwerkbaarheid' en 'reactiviteit' een rol hadden gespeeld bij de uiteindelijke keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen, en dat er een relatie is tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de effectiviteit van scheidingstechnieken (voor zover een dergelijke bewustwording nog niet tijdens het ontwerpen en de uitvoering had plaatsgevonden).

Protokol 6.3

Q en R hebben hun scheidingsmengsel opgewerkt door extractie met een natriumwaterstofcarbonaat-oplossing. Gaschromatografie heeft uitgewezen dat de aldus gezuiverde esters slechts kleine, niet-identificeerbare verontreinigingen bevatten.

- 1 HE kunnen jullie zeggen wat je geleerd hebt?
- 2 R ja, van een verestering weet je in feite al wat de reactie is?..... is bekend en in feite heb je het ook wel eens uitgevoerd maar
- 3 Q maar nooit ook direkt kijken in hoeverre die reactie ook verlopen is, meestal was het toch zo, refluxen zo lang, en dan ga je daarmee verder, en nu is het dus echt ook kijken hoever je al zit met je reactie dat is dus één van de nieuwe
- 4 HE ja verder iets met die hoeveelheden die je zelf moest bepalen
- 5 R ja die overmaat en zo, dat je in ieder geval bij een volgend experiment altijd er op moet letten dat je kijkt of er een evenwicht is, en of je door middel van een overmaat de reactie moet sturen
- 6 HE ja dat hoeft niet als het geen evenwichtsreactie is

- 7 R nee als er bijvoorbeeld gasontwikkeling is, kijk je gewoon ja dat kan ook een evenwicht ... mja
- 8 HE ja dan trek je het vaak uit evenwicht, als je gasontwikkeling krijgt ben je één van de produkten kwijt en qua opwerkingsmethoden ... bij de volgende twee experimenten moet je ook zelf de opwerking ontwerpen ... heb je daar in het algemeen iets over geleerd? welke methode zou je toepassen als je in het vervolg de opwerking moet ontwerpen ... of methode, in ieder geval hoe zou je het aanpakken
- 9 Q ja in ieder geval kijken naar de stoffen die je overhoudt, kijken wat de eigenschappen daar van zijn, en welke oplosmiddelen voor extractie in aanmerking komen ... dat is dus voor extractie ja, als je met anorganische syntheses bezig bent zit je misschien weer met andere specifieke problemen, dat hebben we natuurlijk nog niet gehad tot nu toe
- 10 HE ja

Het volgen van de vorderingsgraad van een reactie door middel van een analysetechniek blijkt nieuw te zijn voor de studenten (3). Op mijn vraag wat ze met betrekking tot keuze van hoeveelheden hebben geleerd (4) antwoordt R dat "je in ieder geval bij een volgend experiment altijd er op moet letten dat je kijkt of er een evenwicht is, en of je door middel van een overmaat de reactie moet sturen" (5). Ik interpreteer dat 'reactiviteit' voor hem een faktor is (geworden?) die een rol kan spelen bij hoeveelheidskeuze. Met het oog waarop de reactie gestuurd moet worden benoemt hij niet (helaas verzuim ik om daar naar te vragen); het is mogelijk dat hij sturen met het oog op het verkrijgen van een opwerkbaar mengsel bedoelt. Op mijn vraag hoe ze het in het vervolg zouden aanpakken wanneer ze "de opwerking" moeten ontwerpen (8) geeft Q in uitspraak 9 een antwoord waaruit blijkt dat hij het scheidingsmengsel dan in *kwalitatieve* zin wil definiëren ("kijken naar de *stoffen* die je overhoudt") en fysische gegevens voor de *afzonderlijke* stoffen wil verzamelen ("kijken wat de eigenschappen daarvan zijn"). Dat hij het kennelijk niet nodig acht om mengsels in (semi)kwantitatieve zin te definiëren en om gegevens over mengseleigenschappen te verzamelen, is verklaarbaar: de door hem verwoorde - en bij dit experiment gehanteerde - aanpak is immers effectief geweest.

Protokol 6.4

S en T, de studenten uit koppel 2, hebben hun scheidingsmengsels door middel van achtereenvolgens extractie met water en destillatie opgewerkt. Gaschromatografie heeft uitgewezen dat de aldus gezuiverde esters slechts kleine hoeveelheden niet-identificeerbare verontreinigingen bevatten.

- 1 HE heb je er nog wat van geleerd denk je?... van deze proef ... in eigen woorden
- 2 S er zaten eigenlijk geen nieuwe dingen in eigenlijk het enige nieuwe was het zelf uitvissen van die reactie, wat je nou in je kolfje moest stoppen?.... moest laten reageren op zich de reactie zelf, de opstelling, chromatografie dat was niet nieuw eerstejaars alleen het begin, dat was nieuw
- 3 HE ja, en het ontwerpen van een opwerkingsprocedure, had je daar al ervaring mee?
- 4 T nee
- 5 S o, het?.....
- 6 T dat uitvriezen?..... daar hadden we geen kristallen

Op mijn nogal ruim gestelde vraag (1) volgt een vaag antwoord: "het enige nieuwe was het zelf uitvissen van die reactie, wat je nou in je kolfje moet stoppen" (2). Ik zie op dat moment geen ingang om hem te laten expliciteren welke factoren een rol hebben gespeeld bij hoeveelheidskeuze, en stel in plaats daarvan de vraag of ze al ervaring hadden met het ontwerpen van een opwerkingsprocedure. T. antwoordt dat uitvriezen (waarvan ik tijdens de voorbespreking had opgedragen om dat eens met de helft van de mengsels te proberen) "geen kristallen" opleverde. Om welke reden T en S geen kristallen hebben gekregen is mij niet bekend (waarschijnlijk hebben ze hun scheidingsmengsels niet sterk genoeg afgekoeld); ze hebben in ieder geval geen eigen ervaring opgedaan met de (in)effectiviteit van uitvriezen als scheidingstechniek.

Analyse van de observaties

De studenten bleken geen problemen te hebben om vast te stellen dat scheidingsmengsels, die de alcoholen zouden bevatten, niet effectief opgewerkt konden worden. Daar zij onderkenden dat estervorming in het algemeen volgens een evenwichtsreactie verloopt, hadden zij tevens geen problemen bij het maken van een keuze voor de optie in opdracht 3 waarin een overmaat alkaanzuur wordt genoemd. De studenten bleken te argumenteren dat bij gebruik van 'een' overmaat 'geen' alcohol meer in het op te werken mengsel aanwezig zou zijn. *Zij bleken zich niet spontaan af te vragen hoe groot de overmaat gekozen moest worden om een mengsel te verkrijgen dat een acceptabel lage hoeveelheid alcohol zou bevatten.* Vermoedelijk was de reden dat zij niet leken te onderkennen dat opdracht 5 beoogde dat zij zich daarover zouden uitspreken, dat zij geen mogelijkheden hadden gezien om evenwichtskonstanten te weten te komen. Uitspraken 2 en 3 in protocol 6.2 wijzen erop dat dit in ieder geval voor de studenten uit koppel 1 gold.

Gaschromatografie kon nu aangeboden worden met het argument dat deze methode gebruikt kon worden om op empirische wijze vast te stellen hoe groot de overmaat alkaanzuur moest zijn. Opdracht 5 had er toe geleid dat studenten zich bewust waren geworden dat theorie hiertoe niet toereikend is, en dat zij aanspreekbaar waren voor dit argument.

Koppel 1 bleek tijdens de nabespreking te kunnen verwoorden dat ze er "bij een volgend experiment" op moesten letten of er "een evenwicht" zou zijn, en of door middel van een overmaat de reactie gestuurd moest worden. Hieruit bleek dat er een zekere aandacht was ontstaan voor 'reactiviteit'. Er is geen aanzet gegeven tot de ontwikkeling van inzicht in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels in (semi)kwantitatieve zin en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken; één van de studenten uit dit koppel verwoordde immers dat zij bij een volgende gelegenheid zouden nagaan *welke* stoffen scheidingsmengsels zouden bevatten, niet welke *hoeveelheden* de mengsels van deze stoffen zouden bevatten.

Koppel 2 benoemde geen factoren die van invloed konden zijn bij de keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen; ook spraken zij niet uit of ze iets geleerd hadden over het ontwerpen van opwerkingsmethoden. Ik wijt dit voor een deel aan een te open vraagstelling van mijn kant. Ik heb ervaren dat het moeilijk is een gesprek zo te structureren dat studenten geen uitspraken 'in de mond' worden gelegd, maar dat zij toch 'eigen ervaringen' verwoorden.

6.3 Funktioneren van aandachtselectie-opdrachten in ronde 2

Observaties

• Voorbereiding

Beide koppels raadpleegden naar aanleiding van opdracht 1b, waarin gevraagd wordt een oorzaak te geven voor het feit dat ijzer en chroom bij de reactie met zoutzuur tot de tweewaardige valentie oxideren en niet tot een hogere, *spontaan* de tabel 'Electrochemical Series'²⁰ in het 'Handbook'. Zij hadden geen problemen om de vraag voor wat betreft ijzer te beantwoorden, omdat zij de regel kenden dat slechts redoxreacties die een positieve ΔE^0 -waarde bezitten in beginsel kunnen verlopen. Middels een eenvoudige berekening konden zij vaststellen dat de ΔE^0 voor de reactie van ijzer met protonen tot ijzer(II) en waterstof een positieve waarde heeft, terwijl de ΔE^0 voor de reactie van ijzer(II) met protonen tot ijzer(III) en waterstof een negatieve waarde heeft²¹. De beantwoording voor wat betreft chroom bleek echter aanvankelijk wel problematisch te zijn, omdat, zoals zij korrekt vaststelden, de ΔE^0 -waarden voor de analoge reacties *beide* positief zijn: de studenten stelden op grond hiervan vast dat bij de reactie tussen chroom en zoutzuur wel degelijk chroom(III)-ionen zouden kunnen worden gevormd.

Beide koppels vonden een soortgelijke oplossing voor dit probleem. Koppel 1 argumenteerde dat, aangezien de ΔE^0 voor de oxidatie van chroom tot chroom(II) een grotere waarde bezit dan de ΔE^0 voor de oxidatie van chroom(II) tot chroom(III), de eerste reactie exclusief zou verlopen *zolang er chroom aanwezig zou zijn*. Zij konkludeerden dan ook: "ja echt een duidelijke overmaat metaal nemen, om te voorkomen dat er eventueel ionen (bedoelt chroom(II)-ionen) gaan reageren". Koppel 2 volgde een enigszins andere argumentatie, maar met een soortgelijk konklusie: zij redeneerden dat chroom met protonen onvermijdelijk tot chroom(III) zou oxideren, maar dat, indien "een overmaat" chroom ten opzichte van zoutzuur zou worden gehanteerd, deze ionen met het overgebleven metaal tot chroom(II) konden reageren volgens $\text{Cr} + 2\text{Cr}^{3+} \rightarrow 3\text{Cr}^{2+}$.

Dat de studenten bij opdracht 1b tot uitspraken omtrent te kiezen relatieve hoeveelheden chroom en zoutzuur zouden komen had ik niet voorzien. Ik had, zoals gezegd in §6.1, bewust geformuleerd dat het *een feit* was dat de metalen bij de desbetreffende reactie niet tot een hogere dan de tweewaardige valentietoestand zouden worden geoxideerd: ik wilde met deze formulering

²⁰In deze tabel, D-120 - D-125 in het 'Handbook', worden reductiepotentialen voor verschillende halfreacties gegeven.

²¹ Halfreactie	standaard reductie potentiaal (V)
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.41
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0.56
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.41

juist voorkómen dat studenten zouden argumenteren dat bij de reactie tussen chroom en zoutzuur chroom(III)-ionen konden worden gevormd.

Beide koppels gaven bij opdracht 4²² soortgelijke argumentaties als welke zij bij opdracht 1b hadden gegeven. Het feit, dat ijzer(II) en chroom(II) niet stabiel zijn ten opzichte van de lucht, verklaarden zij op basis van E^0 -waarden: een berekening leerde hen dat voor de oxidatie van de respectievelijke metaal(II)-ionen door zuurstof positieve ΔE^0 -waarden gelden. Keuze voor optie 3c, een overmaat metaal ten opzichte van zoutzuur, lag huns inziens voor de hand. Koppel 1 argumenteerde dat niet-omgezet metaal de oxidatie van metaal(II)-ionen zou voorkomen: zuurstof zou "liever" met de metalen reageren omdat deze sterkere reductoren zijn dan de metaal(II)-ionen. Koppel 2 argumenteerde dat binnendringen van lucht weliswaar zou leiden tot de vorming van metaal(III)-ionen, maar dat bij gebruik van een overmaat metaal deze weer zouden worden omgezet in metaal(II)-ionen, volgens $\text{Me} + 2\text{Me}^{3+} \rightarrow 3\text{Me}^{2+}$.

Opdracht 6a²³ beoogde een samenhangende ontwikkeling van inzicht in syntheseplanningstheorie en in selectiviteits-hoeveelheids-relaties te induceren. Zoals ik in §6.1 heb beschreven kan het voorkómen van een ongewenste protonering van respectievelijk het basische sulfiet- en het eveneens basische acetaat-ion (konsekwentie in stap 2) een criterium zijn bij de keuze van relatieve hoeveelheden metaal en zoutzuur (keuze in stap 1).

Koppel 1 gaf een argumentatie die in essentie overeenkwam met de door mij beoogde argumentatie (§6.1):

Protokol 6.5

- 1 R ja wat staat elkaar in de weg....dan moet je dus niet kijken naar wat je al beantwoord hebt bij 4
- 2 Q nee
- 3 R maar kijken als een overmaat zuur
- 4 Q o we weten in ieder geval wel dat dat sulfiet kan reageren
- 5 R ...?.... ijzer ... kan eh ja
- 6 Q met een drieplus
- 7 R nee maar zoek ook eens op of sulfiet met H^+ reageert, want dat is de overmaat bij 3a natuurlijk, en FeHSO_3 of dat oplosbaar is in water H_2SO_3 is in feite een zwak zuur azijnzuur is ook zuur natuurlijk ijzerwaterstofsulfiet moeten we effe hebben nou azijnzuur is het zo, of acetaat als je daar H^+ bij gooit, dan zal je opbrengst omlaag gaan omdat het H^+ associeert met het azijnzuur, met je acetaat, want het is geen volledig dissocieerbaar zuur
- 8 Q ja, welke stof moesten we ook weer hebben? (bladert)

²²In opdracht 4a wordt gevraagd om theoretisch te verklaren dat ijzer(II) en chroom(II) niet stabiel zijn t.o.v. de lucht. In opdracht 4b wordt gevraagd om, rekening houdend met de mogelijkheid dat lucht de opstelling binnendringt, een keuze te maken voor één van de in opdracht 3 genoemde opties (optie 3a: een overmaat zoutzuur t.o.v. metaal; optie 3b: een equivalent hoeveelheid zoutzuur en metaal; optie 3c: een overmaat metaal t.o.v. zoutzuur). Zie voor de feitelijke formulering bijlage C.

²³Hierin wordt gevraagd of optie 3a, 3b dan wel 3c tot een maximale opbrengst zal leiden wanneer de ijzer(II)chloride- en de natriumsulfiet-oplossing resp. de chroom(II)chloride- en de natriumacetaat-oplossing worden samengevoegd.

9 R ijzerwaterstofsulfiet

10 Q ja je sulfiet zou ontsnappen bij overmaat zuur

Q lijkt te argumenteren dat ijzer(III) ("een drieplus", uitspraak 6; ze hebben bij opdracht 4 vastgesteld dat dit bij inleken van lucht gevormd kan worden wanneer een overmaat zuur wordt gebruikt) kan reageren met "sulfiet" (4). R onderkent dat zowel sulfiet- als acetaat-ionen basische eigenschappen bezitten, en dat, wanneer voor een overmaat zoutzuur ten opzichte van metaal wordt gekozen, de opbrengst "omlaag" zal gaan (7).

Op basis van de in protocol 6.5 weergegeven argumentatie besloten de studenten uit koppel 1 dat de reeds bij opdracht 4 gemaakte keuze voor een overmaat metaal ten opzichte van zoutzuur 'overeind' bleef.

Voor koppel 2 bleek opdracht 6a daarentegen geen aanleiding te zijn tot de door mij beoogde argumentatie. Hun bij opdracht 4 gemaakte keuze voor een overmaat metaal ten opzichte van zoutzuur, welke er op gericht was om de blijvende aanwezigheid van driewaardige metaal-ionen te voorkomen, zou volgens hen namelijk resulteren in een maximale opbrengst:

Protocol 6.6

- 1 T als we even naar de vraag kijken, dan vragen ze a, b, c bij een equivalente natriumsulfiet of acetaat-oplossing, dus dat is de eerste vraag ... dus je hebt net zoveel natriumsulfiet of acetaat als metaal-oplossing, ja? we waren er al van uitgegaan dat je 3c moet hebben zodat je sowieso geen chroomdrieplus in je oplossing houdt, en bij mij was het hetzelfde als mocht er zuurstof in je oplossing aanwezig zijn die ijzerdrieplus oxideert dat dan met het resterende ijzer ijzertweeplus wordt
- 2 S lijkt mij ook
- 3 T dus niet in het licht van natriumsulfiet of acetaat-oplossing, maar meer in het licht van de zuurstof, hoe reageert dat
- 4 S dus weer daar gewoon 3c, dan is alles chroomtweeplus, dat moet je ook hebben
- 5 T ja, bij mij is dan alles ijzertweeplus, en dat is dan equivalent met je natriumsulfiet-oplossing ... oké

T en S interpreteren de opdracht anders dan ik hem bedoeld had. Zij lijken te argumenteren dat ook de vorming van ijzer(III) en chroom(III) ten gevolge van de oxidatie met zuurstof het verkrijgen van 'maximale opbrengst' in de weg zal staan. T merkt dan ook op: "dus niet in het licht van natriumsulfiet of acetaat-oplossing, maar meer in het licht van de zuurstof, hoe reageert dat" (3).

Bij opdracht 6b²⁴ argumenteerden de studenten dat des te groter de hoeveelheid natriumsulfiet- respectievelijk natriumacetaat-oplossing ten opzichte van de metaalchloride-oplossingen gekozen zou worden, des te groter "de opbrengst" zou zijn. Ze gingen er daarbij van uit dat de neerslagreacties "evenwichtsreacties" zouden zijn (koppel 1: "hoe meer sulfiet of acetaat je erbij gooit hoe beter het is voor de oplosbaarheid" en koppel 2: " Fe^{2+} plus sulfiet geeft ijzersulfiet, dat is een evenwicht ... het is dan toch logisch als je een overmaat sulfiet neemt dat je dan zoveel mogelijk je ijzersulfiet neer zal slaan").

²⁴In deze opdracht wordt gevraagd of een ondermaat, equivalente hoeveelheid dan wel een overmaat natriumsulfiet- resp. natriumacetaatoplossing (met zekere concentraties) t.o.v. de metaalchloride-oplossingen tot een maximale opbrengst zal leiden, of dat het niet uitmaakt.

Bij opdracht 7²⁵ verwachtte ik dat studenten zouden argumenteren dat keuze voor verzadigde natriumsulfiet- en natriumacetaat-oplossingen tot de hoogste opbrengst zou leiden. De vraag was of zij zouden onderzoeken of deze keuze aanleiding zou kunnen geven tot het neerslaan van natriumchloride. Beide koppels kozen, teneinde een maximale opbrengst te verkrijgen, inderdaad voor verzadigde oplossingen. Zij overwogen vervolgens of natriumchloride zou kunnen neerslaan, maar wezen deze mogelijkheid, zonder dit bijvoorbeeld op basis van oplosbaarheidsgegevens te onderzoeken, af: "de oplosbaarheid van natriumchloride is goed" (koppel 1) en "natriumchloride, dat lost ook fantastisch op" (koppel 2).

De koppels kwamen bij opdracht 8a en 8b²⁶ tot gespecificeerde hoeveelheidskeuzen. Beide koppels bleken hierbij aandacht te hebben voor de vraag in hoeverre de reactie in de eerste vormingsstap aflopend zou zijn. Ze argumenteerden dat de reacties tussen de beide metalen en zoutzuur niet als "evenwichtsreacties" beschouwd konden worden, omdat één van de produkten (i.c. H_2) uit het systeem zou verdwijnen. Ze konkludeerden dat de reacties dus "aflopend" zouden zijn. Op basis hiervan konkludeerden ze dat een kleine ondermaat zoutzuur ten opzichte van metaal voldoende zou zijn: koppel 1 koos voor een ondermaat van 20%, koppel 2 voor een overmaat van 10%.

Zoals gezegd hadden de koppels er reeds naar aanleiding van de opdrachten 6b en 7 voor gekozen om een overmaat verzadigde natriumsulfiet- respectievelijk natriumacetaat-oplossing ten opzichte van de respectievelijke metaal(II)chloride-oplossingen te gebruiken. Het specificeren van de overmaat was voor beide koppels problematisch, omdat zij niet wisten hoe groot de oplosbaarheid van ijzersulfiet en chroomacetaat in water is: het door hen geraadpleegde 'Handbook' verstrekt hierover alleen kwalitatieve gegevens²⁷. De uiteindelijke keuzen die zij maakten (koppel 1 koos voor beide routes voor een overmaat van 20%, koppel 2 koos voor beide routes voor een overmaat van 100%) hadden dan ook, zoals zij zelf aangaven, het karakter van een 'gok'.

Bij opdracht 9 kozen beide koppels er voor de produkten door affiltreren van de supernatant²⁸ te scheiden. Een verdere zuivering was volgens hen niet noodzakelijk omdat de supernatant alleen goed oplosbare zouten kon bevatten.

²⁵Deze opdracht luidt: "Zijn met het oog op een optimale produktopbrengst en -zuiverheid de concentraties van de natriumsulfiet- resp. natriumacetaat-oplossing willekeurig te kiezen? Zo nee, waarom niet?"

²⁶In 8a wordt gevraagd een voorstel te doen voor de te gebruiken hoeveelheid zoutzuur. In de voorschriften worden de hoeveelheden metaal voorgeschreven (5.6 ijzer resp. 5.2 g chroom; in beide gevallen komt dit overeen met 0.1 mol), en tevens de molariteit van het te gebruiken zoutzuur (4 M). In 8b wordt gevraagd een voorstel te doen voor het aantal milliliters en de concentratie van de natriumsulfiet- resp. natriumacetaat-oplossing.

²⁷Zie voor deze gegevens bijlage D.

²⁸Dit is de vloeistof die overblijft nadat de produkten zijn neergeslagen.

• Voorbespreking

Tijdens de voorbesprekingen met koppel 1 en 2 heb ik me voornamelijk beperkt tot het vragen van toelichtingen bij hun vooraf ingeleverde schriftelijke antwoorden. De hoeveelheidskeuzen die zij bij opdracht 8a en 8b hadden gemaakt heb ik niet ter discussie gesteld. Op één punt ben ik echter wel sturend geweest: uit de antwoorden van de studenten uit koppel 2 was me gebleken dat zij de keuze van de relatieve hoeveelheden metaal en zoutzuur bij opdracht 6a niet hadden betrokken op de basiciteit van het sulfiet- resp. acetaat-ion (zie protocol 6.6). Ik realiseerde me dat, aangezien zij bij opdracht 4b een hoeveelheidskeuze hadden gemaakt die *niet* zou leiden tot het 'verloren' gaan van sulfiet- respectievelijk acetaat-ionen, het thema 'synthesepanning' niet tijdens de nabespreking op basis van eigen ervaring geproblematiseerd zou kunnen worden. Ik besloot daarom om te proberen dit thema tijdens de voorbespreking te problematiseren:

Protocol 6.7

- 1 HE jullie willen optie 3c nemen in verband met die oxidatie is er geen andere reden waarom optie 3a vrij nadelige gevolgen kan hebben?
- 2 S nou je hebt dan chroomdrieplus
- 3 HE ja oké, maar dat staat hier al, maar is er nog een andere reden
- 4 T dus als jij neerslag hebt en je hebt daar waterstof en ...
- 5 S nou ik denk als jij een hele zure kolf met een overmaat zoutzuur erbij gooit, dan heb je dus een hele zure chroomtweeplus-oplossing ... als je daar een acetaat-oplossing gaat toevoegen, dan denk ik dat als je een equivalente hoeveelheid hebt dat je een deel van je acetaat tot azijnzuur zal reageren in dat hele zure milieu, dus daar gaat dan een deel van je opbrengst ja, hoewel aan de andere kant als je steeds dat acetaat wegneemt door neerslag met chroom, weet ik niet ... misschien dat je heel veel geduld moet hebben
- 6 HE mmmm, welke er hardst aan trekt, ja dat is ... concurrerende evenwichten maar hoe zit dat met sulfiet?
- 7 S nou zwaveligzuur hè?
- 8 HE ja, is dat sterk of zwak zuur?
- 9 S sterk zuur denk ik, ik weet het niet dat staat wel in Binas, even pakken ... (S zoekt het in Binas op: daarin wordt voor de K_a van H_2SO_3 een waarde van $1.7 \cdot 10^{-2}$ gegeven) ... het is geen sterk zuur zoals zwavelzuur, het is een sterk zwak zuur
- 10 HE als je daar een 1 normaal zoutzuuroplossing bijgooit, bij sulfiet?
- 11 S dan denk ik dat je alles in SO_2 en water omzet
- 12 HE ja dan is er geen sprake meer van een concurrerend neerslag dat is een bijkomende reden
- 13 S o, daar was ik niet opgekomen

Nadat ik twee keer de vraag heb gesteld of er nog een "andere reden" is waarom optie 3a (overmaat zoutzuur) "vrij nadelige gevolgen" kan hebben (1, 3) geeft S een antwoord dat ik horen wil: een hele zure chroomtweeplus-oplossing zal er toe leiden dat een deel van het acetaat tot azijnzuur reageert (5). Voor sulfiet wordt vervolgens dezelfde konklusie getrokken (6 - 11).

Uit dit protocol blijkt mijns inziens dat een oorzaak voor het feit dat T en S tijdens de voorbereiding de door mij bij opdracht 6a beoogde argumentatie niet gaven, er niet in gelegen was dat deze niet binnen hun bereik lag, maar eerder dat de opdracht voor meerdere uitleg vatbaar was: immers, op hun redenering, dat de vorming van driewaardige metaal-ionen tot een lagere dan de maximale opbrengst zou leiden (zie ook protocol 6.6), kan weinig worden aangemerkt.

Ik heb de studenten voor deze synthese-experimenten niet zelf een opstelling laten ontwerpen, maar tijdens de voorbespreking een bouwschema verstrekt. Vorming, opwerking en opslag dienen plaats te vinden onder een inerte atmosfeer (hetgeen de studenten bij vraag 4 zelf al hadden gekonkludeerd); op Maken II is glaswerk en apparatuur²⁹ voorhanden waarmee een geschikte opstelling zo efficiënt mogelijk samengesteld kan worden. Ik taxeerde dat studenten tijdens de tweede week van het praktikum nog niet op de hoogte konden zijn van het bestaan en/of de beschikbaarheid hiervan. Tevens heb ik de studenten aanwijzingen verstrekt aangaande het manipuleren met de desbetreffende opstelling.

• Nabespreking

De uitvoering had voor geen van de studenten noemenswaardige problemen opgeleverd: de verkregen opbrengsten waren in alle gevallen relatief hoog te noemen (in de orde van 80% ten opzichte van ijzer respektievelijk chroom). De produkten konden vanwege de instabiliteit ten opzichte van de lucht helaas niet met behulp van een instrumentele techniek geanalyseerd worden. Daardoor was het niet mogelijk om de effectiviteit van de door de studenten gehanteerde opwerkingsmethode na te gaan. Op grond van het feit dat de kleur van de produkten overeenkwam met wat het 'Handbook' daarover opgeeft³⁰, kon wel de (voorzichtige) konklusie worden getrokken dat de produkten niet of nauwelijks verontreinigd waren met zouten van de driewaardige metaal(II)-ionen.

Evenals in de vorige ronde wilde ik de studenten laten expliciteren "wat ze geleerd hadden". De aandacht van de studenten bleek daarbij voornamelijk uit te gaan naar zaken die te maken hadden met de uitvoering, met name naar het 'onder stikstof werken', en niet naar factoren die een rol hadden gespeeld bij hoeveelhedskeuzen:

Protokol 6.8

- 1 HE ja nog iets geleerd? dat is wel een vrij algemene vraag maar
- 2 R nou ja onder stikstof werken sowieso
- 3 HE ja en wat betreft de voorbereiding, het zelf gedeeltelijk moeten ontwerpen, daar kwam je redelijk uit
- 4 R ja ja zoiets als een opstelling ontwerpen kun je niet zomaar verlangen van iemand die zoiets nog nooit gezien heeft we hadden in feite een methode bedacht die niet konstant onder stikstof was
- 5 HE je dacht dat het mee zou vallen
- 6 R ja, dat weet je niet als je er niet genoeg over hebt opgezocht

²⁹De belangrijkste 'elementen' zijn: ventielen om de gasflow te regelen, kantelfilters en 'stikstof-orgels'.

³⁰Volgens het 'Handbook' is ijzer(II)sulfiet groenig of wit, en chroom(II)acetaat rood. Uit ervaring weet ik dat ijzer(II)sulfiet, dat is verontreinigd met ijzer(III)zouten, bruin van kleur is; met chroom(III)zouten verontreinigd chroom(II)acetaat is, afhankelijk van de mate van verontreiniging, groen-rood tot groen.

Protokol 6.9

- 1 HE heb je er wat van geleerd, het idee dat je er wat van geleerd hebt
- 2 T ja, spastisch onder stikstof leren werken
- 3 S het moeilijkste vond ik het op een handige manier bouwen van de opstelling
- 4 HE en tijdens je voorbereiding?
- 5 S eh ... ja eigenlijk alleen die discussie van wat gebeurt er met je chroomtweeplus in een zure oplossing nee verder was het niet zo'n probleem
- 6 HE oké ... dan was dit de nabespreking

Analyse van de observaties

Het tweelingexperiment "de bereiding van ijzer(II)chloride en chroom(II)acetaat" en de bijbehorende opdrachten zijn in deze onderzoekscyclus voor het eerst met een aantal studenten uitgetoetst. Belangrijkste oogmerk was om de thema's 'selektiviteit', 'synthese-planning' en 'reaktiviteit' te problematiseren. Ik ben van mening dat het tweelingexperiment hiervoor goede aanknopingspunten biedt, en dus kan worden gehandhaafd. Ik wil echter kanttekeningen plaatsen bij sommige van de opdrachten: deels omdat de beoogde en gerealiseerde resultaten niet met elkaar in overeenstemming waren, deels omdat ze - zo bleek - te gesloten zijn.

Zoals gezegd wilde ik met opdracht 1a de studenten informeren dat bij de reactie tussen chroom en zoutzuur chroom(II)chloride ontstaat, en geen chroom(III)chloride. Door studenten hiervoor 'een oorzaak' te vragen, werden zij aangezet tot de - onverwachte - argumentatie dat een overmaat chroom ten opzichte van zoutzuur moest worden gebruikt. Ik realiseer me nu - naar aanleiding van de observaties - dat bij de verklaring die ik plausibel achtte³¹, sprake is van 'naar het resultaat toe redeneren': ik had in een proefexperiment vastgesteld dat ook bij gebruik van een overmaat 4 molair zoutzuur ten opzichte van chroom geen chroom(III)chloride wordt gevormd. Het is niet verwonderlijk dat studenten, aangezien zij deze ervaringsbasis misten, 'mijn' argumentatie niet hanteerden, maar voor een meer voor de hand liggende verklaring kozen.

Wellicht is het beter om studenten in het vervolg rechtstreeks, dat wil zeggen zonder daarvoor een 'oorzaak' (of verklaring) te vragen, mee te delen dat bij de reactie tussen chroom en zoutzuur chroom(II)chloride wordt gevormd, ook al zou op basis van getabelleerde reductiepotentialen de vorming van chroom(III)chloride worden verwacht.

De observaties wijzen uit dat de 'aandachtselektie-opdracht' 4 als te 'gesloten' kan worden beschouwd. In de opdracht wordt zoveel informatie³² aangereikt dat studenten nauwelijks een andere hoeveelheidskeuze kunnen maken dan de 'juiste' (te weten optie 3c). Ik zie dit als een bezwaar, omdat dit in strijd is met het gezichtspunt 'eigen ervaring': studenten wordt in zekere zin de gelegenheid ontnomen om 'foute' keuzen te maken, en om de kon-

³¹Zie §6.1.

³²In deze opdracht wordt expliciet vermeld dat hoeveelheidskeuze er op gericht moet zijn om de blijvende aanwezigheid van ijzer(III)chloride respectievelijk chroom(III)chloride te voorkomen.

sekwenties daarvan tijdens de uitvoering te ondervinden. Een ander bezwaar dat ik tegen opdracht 4 heb, is dat deze opdracht 6a in feite overbodig maakt: studenten kunnen bij de laatstgenoemde, meer 'open' gestelde opdracht³³ volstaan met dezelfde argumentatie en dezelfde hoeveelheidskeuze als welke zij bij opdracht 4 hebben gemaakt (dit blijkt uit protocol 6.6). Het thema 'syntheseplanning' kan dan alleen door 'aanpraten' geproblematiseerd worden.

Ik konkludeer dat het beter is om in een eventueel volgend onderwijsvoorstel opdracht 4 te laten vervallen en opdracht 6a te handhaven. Studenten moeten bij de laatstgenoemde opdracht zelf vaststellen met het oog waarop hoeveelheidskeuze kan plaatsvinden. In het geval dat zij hier niet in slagen, en eventueel tot 'foute' hoeveelheidskeuzen komen, kunnen tijdens de nabespreking - op basis van eigen ervaring³⁴ - de thema's 'selektiviteit' en 'syntheseplanning' geproblematiseerd worden.

Het probleem dat nu speelde tijdens nabesprekingen, namelijk dat studenten bij de vraag wat ze 'geleerd' hadden hoofdzakelijk aandacht hadden voor het handelen tijdens de uitvoering ('onder stikstof werken') en niet voor zaken die op het terrein van 'het leren maken van hoeveelheidskeuzen' liggen, kan dan wellicht ook opgelost zijn.

6.4 Funktioneren van expliciteringsopdrachten in ronde 3

Observaties

Voor het opstellen van reactievergelijkingen voor de drie te onderscheiden vormingsstappen (opdracht 1) raadpleegden de studenten de in de handbibliotheek aanwezige organische leerboeken. Dit leverde geen problemen.

In de 'expliciteringsopdracht' 2a wordt gevraagd om 'een aantal factoren die in de voorgaande proeven' een rol speelden bij keuze van relatieve hoeveelheden uitgangsstoffen te benoemen³⁵. In protocollen 6.10 en 6.11 wordt weergegeven welke discussies de studenten uit koppel 1 respectievelijk uit koppel 2 naar aanleiding van deze opdracht voerden.

Protocol 6.10

- | | | |
|---|---|--|
| 1 | R | dat is je eerste proef? |
| 2 | Q | dat is je eerste proef nou de gewenste hoeveelheid bijproduct, of hoe dicht dan die kookpunten bij elkaar lagen, dat waren de eerste die alcohol, dat kookpunt daarvan lag vlak bij je ester dus door overmaat van je zuur toe te voegen voorkwam je dat er alcohol overbleef, dat niet te reinigen zou zijn van je dinge |

³³Deze opdracht beschouw ik als open omdat daarin slechts wordt vermeld dat hoeveelheidskeuze erop gericht moet zijn om een 'maximale opbrengst' te verkrijgen.

³⁴Immers, een 'foute' hoeveelheidskeuze (een overmaat zuur ten opzichte van ijzer respectievelijk chroom) heeft tot gevolg dat eventueel gevormd metaal(III)chloride (ten gevolge van het inleken van lucht) niet meer gereduceerd kan worden. Bovendien zal de opbrengst lager zijn dan de maximale, omdat sulfiet- respectievelijk acetaat-ionen 'verloren' gaan.

³⁵Zie voor de feitelijke formulering bijlage C.

- 3 R ja maar hoe heet die faktor, daar gaat het om
 4 Q dat de kookpunten dicht bij elkaar liggen
 5 R nee want het was juist zo?..... de scheidingsmethode extraheren dat we niet wisten
 6 Q hm? extraheren
 7 R dus je moet zorgen dat
 8 Q dat de stoffen die je wilt verwijderen in een ander oplosmiddel oplossen
 9 R nou dat ze in ieder geval te scheiden zijn
 10 Q maar hier lost alles lost in alkohol op alles wat hier staat lost in alkohol op
 11 R maar daar vragen ze nu nog niet naar he het is dus zo dat oplosbaarheden
 12 Q van stoffen ...?..... is verschillend
 13 R de oplosbaarheid, nee de stof in overmaat moet makkelijk te scheiden zijn van
 14 Q het produkt
 15 R ja
(stilte).....
 16 Q eh, wat voor factoren heb je nog meer
 17 R ja relatieve hoeveelheden gaat het dus ook erover of je equivalente hoeveelheden neemt of niet als je te maken hebt met een evenwichtsreactie, moet je dus een stof in overmaat doen
(stilte).....
 18 Q zijn er nog bepaalde dingen uit die eerste of uit die tweede eh
 19 R hm?
 20 Q factoren
 21 R je moest minder zuur toevoegen omdat als het zuur
 22 Q anders reageert het door
 23 R een overmaat reageert ja dan
 24 Q zou het doorreageren
 25 R ook
 26 Q zou het metaaltweeplus in metaaldrieplus omgezet worden
 27 R ja maar ook kan een zure oplossing verhelpen dat er neerslag ontstaat
 28 Q dus de keuze van hoeveelheden bepaalt ook in hoeverre iets neer gaat slaan
 29 R ja je moet het algemeen houden, algemeen en niet deze proef maar dat als, als
 30 Q niet op deze proef maar je moet natuurlijk die factoren op die andere proef bekijken
 31 R nou gewoon in het algemeen, dus de stof in overmaat mag de volgrekties niet beïnvloeden
 32 Q ja

R spreekt uit dat in de eerste ronde een overmaat zuur is gebruikt om te voorkomen dat alkohol zou overblijven "dat niet te verwijderen zou zijn van je dinge" (2). Hij gebruikt hierbij konkrete, aanwijzende termen ('die' alkohol, 'dat' kookpunt, 'je' ester, enzovoort). Q is hier kennelijk niet mee tevreden: hij wil "die faktor" benoemen (3). De daarop volgende uitspraken (4 - 8) hebben betrekking op konkrete scheidingstechnieken (destilleren in uitspraak 4; extraheren in uitspraken 5, 6, 7 en 8). In uitspraken 13 en 14 verwoorden ze 'de faktor' uiteindelijk in algemene termen ("de stof in overmaat moet makkelijk te scheiden zijn van", "het produkt"). Vervolgens stelt R dat de vraag of een overmaat moet worden toegevoegd afhankelijk van de vraag of "je te maken hebt met een evenwichtsreactie" (17). Hij blijkt aandacht te hebben voor 'reaktiviteit'. Vervolgens richten R en Q hun aandacht op de vraag welke factoren in de tweede ronde een rol hebben gespeeld. Ook nu doen ze dit aanvankelijk in aanwijzende termen (20 - 30), die specifiek van toepassing zijn op de experimenten uit de tweede ronde: bij gebruik van een overmaat zuur zou "het metaaltweeplus in metaaldrieplus omgezet worden" (26), en: "maar ook kan een zure oplossing verhelpen dat er neerslag ontstaat" (27). R beschrijft tenslotte 'de faktor' in algemene termen: "de stof in overmaat mag de volgrekties niet beïnvloeden" (31).

protokol 6.11

- 1 S welke factoren waren dat?
- 2 T ja dat had te maken met nevenreacties hè, net als met ijzer, als je dan een overmaat ijzer zou nemen om nevenreacties te voorkomen, en dan overmaat natriumsulfiet om er zeker te zijn dat alles neersloeg in het eerste geval gebruikte je een overmaat azijnzuur om je reactie de andere kant uit te drukken ... dus welke factoren ... om nevenreacties te voorkomen, en om reacties één kant aflopend te maken, of dat zeg ik zo niet goed, om in één richting een groot rendement te geven
- 3 S je kunt dus een overmaat gebruiken om het evenwicht naar één kant dus om één van de reaktanten als het ware op te maken, voor een maximale opbrengst dat kun je dus doen, dat je één van de reaktanten dus helemaal op maakt, en je tweede reden was omme ja het voorkomen van het ontstaan van drieplus
- 4 T ja dus ongewenste nevenreacties
- 5 S ja dat was geen nevenreactie, die reactie verliep wel, alleen chroomdrieplus werd weer omgezet in tweepius met chroom
- 6 T ja door je overmaat chroom, als je geen overmaat chroom had gehad, had je chroomdrieplus overgehouden
- 7 S ja dan had je chroomdrieplus, dus dan had je
- 8 T ongewenste produkten uitsluiten
- 9 S ja
- 10 T dat zijn die factoren

T benoemt in (2) om welke redenen in de voorgaande ronden gekozen werd voor een overmaat: "een overmaat ijzer om nevenreacties te voorkomen", "een overmaat natriumsulfiet om er zeker van te zijn dat alles neersloeg", "een overmaat azijnzuur om je reactie de andere kant uit te drukken". Hij benoemt vervolgens de factoren in algemene termen: "om nevenreacties te voorkomen" en "om reacties één kant aflopend te maken (...) om in één richting een groot rendement te geven". S blijkt aandacht te hebben voor 'reactiviteit': "je kunt dus een overmaat gebruiken om het evenwicht naar één kant (...) voor een maximale opbrengst" (3). S merkt op dat "het ontstaan van drieplus" niet als een nevenreactie beschouwd kon worden: "die reactie verliep wel, alleen chroomdrieplus werd weer omgezet in tweepius met chroom" (5). T komt dan tenslotte tot een andere formulering voor zijn eerste, in uitspraak 1 genoemde faktor: "om nevenreacties te voorkomen" wordt: "ongewenste produkten uitsluiten".

Uit protokol 6.11 blijkt dat T en S 'verkrijgen van een maximale opbrengst' als één van de redenen beschouwden om 'een overmaat' van een reaktant te hanteren (uitspraken 2 en 3). In de schriftelijke beantwoording van opdracht 2a hanteerden zij echter 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' als oogmerk³⁶:

"Overmaat om één van de uitgangsstoffen vrijwel volledig om te zetten (voorbeeld synthese 1 overmaat zuur t.o.v. alcohol). Dit kan belangrijk zijn met het oog op op het zuiveren van het eindprodukt."

De factoren, die volgens de twee koppels een rol konden spelen bij keuze van relatieve hoeveelheden uitgangsstoffen, benoem ik als volgt:

- 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' (koppel 1: uitspraken 13 en 14; koppel 2: schriftelijke beantwoording)

³⁶Tijdens het noteren van de antwoorden hadden de studenten de kassetteband tijdelijk stilgezet. Het is mogelijk dat discussies, die tot dit schriftelijke antwoord hadden geleid, niet op band zijn opgenomen.

- 'voorkomen van ongewenste reacties' (koppel 1: uitspraak 31; koppel 2: uitspraak 8)
- 'maximaliseren van opbrengst' (koppel 2: uitspraak 2 en 3)
- 'reaktiviteit' (koppel 1: uitspraak 17; koppel 2: uitspraak 3)

De studenten uit beide koppels bleken in staat te zijn om vanuit reflectie de factoren te expliciteren die in de eerste en tweede ronde een rol hadden gespeeld. Een belangrijke vraag is nu in hoeverre zij bij opdracht 2b³⁷ probeerden vast te stellen of, en zo ja op welke wijze, deze factoren een rol zouden spelen bij hoeveelheidskeuzen in de derde ronde. Door deze vraag te beantwoorden kan worden nagegaan of het opnemen van de 'expliciteringsopdracht' 2a zinvol is geweest. Uit de argumentaties die studenten hanteerden bij het maken van deze keuzen kan vervolgens blijken in hoeverre *operationeel* inzicht in het relatienetwerk is ontwikkeld.

Koppel 1 had bij de beantwoording van opdracht 2b allereerst aandacht voor de vraag of de reacties 'aflopend' zouden zijn:

Protokol 6.12

- 1 Q het zijn allemaal aflopende reacties volgens mij, of niet stond er
- 2 R ja er stond nergens een terugpijl bij nou dan zou je zeggen dan neem je die stoffen ongeveer dezelfde hoeveelheden zeker ook omdat je na afloop ook nog moet schoonmaken zuiveren ... je produkt
- 3 Q ja dus moet je er wel aan denken dat de stoffen die je
- 4 R die je eventueel in overmaat toe zou voegen dat die makkelijk te verwijderen zijn
- 5 Q ja

Q en R baseren hun uitspraak dat het "allemaal aflopende reacties" zijn (1) op het feit dat er (in de door hen geraadpleegde leerboeken) "nergens een terugpijl" bij staat (2). R lijkt te redeneren dat het dan met het oog op de opwerking de voorkeur verdient om "(van) die stoffen ongeveer dezelfde hoeveelheden te nemen" (2). Mijn interpretatie is dat deze uitspraak gebaseerd is op de veronderstelling dat het scheidingsmengsel dan geen uitgangsstoffen zal bevatten. Q en R zijn het er vervolgens over eens dat ze er aan moeten denken dat stoffen, "die je eventueel in overmaat toe zou voegen.... dat die makkelijk te verwijderen zijn" (3, 4 en 5).

Naar aanleiding van het in protokol 6.12 gevoerde gesprek gingen Q en R er toe over om te onderzoeken of de in de voorschriften genoemde uitgangsstoffen (route 1: magnesium, methyljodide en acetofenon; route 2: magnesium, broombenzeen en aceton) van het eindprodukt (in beide routes: 2-fenyl-2-propanol) gescheiden zouden kunnen worden. Daartoe zochten ze in het 'Handbook' kookpunten, smeltpunten en oplosbaarheden van deze stoffen op. Ondanks de konstatering dat alle reacties aflopend zouden zijn, besloot koppel 1 toch om stoffen, waarvan zij vaststelden dat deze niet of nauwelijks (respektievelijk goed) van het produkt gescheiden zouden kunnen worden, in *ondermaat* (respektievelijk in *overmaat*) toe te voegen: op basis van de redenering dat het makkelijker zou zijn om magnesium door filtratie, dan om respektievelijk methyljodide en broombenzeen door middel van destillatie te

³⁷Deze luidt: "welke factoren spelen in dit geval een rol?".

verwijderen, besloten ze voor beide routes een overmaat magnesium ten opzichte van deze laatstgenoemde stoffen te hanteren: "magnesium blijft achter, dat kun je altijd verwijderen". Ze onderkenden dat acetofenon niet door middel van destillatie van het produkt gescheiden zou kunnen worden ("acetofenon ... dat kookpunt ligt dicht bij dat van 2-fenyl-2-propanol, dus dat kan je niet zo maar doen destilleren zal niet gaan"), en besloten om die reden dat deze uitgangsstof in ondermaat zou moeten worden gehanteerd. Aceton kon daarentegen volgens hen door middel van extractie met water verwijderd worden; ze besloten daarom dat deze stof in overmaat gehanteerd kon worden: "dan heb je meer opbrengst".

De factoren 'reactiviteit' en 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' bleken voor koppel 1 dus aandachtspunten in operationele zin te zijn: zij gingen na of reacties aflopend waren, en onderzochten op systematische wijze welke hoeveelheidskeuzen met het oog op de opwerking de voorkeur verdienden³⁸. De faktor 'voorkomen van ongewenste reacties', die zij vanuit een reflectie op de voorgaande syntheses hadden benoemd, bleek *niet* in die zin te functioneren: weliswaar benoemden Q en R de faktor opnieuw, maar zij onderzochten niet of deze bij hoeveelheidskeuzen in de derde ronde een rol konden spelen:

Protokol 6.13

- 1 R het voorkomen van nevenreacties moeten we ook op letten bij 2b
- 2 Q nevenreacties
- 3 R zullen we vraag 3 doen?
- 4 Q hoeft deze niet ontzuurstof te worden?
- 5 R nee, gelukkig niet

R merkt in uitspraak 1 op dat ze ook moeten letten op "het voorkomen van nevenreacties". De vraag die Q naar aanleiding hiervan stelt ("hoeft deze niet ontzuurstof te worden?" (4)) lijkt vanuit een reflectie op de synthese-experimenten uit de tweede ronde te worden gesteld. Waarop het antwoord van R is gebaseerd ("nee, gelukkig niet" (9)) kan ik niet achterhalen, maar het is niet korrekt: Grignardreagentia zijn wel degelijk gevoelig voor oxidatie door zuurstof.

Voor de studenten uit koppel 2 bleken 'reactiviteit', 'voorkomen van ongewenste reacties' en 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' aandachtspunten in operationele zin te zijn:

Protokol 6.14

- 1 S nou staat in McMurry hier niet dat het een evenwicht is, eigenlijk 65%, 73%, 89, 85% opbrengst
- 2 T ja opbrengst hè, dus dat is wel evenwicht als het procenten zijn
- 3 S ja maar als je die getallen zo ziet zijn het wel evenwichten die allemaal vrij sterk naar één kant toe liggen
- 4 T waarschijnlijk kunnen we ook gewoon ... net zo als voorgaande wat is er aan de hand als je een overmaat dat neemt ten opzichte van de andere reaktant, snap je? net zoals voor die andere proeven volgen is die Grignard aan de lucht stabiel?

³⁸De aanduiding 'op systematische wijze' gebruik ik omdat deze studenten voor *alle* uitgangsstoffen waren nagegaan of ze van het produkt gescheiden konden worden (zie §5.2).

- 5 S nee, nee zeker niet ik heb dat ergens gelezen, in ieder geval dat met water, dat het niet goed gaat
- 6 T ja, maar je hebt hier een waterige oplossing
- 7 S ja, daarom dus dan moet je wel zorgen dat als je je waterige oplossing gaat toevoegen, dat je Grignard weg is (bladert) hier Grignard
- 8 T dat is een goed ding wat je zegt als je water toevoegt moet je zeker zijn dat je Grignard weg is ... dus dan hebben we al een overmaat ergens van nodig
- 9 S je kan je natuurlijk wel voorstellen dat je met water bijvoorbeeld in mijn geval de vorming van methaan en één of ander hydroxide ik geloof dat Boersma (hoogleraar organische chemie aan de RUU, HE) dat een keer verteld heeft, dat ze ontzettend reaktief zijn met water en zuurstof. het staat hier ook: an atmosphere of oxygen-free nitrogen is also required as the products are readily hydrolysed and oxydized de atmosfeer moet dus zuurstof- en watervrij zijn dus dat betekent als je die NH_4Cl -oplossing gaat toevoegen dat dus je Grignard weg moet zijn
- 10 T ja
- 11 S dus dat betekent dat je moet kiezen voor een overmaat van je aldehyd of van je keton
- 12 T ja ... helemaal mee eens
- 13 S en dat is dus dat geval van ongewenste produkten
- 14 T ja, omdat het anders gewoon veel te gevaarlijk is
- 15 S nou nee overmaat van evenwicht naar één kant te sturen, nou of het echt ... kijk het is een evenwicht
- 16 T ik vindt dat het er nogal hard instaat hoor
- 17 S ja maar daar zijn die engelsen nogal goed in geloof ik, het is iets typisch organisch, het ontploft en het zegt knal maar het staat in McMurry niet als een evenwicht beschreven, er staat echt dat de reactie heel sterk naar één kant toe ligt, daarom denk ik ook dat een overmaat aan aldehyd, dat je al je Grignard omzet, dus kiezen voor een overmaat aldehyd of keton hebben wij
- 18 T dus wij kiezen voor een overmaat keton
- 19 S maar ...
- 20 T om zeker te zijn dat alle Grignard op is
- 21 S maar eh, hoe kun je dan je keton en je alcohol van elkaar scheiden
- 22 T hoe bedoel je?
- 23 S nou kijk als je overmaat keton gebruikt dan zul je dus op een gegeven moment zien dat je dus je produkt hebt, je 2-fenyl-2-propanol, maar daar zit dus ook nog wel wat van je produkt in, dus in mijn geval acetofenon, en in jouw geval aceton
- 24 T ja klopt
- 25 S dat zit er dus nog wel in

S komt op basis van - in zijn ogen hoge - opbrengstpercentages, die voor een aantal Grignardreacties in McMurry worden gegeven (1), tot de konstatering dat "het wel evenwichten (zijn) die allemaal vrij sterk naar rechts liggen" (3).

Uitspraak 4 van T ("is die Grignard aan de lucht stabiel?") lijkt gesteld te worden vanuit een reflectie op de syntheses uit de tweede ronde: daar hadden zij gekozen voor een overmaat metaal vanwege de instabiliteit van de Me^{2+} -ionen t.o.v. zuurstof. S beantwoordt deze vraag ontkennend, en vult aan: "in ieder geval met water, dat het niet goed gaat" (5). Hoewel dit niet duidelijk uit dit protocolfragment blijkt, bedoelt hij hier dat Grignardreagentia in combinatie met water tot explosies zullen leiden. Met uitspraken 6, 7 en 8 geven T en S blijk van een inzicht in *synthesepanningstheorie*: T onderkent dat in de laatste vormingsstap een *waterige* NH_4Cl -oplossing zal worden toegevoegd (6). S konkludeert dan dat alvorens deze oplossing toegevoegd kan worden "je Grignard" weg moet zijn (7), en T: "dus dan hebben we al een overmaat ergens van nodig" (8). S specificeert dat in 11: "een overmaat van je keton". Vervolgens schikt hij deze keuze onder één van de bij opdracht 2a genoemde 'factoren': "en dat is dus dat geval van ongewenste produkten"(13). Ook uitspraak 21 getuigt van inzicht in *synthesepanningstheorie*: S realiseert zich dat de keuze voor een overmaat keton consequenties kan hebben voor de opwerking.

T en S gingen vervolgens na of de aanwezigheid van aceton respectievelijk acetofenon in op te werken mengsels inderdaad aanleiding zou geven tot problemen tijdens de opwerking. Ze ontdekten daarbij dat niet-omgezet acetofenon niet door middel van destillatie, uitvriezen of extractie van het produkt gescheiden zou kunnen worden. Hiermee stonden ze voor een dilemma: de aanwezigheid van Grignardreagens zou tijdens de hydrolyse kans op explosies geven, en de aanwezigheid van acetofenon zou tijdens de opwerking tot problemen leiden. Uiteindelijk kwam S tot een mijns inziens zeer slimme oplossing voor dit dilemma:

Protokol 6.15

- 1 S maar is er geen mogelijkheid om dat eventueel resterende Grignard uit te schakelen door er een andere stof bij te doen die dezelfde type reactie uitvoert, maar die een veel lager kookpunt heeft, dus dat je bij wijze van spreken niet 2-fenyl-2-propanol maakt, maar dat je daarna bijvoorbeeld aceton toevoegt en dat ik de overblijvende hoeveelheid Grignard met aceton omzet ineen, wat krijg ik dan? 2-methyl-2-propanol, en dat kan ik er misschien uitdestilleren ik zal kijken of daar wat over te vinden is (zoekt in het Handbook het kookpunt van 2-methyl-2-propanol (82.3⁷⁶⁰ en 20³¹)) dus daar bereik ik mee dat aan het eind de Grignard weg is, dat is prachtig en wat ik overhou is 2-fenyl-2-propanol, tert-butanol en aceton, en die stoffen kan ik van elkaar scheiden
- 2 T door vakuumdestillatie

Ook bij de keuzen van relatieve hoeveelheden magnesium en broombenzeen respectievelijk methyljodide gaven T en S een argumentatie waaruit mijns inziens inzicht in syntheseplanningstheorie blijkt.

Protokol 6.16

Voor een beter begrip van dit fragment is het belangrijk om te weten dat T en S in een eerder stadium van de voorbereiding hebben vastgesteld dat de H^+ -concentratie in de NH_4Cl -oplossing laag moet zijn omdat anders de hydrolyse te snel en te heftig zal verlopen (ze hebben gekozen voor een concentratie van 0.01 mol/l).

- 1 T oké ... nemen wij overmaat magnesium? lijkt mij wel
- 2 S daar ga je weer
- 3 T hoezo? ... dat metaal blijft toch achter als je klaar bent
- 4 S ja dat is gemakkelijker om bijvoorbeeld je metaal af te filtreren dan dat je nog eens je RX-verbinding eruit moet gaan vissen dus iets overmaat metaal
- 5 T volgens mij reageert je magnesiummetaal met zuur of niet?
- 6 S hmhm dus je moet overmaat van die andere nemen anders moet je gaan scheiden en zo met kantelfilters maar je
- 7 T shit?..... want als wij een overmaat magnesium nemen dan verwachten wij dat het met de H^+ gaat reageren op het latere moment een redoxreactie
- 8 S dus je kiest dan toch voor een overmaat RX
- 9 T en als we nou een overmaat RX nemen, dan is het later te scheiden?
- 10 S dat is in mijn geval niet zo moeilijk het kookpunt van methyljodide
- 11 T ik weet ook niet hoe ik dat ga scheiden, met die broombenzeen
- 12 S dat kun je niet scheiden?
- 13 T ik weet het niet
- 14 S hoe liggen die kookpunten?
- 15 T 156 en 202 (kookpunten van respectievelijk broombenzeen en 2-fenyl-2-propanol, HE)
- 16 S dat kun je wel scheiden dan ga je gewoon destilleren
- 17 T dus een ondermaat Mg zodat dit niet met H^+ kan gaan reageren

18 S want dan raak je je H^+ kwijt

T en S kiezen in eerste instantie voor een overmaat magnesium ten opzichte van respectievelijk methyljodide en broombenzeen omdat dit volgens hen makkelijker te scheiden is (uitspraak 4: "ja dat is gemakkelijker om bijvoorbeeld je metaal af te filtreren dan dat je nog eens je RX-verbinding eruit moet gaan vissen dus iets overmaat metaal"). Vervolgens realiseren zij zich echter dat magnesium "op het latere moment" met zuur kan reageren (5-7). Uit "op het latere moment leid ik af dat ze hier de hydrolyse met de ammoniumchloride-oplossing op het oog hebben. ik interpreteer dat zij de reactie tussen magnesium en zuur als ongewenst beschouwen omdat het zuur dan weg zal reageren (uitspraak 18 wijst hierop: "want dan raak je je H^+ kwijt"). Ze konkluderen op grond hiervan dat ze, in tegenstelling tot hun eerdere beslissing, juist een overmaat "RX" moeten gebruiken (8). Ze gaan vervolgens na of niet-omgezet methyljodide respectievelijk broombenzeen van het produkt gescheiden kan worden; dit levert huns inziens geen problemen, en ze besluiten een ondermaat magnesium te gaan gebruiken (9-17). Bij deze hoeveelheidskeuze hebben de factoren 'opwerkbaarheid' en 'voorkomen van ongewenste reacties (in een volgende vormingsstap)' een rol gespeeld; de keuze getuigt daarmee mijns inziens van inzicht in synthese-planningstheorie.

Samenvattend: beide koppels gingen op systematische wijze na welke keuzen van hoeveelheden uitgangsstoffen zouden resulteren in opwerkbare scheidingsmengsels. 'Voorkomen van ongewenste reacties' bleek voor koppel 1 nauwelijks een aandachtspunt in operationele zin te zijn geworden: zij vroegen zich wel af of de syntheses onder zuurstofvrije condities uitgevoerd moesten worden, maar beperkten zich tot de opmerking dat dat "gelukkig niet" hoefde (protokol 6.13). De studenten uit koppel 2 (S en T) hadden meer aandacht voor ongewenste reacties, en namen ook een aantal beslissingen die erop gericht waren om deze te voorkomen (protokol 6.14 en 6.16).

Opdracht 5³⁹ beoogde dat studenten zouden nagaan of de syntheses in de derde ronde, evenals de syntheses in de tweede ronde, onder zuurstofvrije omstandigheden moesten worden uitgevoerd (zie § 6.1). We hebben gezien dat de studenten uit beide koppels zich deze vraag al naar aanleiding van opdracht 2b hadden gesteld. Logischerwijze stelden zij zich deze vraag niet opnieuw. Opvallend was dat opdracht 5 de beide koppels daarentegen wel aanzette tot activiteiten waarvan ik beoogd had dat die bij opdracht 2b zouden plaatsvinden: *ze gingen met behulp van organische leerboeken onderzoeken welke ongewenste reacties de in de reaktor aanwezige stoffen onderling zouden kunnen aangaan.*

Als resultaat van dit onderzoek ontdekte koppel 1 dat Grignardreagentia in kontakt met water gehydrolyseerd zouden worden. Ze argumenteerden vervolgens dat dit een "nevenreactie" was, en *dientengevolge* als ongewenst moest worden aangemerkt. Deze argumentatie is mijns inziens opvallend, omdat zij wel onderkennen dat de stoffen, die ten gevolge van de hydrolyse gevormd zouden worden (route 1: methaan, route 2: benzeen), geen scheidingsproblemen zouden opleveren, maar de reactie niettemin als

³⁹Deze luidt:

"Bij de proeven $FeSO_3$ en $Cr(Ac)_2$ hebben we maatregelen genomen om ongewenste reacties te voorkomen.

a) Kunnen er bij dit experiment ook ongewenste reacties optreden? Zo ja, welke?
b) Kunnen er maatregelen worden genomen om die reacties te voorkomen?"

'ongewenst' beschouwden⁴⁰. De studenten besloten om, teneinde deze reactie te voorkomen, 'keton' in overmaat ten opzichte van de respectievelijke Grignardreagentia te gebruiken. Vervolgens onderzochten ze op welke wijze niet-omgezet acetofenon van het produkt zou kunnen worden gescheiden. Aangezien ze al in een eerder stadium hadden vastgesteld dat acetofenon niet door destillatie van het produkt gescheiden zou kunnen worden, onderzochten ze of er een geschikt oplosmiddel bestond om beide stoffen door extractie te scheiden. Ze onderkenden dat water hiervoor niet in aanmerking zou komen omdat beide stoffen daarin onoplosbaar zijn. Op grond van het feit dat in het 'Handbook' wordt gegeven dat acetofenon wel in aceton oplost, en er voor 2-fenyl-2-propanol *geen* gegevens worden verstrekt over de oplosbaarheid hierin, besloten ze uiteindelijk om niet-omgezet acetofenon door extractie met aceton van het produkt te scheiden: "dan moet je er van uitgaan dat 2-fenyl-2-propanol niet in aceton oplost, dan kun je spoelen met aceton".

Naar aanleiding van het literatuuronderzoek vonden de studenten uit koppel 1 nog een mogelijke ongewenste reactie. R had in McMurry gezocht naar "alle mogelijke manieren waarop ketonen kunnen reageren". Hij had daarbij gevonden dat 'ketonen' met 'alkoholen' in aanwezigheid van minerale zuren kunnen reageren tot 'acetalen'. Zij onderkenden dat bij gebruik van een overmaat acetofenon respectievelijk aceton deze drie stoffen tijdens de hydrolysestap aanwezig zouden zijn en konkludeerden dat deze reactie dan zou kunnen verlopen. Omdat ze dit als ongewenst beschouwden, besloten ze dat de overmaat keton niet te groot mocht worden gekozen. Uit deze keuze, welke betrekking had op de tweede vormingsstap, blijkt mijns inziens inzicht in syntheseplanningstheorie, aangezien deze gemaakt werd met het oog op het onderdrukken van een ongewenste reactie in de derde vormingsstap.

De studenten uit koppel 2 vonden naar aanleiding van opdracht 5 in Ternay dat Grignardreagentia in aanwezigheid van alkylhalogeniden aanleiding konden geven tot de vorming van koppelingsprodukten⁴¹. Op basis van deze informatie kwamen ze terug van hun eerder genomen beslissing om respectievelijk broombenzeen en methyljodide in overmaat ten opzichte van magnesium te gaan gebruiken:

Protokol 6.17

- | | | |
|---|---|---|
| 1 | S | dus bij een overmaat halide, wat we dus eerst wilden doen om het magnesium kwijt te raken |
| 2 | T | krijg je koppelingsreactie |
| 3 | S | heb je dus kans op de vorming van een koppeling |
| 4 | T | daarnaast als je magnesium overhoudt, dat gaat dan later reageren met je zuur, ja dat is een redoxreactie, tot Mg^{2+} en H_2 dus je kan het beste equivalent gaan werken |

⁴⁰ Anders dan de studenten uit koppel 2 verkeerden zij *niet* in de veronderstelling dat Grignardreagentia in kontakt met water zouden exploderen; ook dit kon voor hen dus geen argument zijn om de reactie tussen Grignardreagentia en water als ongewenst te beschouwen.

⁴¹ Volgens: $RX + RMgX \rightarrow RR + MgX_2$.

- 5 S ja en eventueel resterende magnesium zal dan wegreageren met je zuur, en een klein beetje CH_3I zal met afdampen verdwijnen

Beide koppels hadden bij de beantwoording van opdrachten 2 en 5 voor alle in de voorschriften genoemde uitgangsstoffen besloten of daarvan een ondermaat, equivalente hoeveelheid dan wel een overmaat moest worden gehanteerd. Bij opdracht 6a⁴² specificeerden zij deze keuzen. Beide koppels argumenteerden dat, aangezien zij reeds hadden vastgesteld dat het hier nagenoeg aflopende reacties zou betreffen⁴³, het zou volstaan om stoffen, die 'weg' moesten reageren, in een kleine ondermaat (in de orde van 20%) te hanteren.

Bij opdracht 6c kwamen beide koppels tot een voorstel voor de opwerking. Deze waren gebaseerd op in kwalitatieve zin gedefiniëerde samenstellingen van de scheidingsmengsels en op verschillen in fysische eigenschappen van de afzonderlijke componenten. Koppel 1 argumenteerde dat het voor route 2 zou volstaan om, na met een scheitrechter de organische laag te hebben geïsoleerd, deze laag te wassen met water. Niet-omgezet aceton, eventueel opgelost ammoniumchloride en magnesiumhydroxobromide⁴⁴ zouden hierdoor van het produkt gescheiden worden. Voor route 1 kozen zij ervoor het ruwe produkt na wassen met water door extractie met aceton van niet-omgezet acetofenon zuiveren. Koppel 2 argumenteerde dat de organische laag (die zij net als koppel 1 met een scheitrechter van de waterige laag wilden scheiden) met behulp van een rotatieverdampers opgewerkt kon worden. Zij redeneerden dat de verontreinigingen (route 1: ether, tert-butanol en aceton ; route 2: aceton) gezien hun relatief lage kookpunten zouden verdampen en dat 2-fenyl-2-propanol gezien zijn relatief hoge kookpunt als zuivere stof zou achterblijven.

Analyse van de observaties

Naar aanleiding van de expliciteringsopdracht 2a konden beide koppels de factoren benoemen die in de eerste en tweede ronde een rol hadden gespeeld bij keuze van hoeveelheden uitgangsstoffen. In hoeverre het opnemen van de opdracht zinvol is geweest moest blijken uit de mate waarin de studenten bij opdracht 2b nagingen of de door hen genoemde factoren een rol zouden spelen bij deze keuzen in de derde ronde.

Hoewel het niet met zekerheid is vast te stellen, vermoed ik dat de explicitering er aan heeft bijgedragen dat de studenten op *systematische* wijze gingen onderzoeken welke hoeveelhedskeuzen met het oog op de opwerking de voorkeur zouden verdienen, en tevens in de literatuur gingen *onderzoeken* in welke mate de desbetreffende reacties aflopend zouden zijn. Een ondersteuning voor dit vermoeden is dat de in de eerste versie van 'hoeveelheden

⁴²Deze luidt: "Doe een gemotiveerd voorstel voor de hoeveelheden reaktanten en oplosmiddelen die je gaat gebruiken".

⁴³Zie protocol 6.12, uitspraken 1 en 2 en protocol 6.14, uitspraken 1, 2 en 3.

⁴⁴De studenten hadden in een organisch leerboek gevonden dat deze stof tijdens de hydrolyse zou ontstaan.

uitgangsstoffen' geobserveerde studenten - die een dergelijke expliciteringsopdracht niet hadden gekregen - in de derde ronde slechts *incidenteel* onderzochten of 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' een faktor was bij hoeveelheidskeuze, en er - zonder dit te onderzoeken - van *uitgingen* dat de reacties (nagenoeg) aflopend zouden zijn (zie §5.6).

Beide koppels noemden bij opdracht 2a ook 'voorkomen van ongewenste reacties' als faktor. Ik had beoogd dat, vooropgesteld dat studenten deze faktor bij opdracht 2a inderdaad zouden benoemen, zij bij opdracht 2b zouden gaan onderzoeken - bijvoorbeeld in de literatuur - welke ongewenste reacties in de *derde* ronde afhankelijk van hoeveelheidskeuzen in meer of mindere mate zouden kunnen verlopen. Dat de studenten echter allereerst aandacht hadden voor de vraag of de syntheses onder uitsluiting van lucht moesten worden uitgevoerd, verraste mij dan ook- althans bij een eerste analyse van het observatiemateriaal. Bij de syntheses in de derde ronde is er immers geen relatie tussen hoeveelheden uitgangsstoffen en de mate waarin ongewenste producten ten gevolge van de reactie met zuurstof gevormd zullen worden; het voorkomen van deze reactie was daarom mijns inziens geen 'faktor' bij hoeveelheidskeuze⁴⁵. Bij herhaalde analyse werd de argumentatie van de studenten echter voor mij verklaarbaar: ik realiseerde me dat zij in de *tweede* ronde hadden gekozen voor een overmaat metaal om de blijvende aanwezigheid van driewaardige metaal-ionen (die als gevolg van de oxidatie van tweewaardige metaal-ionen door zuurstof eventueel gevormd zouden zijn) te voorkomen. Voor de studenten bestond er dus wél een dergelijke relatie.

Wat ik met opdracht 2b had beoogd, gebeurde naar aanleiding van opdracht 5: studenten gingen in de literatuur gericht zoeken naar mogelijke ongewenste reacties. Blijkbaar was hiervoor een expliciete vraag naar de mogelijkheid van het optreden van ongewenste reacties nodig. Zowel koppel 1 als koppel 2 vond op basis van het literatuuronderzoek een aantal mogelijke reacties die - althans volgens de studenten - afhankelijk van gekozen hoeveelheden in meer of mindere mate zouden verlopen; naar aanleiding hiervan wijzigden ze enkele van de bij opdracht 2 gemaakte hoeveelheidskeuzen.

Uit het feit dat opdracht 5 studenten aanzette tot activiteiten en argumentaties die ik bij opdracht 2 beoogd had, leid ik af dat de laatstgenoemde opdracht wat betreft het thema 'selektiviteit' te 'open' is geformuleerd: kennelijk is in deze ronde voor dit thema nog steeds een aandachtsselektie-opdracht nodig.

Samenvattend kan de voorzichtige konklusie worden getrokken dat de expliciteringsopdracht 2a er aan heeft bijgedragen dat de factoren 'opwerkbaarheid' en 'reaktiviteit' door studenten geoperationaliseerd werden; wat betreft de faktor 'voorkomen van ongewenste reacties' funktioneerde de opdracht in die zin slechts ten dele.

⁴⁵Juist omdat ik verwacht had dat studenten niet spontaan aandacht zouden hebben voor de instabiliteit van Grignardverbindingen ten opzichte van lucht had ik opdracht 5 opgenomen: deze was erop gericht om studenten op het spoor te zetten dat de syntheses onder stikstof dienden te worden uitgevoerd.

6.5 Nabeschuwing

Een belangrijke onderzoeksvraag was in hoeverre het onderwijs heeft geleid tot de ontwikkeling van operationele inzichten in syntheseplanningstheorie, reaktiviteits-hoeveelheids-relaties en selektiviteits-hoeveelheids-relaties en in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken. In deze paragraaf wil ik proberen tot een antwoord op deze vraag te komen.

In de loop van het onderzoek ben ik hoeveelheidskeuzen, die zijn gemaakt met het oog op het verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel en/of het onderdrukken van ongewenste reacties in een *volgende* vormingsstap, gaan beschouwen als uiting van inzicht in syntheseplanningstheorie. Wanneer deze 'definitie' wordt gehanteerd, dan zou de vraag, in hoeverre het onderwijs heeft geleid tot de ontwikkeling van dit inzicht, kunnen worden afgemeten aan *het aantal malen* dat studenten dergelijke keuzen maakten. In dat geval kan gezegd worden dat het onderwijs redelijk succesvol is geweest: studenten gingen immers systematisch na of 'opwerkbaarheid' een faktor kon zijn bij hoeveelheidskeuze en tevens hebben ze een aantal keuzen gemaakt die er op gericht waren om ongewenste reacties in *volgende* vormingsstappen te onderdrukken.

Men kan echter verdedigen dat er pas gesproken mag worden van *inzicht* wanneer deze keuzen ook als *chemisch korrekt* kunnen worden beschouwd. In dat geval moet gekonkludeerd worden dat het onderwijs minder succesvol is geweest. Als voorbeeld noem ik de keuze van koppel 1 om een overmaat acetofenon ten opzichte van methylmagnesiumjodide te gebruiken; deze keuze maakten zij omdat zij de hydrolyse van de laatstgenoemde stof als een ongewenste reactie beschouwden, ondanks het feit dat zij onderkenden dat het bij deze reactie gevormde methaan geen scheidingsproblemen zou opleveren. Niet-omgezet acetofenon wilden zij vervolgens door extraktie met aceton van het produkt 2-fenyl-2-propanol scheiden, terwijl het produkt hierin naar alle waarschijnlijkheid zeer goed oplost. Een ander voorbeeld is de keuze van koppel 2 om een ondermaat magnesium ten opzichte van respectievelijk methyljodide en broombenzeen te gebruiken; deze maakten zij omdat zij voorzagen dat niet-omgezet magnesium er tijdens de hydrolysestap in zou resulteren dat de uiterst geringe hoeveelheid H^+ -ionen zou 'wegreageren'. Voor een dergelijke lage H^+ -koncentratie hadden zij gekozen omdat zij vreesden dat bij een te hoge concentratie de hydrolyse te heftig zou verlopen (protokol 6.16). Zij hadden zich kennelijk niet gerealiseerd dat de heftigheid van deze reactie in de hand kan worden gehouden door de snelheid van toevoegen van de ammoniumchloride-oplossing laag te houden.

Hoewel de in deze voorbeelden genoemde keuzen in chemisch opzicht op zijn minst dubieus genoemd kunnen worden, getuigen deze in mijn opvatting

desondanks van inzicht in syntheseplanningstheorie: er is immers vooruit gedacht.

Ook voor het beantwoorden van de vraag in hoeverre een ontwikkeling van inzicht in reaktiviteits-hoeveelheids-relaties en in selektiviteits-hoeveelheids-relaties heeft plaatsgevonden, dient gedefinieerd te worden wat onder *inzicht* verstaan moet worden. Ik neig ertoe pas van inzicht te spreken indien studenten op basis van structuurkenmerken van stoffen of op basis van theorie (bijvoorbeeld thermodynamika) inschattingen maken over de reactiviteit van uitgangsstoffen en over het bij een set uitgangsstoffen behorende reactiespektrum, en op basis van deze inschattingen tot hoeveelhedskeuzen komen. Wanneer deze 'definitie' wordt gehanteerd, dan moet gekonkludeerd worden dat de ontwikkeling van inzicht in de genoemde relaties tijdens het in dit hoofdstuk beschreven onderwijs nauwelijks gerealiseerd is. Studenten baseerden zich voor de beantwoording van reaktiviteits- en selektiviteitsvragen in belangrijke mate op in de literatuur gegeven informatie. We hebben gezien dat inschattingen ten aanzien van reactiviteit werden gebaseerd op de wijze waarop reacties worden gerepresenteerd (een enkele pijl betekende dat een reactie nagenoeg aflopend was) en op opbrengstpercentages die voor een aantal voorbeeldreacties werden gegeven. Reactiespektra werden eveneens voornamelijk uit de literatuur betrokken (bijvoorbeeld acetaalvorming bij koppel 1; de koppelingsreactie bij koppel 2).

Dit doet vermoeden dat indien voor de derde ronden synthese-experimenten waren geselecteerd waarover in de literatuur geen enkele informatie was verstrekt, de studenten nauwelijks in staat zouden zijn geweest om reaktiviteits- en selektiviteitsvragen tijdens de voorbereiding te beantwoorden.

De vraag is nu of een oorzaak voor het 'feit', dat er nauwelijks ontwikkeling van inzicht in de genoemde relaties is bereikt, gezocht moet worden in tekortkomingen van het onderwijsvoorstel, of dat het wellicht niet reëel is om een dergelijke ontwikkeling in een serie van (slechts) drie tweelingexperimenten na te streven. Zonder te willen beweren dat het voorstel niet voor verbetering vatbaar is, denk ik dat het laatste hoe dan ook het geval is. Ik wil in dat verband in herinnering roepen dat ik in §3.7 heb betoogd dat relaties tussen reactiviteit en vormingskondities nauwelijks theoretisch beschrijfbaar zijn, waarbij ik me baseerde op de in hoofdstuk 2 gegeven vakinhoudelijke analyse. Een konsekwentie hiervan is mijns inziens dat studenten alleen door (lange) ervaring met het ontwerpen en uitvoeren van syntheses en het analyseren van meetresultaten, die tijdens en na de uitvoering verkregen zijn, een zeker inzicht in deze relaties zullen kunnen verwerven: een serie van drie tweelingexperimenten is dan te kort.

Een soortgelijke konklusie kan getrokken worden ten aanzien van de ontwikkeling van inzicht in selektiviteits-hoeveelheids-relaties. In §3.7 heb ik geschreven dat aan het maken van een hoeveelhedskeuze, die gericht is op het onderdrukken van een ongewenste reactie, een aantal argumentatiestappen voorafgaat: studenten moeten allereerst aandacht hebben voor de mogelijk-

desondanks van inzicht in syntheseplanningstheorie: er is immers vooruit gedacht.

Ook voor het beantwoorden van de vraag in hoeverre een ontwikkeling van inzicht in reaktiviteits-hoeveelheids-relaties en in selektiviteits-hoeveelheids-relaties heeft plaatsgevonden, dient gedefinieerd te worden wat onder *inzicht* verstaan moet worden. Ik neig ertoe pas van inzicht te spreken indien studenten op basis van structuurkenmerken van stoffen of op basis van theorie (bijvoorbeeld thermodynamika) inschattingen maken over de reactiviteit van uitgangsstoffen en over het bij een set uitgangsstoffen behorende reactiespektrum, en op basis van deze inschattingen tot hoeveelhedskeuzen komen. Wanneer deze 'definitie' wordt gehanteerd, dan moet gekonkludeerd worden dat de ontwikkeling van inzicht in de genoemde relaties tijdens het in dit hoofdstuk beschreven onderwijs nauwelijks gerealiseerd is. Studenten baseerden zich voor de beantwoording van reaktiviteits- en selektiviteitsvragen in belangrijke mate op in de literatuur gegeven informatie. We hebben gezien dat inschattingen ten aanzien van reactiviteit werden gebaseerd op de wijze waarop reacties worden gerepresenteerd (een enkele pijl betekende dat een reactie nagenoeg aflopend was) en op opbrengstpercentages die voor een aantal voorbeeldreacties werden gegeven. Reactiespektra werden eveneens voornamelijk uit de literatuur betrokken (bijvoorbeeld acetaalvorming bij koppel 1; de koppelingsreactie bij koppel 2).

Dit doet vermoeden dat indien voor de derde ronden synthese-experimenten waren geselecteerd waarover in de literatuur geen enkele informatie was verstrekt, de studenten nauwelijks in staat zouden zijn geweest om reaktiviteits- en selektiviteitsvragen tijdens de voorbereiding te beantwoorden.

De vraag is nu of een oorzaak voor het 'feit', dat er nauwelijks ontwikkeling van inzicht in de genoemde relaties is bereikt, gezocht moet worden in tekortkomingen van het onderwijsvoorstel, of dat het wellicht niet reëel is om een dergelijke ontwikkeling in een serie van (slechts) drie tweelingexperimenten na te streven. Zonder te willen beweren dat het voorstel niet voor verbetering vatbaar is, denk ik dat het laatste hoe dan ook het geval is. Ik wil in dat verband in herinnering roepen dat ik in §3.7 heb betoogd dat relaties tussen reactiviteit en vormingskondities nauwelijks theoretisch beschrijfbaar zijn, waarbij ik me baseerde op de in hoofdstuk 2 gegeven vakinhoudelijke analyse. Een konsekwentie hiervan is mijns inziens dat studenten alleen door (lange) ervaring met het ontwerpen en uitvoeren van syntheses en het analyseren van meetresultaten, die tijdens en na de uitvoering verkregen zijn, een zeker inzicht in deze relaties zullen kunnen verwerven: een serie van drie tweelingexperimenten is dan te kort.

Een soortgelijke konklusie kan getrokken worden ten aanzien van de ontwikkeling van inzicht in selektiviteits-hoeveelheids-relaties. In §3.7 heb ik geschreven dat aan het maken van een hoeveelhedskeuze, die gericht is op het onderdrukken van een ongewenste reactie, een aantal argumentatiestappen voorafgaat: studenten moeten allereerst aandacht hebben voor de mogelijk-

heid *dat* ongewenste reacties kunnen plaatsvinden, vervolgens vaststellen welke reacties mogelijk zijn (definiëring van het reactiespektrum) en of hoeveelheid met betrekking hiertoe een sturingsparameter is, en tenslotte die keuzen kunnen maken waarbij deze reacties optimaal onderdrukt worden. Het observatiemateriaal wijst uit dat een groot probleem speelt bij de tweede argumentatiestap, te weten het definiëren van het reactiespektrum: studenten lijken nauwelijks in staat om op basis van een vanuit het onderwijs verstrekte 'vormingsreactie', waarin stoffen door middel van brutoformules⁴⁶ worden gerepresenteerd, zelf vast te stellen welke producten naast het gewenste produkt kunnen worden gevormd. Ook in dit geval denk ik dat hier een lange ervaring aan vooraf moet gaan.

Op grond van bovenstaande overwegingen liggen twee keuzen min of meer voor de hand. De eerste is dat ontwikkeling van inzicht nagestreefd wordt door studenten meer ervaring te laten opdoen; een konsekwentie hiervan is dat het aantal tweelingexperimenten dat zij moeten ontwerpen en uitvoeren groter moet zijn dan het door mij gekozen aantal. De tweede keuzemogelijkheid is dat het gekozen aantal tweelingexperimenten gehandhaafd wordt, maar dat in dat geval de beoogde onderwijsresultaten worden bijgesteld: een maximaal haalbaar resultaat is in dat geval dat studenten *aandacht* krijgen voor reactiviteits- respectievelijk selektiviteitsvragen, en van daaruit in de literatuur gericht gaan zoeken naar een antwoord op deze vragen. *Een konsekwentie daarvan is dat synthese-experimenten worden geselecteerd met betrekking waartoe de literatuur de benodigde informatie verstrekt.*

Uit het in §6.4 beschreven observatiemateriaal bleek dat het onderwijs er wel toe heeft geleid dat studenten aandacht hadden voor de reactiviteitsvraag en ook gericht gingen zoeken naar een antwoord op deze vraag, maar er in onvoldoende mate toe heeft geleid dat zij *spontaan* aandacht hadden voor de selektiviteitsvraag: de studenten gingen pas naar aanleiding van opdracht 5 - welke beschouwd kan worden als een aandachtsselektie-opdracht - de literatuur raadplegen. Het is een interessante vraag of een oorzaak hiervoor gevonden kan worden in het feit dat het thema 'selektiviteit' in de tweede ronde niet op basis van eigen ervaring is geproblematiséerd, maar daarentegen deels door middel van een (te) gesloten aandachtsselektie-opdracht (opdracht 4), deels door middel van 'aanpraten' onder de aandacht is gebracht. In §6.3 heb ik al een voorstel tot wijziging van de opdrachten in de tweede ronde geformuleerd; hiermee beoogde ik dat studenten meer gelegenheid zouden krijgen tot het nemen van (in chemisch opzicht) foute beslissingen en het opdoen van eigen ervaring. Verder onderzoek zal moeten uitwijzen of deze wijziging als resultaat heeft dat studenten in de derde ronde meer aandacht hebben voor de selektiviteitsvraag.

⁴⁶Ik beperk deze uitspraak tot gevallen waarin stoffen door middel van brutoformules worden gerepresenteerd, omdat bleek dat de studenten, die hebben deelgenomen aan het vierrondensysteem (zie hoofdstuk 3), wel in staat waren om zelf het reactiespektrum uit te breiden toen stoffen door middel van structuurformules werden gerepresenteerd.

Tot slot. De ontwikkeling van inzicht in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidings technieken is onvoldoende gehaald, in die zin dat studenten niet hebben geleerd dat voor de selectie van deze technieken een definiëring van de samenstelling in *(semi)kwantitatieve* zin en kennis van mengseleigenschappen noodzakelijk kunnen zijn. In §3.7 heb ik betoogd dat studenten pas tot dit inzicht kunnen komen als zij hebben 'ervaren' dat opwerkingsvoorstellen, die zijn gebaseerd op een definiëring in kwalitatieve zin en op fysische gegevens voor de zuivere stoffen tot een onzuiver produkt en/of grote verliezen aan produkt leiden. Het feit dat de studenten noch in de eerste ronde, noch in de tweede ronde een dergelijke ervaring hebben opgedaan kan er een oorzaak voor zijn dat de beoogde inzichtontwikkeling onvoldoende heeft plaatsgevonden.

7 Afronding

In dit hoofdstuk bespreek ik de ontwikkeling die op het gebied van het ontwikkelde onderwijs hebben plaatsgevonden (§7.1). In deze paragraaf wil ik ook een voorstel doen voor een mogelijke structuur van synthesepraktikum-onderwijs. Tenslotte wil ik in een discussie de 'begeleidbaarheid' van ontwerpgericht praktikum bespreken en enkele kanttekeningen plaatsen bij de door mij gehanteerde onderzoeksmethode (§7.2).

7.1 Terugblik en aanbevelingen

Terugblik

Mijn aanvankelijke doel was om op basis van onderzoek te komen tot inrichtingskriteria voor onderwijs waarbinnen studenten zouden leren om vormingskondities te specificeren op basis van fysisch-chemische theorie en om (geselecteerde) scheidingstechnieken in te richten, en waarbinnen zij inzicht in syntheseplanningstheorie zouden verwerven. Dit onderwijs zou geprogrammeerd moeten worden in de tweede vier weken van Maken II en aan moeten sluiten op het door De Jager voorgestelde vierrondensysteem, waarin op een meer kwalitatieve keuze van kondities werd gemikt. Via een analyse van de chemie en van het kurrikulum werd nagegaan welke mogelijkheden studenten konden hebben om vormingskondities te specificeren en scheidingstechnieken in te richten. Via empirisch vakdidactisch onderzoek werd nagegaan wat er binnen het vierrondensysteem op het terrein van het maken van 'kwantitatieve' keuzen reeds werd gerealiseerd, maar ook welke knelpunten er waren op dit terrein.

Naar aanleiding van deze analyse en dit vooronderzoek ging ik vraagtekens zetten bij de realiseerbaarheid van het beoogde onderwijs. Eén van de redenen hiervoor was de beperkte toepasbaarheid van fysisch-chemische theorie en de beperkte beschikbaarheid van gegevens voor specificering of zelfs kwalitatieve keuze van vormingskondities. Op basis van kinetiek waren voor zowel organische als anorganische synthese alleen kwalitatieve uitspraken mogelijk over de invloed van vormingskondities op reactiviteit en selectiviteit. Thermodynamika kon allereerst voor syntheses waarbij gassen en vaste stoffen zijn betrokken een basis bieden voor het specificeren van vormingskondities. Daarnaast boden getabelleerde evenwichtskonstanten en standaard reductiepotentialen enig soelaas met betrekking tot reacties in waterig milieu. Voor organische synthese gold dat voor konditiekeuzen voornamelijk (kwalitatieve) beschrijvend chemische en structuurchemische redeneerwijzen in aanmerking kwamen. Binnen dergelijke randvoorwaarden was het moeilijk om synthese-experimenten te selecteren waarbij gemaakte keuzen meet- en/of waarneembare gevolgen zouden hebben voor met name de selectiviteit van

reakties, of anders gezegd: waarbij leren op basis van eigen ervaring kon plaatsvinden.

De belangrijkste reden om de realiseerbaarheid van het beoogde onderwijs ter discussie te stellen was echter dat het onderzochte vierrondensysteem in onvoldoende mate een aanzet had gegeven tot de ontwikkeling van operationele inzichten in zowel syntheseplanningstheorie, selektiviteits-konditierelaties, reaktiviteits-konditierelaties als in relaties tussen de samenstelling van scheidingsmengsels en de toepasbaarheid en effectiviteit van scheidingstechnieken. Ik stond op het standpunt dat studenten allereerst aandacht moesten krijgen voor de uitgebreidheid van netwerken van relaties die een rol spelen bij keuze van vormingskondities en van scheidingstechnieken (en ook al moesten hebben geleerd om deze keuzen te maken vanuit een zeker inzicht in deze relaties), voordat inrichten van het aanvankelijk door mij beoogde onderwijs zinvol kon zijn. Ik ben me toen gaan richten op het achterhalen van inrichtingskriteria voor onderwijs waarbinnen een aanzet kon worden gegeven tot de ontwikkeling van operationeel inzicht in een relatienetwerk.

Een aantal inrichtingskriteria kon ik direkt aan het vierrondensysteem ontleenen. Ik heb er in navolging van De Jager voor gekozen dat mijn onderwijs *ontwerpgericht* praktikumonderwijs moest zijn. De Jager en ook andere onderzoekers (zie §1.2) hadden mijns inziens afdoende onderbouwd dat voorschriftgecentreerd praktikumonderwijs er onvoldoende toe kon leiden dat studenten inzicht verwierven in de rationaliteit van praktijkbeslissingen. Ik heb er tevens voor gekozen om studenten in koppels samen te laten werken tijdens het ontwerpen van procedures voor samenhangende syntheseparen. Studenten worden in een dergelijke situering aangezet tot overleg. Hierbij worden vaak meerdere gezichtspunten en keuzemogelijkheden ingebracht en op hun bruikbaarheid bekeken, hetgeen belangrijk kan bijdragen aan het leerproces.

De Jager heeft studenten op de ontwerptaak in opeenvolgende ronden willen voorbereiden door voor een geleidelijke uitbreiding van deze taken te kiezen (zie tabel 3.1). Uit het vooronderzoek bleek echter dat de ontwerptaken in opeenvolgende ronden desondanks slechts beperkt binnen het bereik van studenten lagen. Oorzaken hiervoor waren dat synthese-experimenten en bijbehorende ontwerptaken onvoldoende op het kurrikulum en op elkaar aansloten om produktief gebruik van op kollege's aangeboden theorie en in voorgaande ronden opgedane ervaringen mogelijk te maken. Deze konstatering heeft mij een aantal criteria opgeleverd voor inhoud en volgorde van synthese-experimenten en bijbehorende ontwerptaken. Allereerst heb ik de beslissing genomen om voorlopig alleen te mikken op de ontwikkeling van operationeel inzicht in een met de vormingskonditie 'hoeveelheid van uitgangsstoffen' samenhangend relatienetwerk. Keuze van deze konditie bleek minder problematisch te zijn dan keuze van temperatuur. Evenals De Jager heb ik ernaar gestreefd studenten in een aantal experimenten voor te bereiden op de ontwerptaak in de afsluitende ronde. Ik heb dit echter niet nagestreefd

door middel van een geleidelijke uitbreiding van de ontwerptaak, maar door een geleidelijke uitbreiding van het met de konditie 'hoeveelheid van uitgangsstoffen' samenhangende relatiernetwerk. Experimenten moesten zodanig op elkaar betrokken zijn dat in voorgaande ronden opgedane leerervaringen toegepast zouden kunnen worden in een volgende ronde. Een hiermee samenhangend selektiekriterium was dat alleen experimenten in aanmerking kwamen waarin gemaakte keuzen *aantoonbare* gevolgen voor de uitvoering hadden. Slechts dan kon evaluatie van de kwaliteit van argumentaties en keuzen van studenten, en daarmee leren op basis van eigen ervaring plaatsvinden. Een laatste criterium dat ik voor de selektie van experimenten ben gaan hanteren is dat studenten - gegeven hun vooropleiding - de voor het maken van keuzen benodigde kennis konden bezitten of dat de literatuur de benodigde informatie zou bieden.

Kriteria voor inhoud en volgorde van bij de experimenten behorende opdrachten zijn niet aan de hand van het vooronderzoek binnen het vier-rondensysteem ontwikkeld, maar aan de hand van onderzoek aan de door mij ontworpen eerste versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen'. In deze eerste versie had ik, evenals De Jager, opdrachten verstrekt die in zeer algemene termen waren geformuleerd. Het bleek dat studenten in de afsluitende ronde nauwelijks reflekterden op in voorgaande ronden opgedane leerervaringen, en daar (dus) ook geen produktief gebruik van maakten. De door mij beoogde onderwijsresultaten werden daardoor onvoldoende gerealiseerd. Dit heeft tot het besluit geleid om in een tweede versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' in de voorbereidende ronden, voorafgaand aan de feitelijke ontwerpopdracht, *aandachtsselektie-opdrachten* op te nemen. Hierin heb ik aangereikt met het oog waarop keuzen gemaakt konden worden, of anders gezegd, welke factoren een rol speelden bij deze keuzen. Ik heb er naar gestreefd dat deze opdrachten tegelijkertijd 'open' genoeg waren om keuzevrijheid toe te laten; in de opdrachten diende niet zoveel informatie te worden verstrekt dat studenten niet anders dan de juiste keuze konden maken. In de afsluitende ronde heb ik, eveneens voorafgaand aan de feitelijke ontwerpopdracht, *expliciterings-opdrachten* opgenomen. Hierin werd studenten gevraagd om vanuit een reflectie te verwoorden welke factoren in voorgaande ronden een rol hadden gespeeld bij het maken van keuzen.

Tenslotte is op het terrein van de begeleiding van ontwerpgericht onderwijs een aantal globale criteria ontwikkeld. Indachtig het gezichtspunt 'eigen ervaring' moesten studenten in staat worden gesteld om hun eigen voorstellen in de praktijk uit te voeren, ook wanneer deze in de ogen van assistenten niet tot goede synthesesresultaten konden leiden. De gespreksvoering moest er, in overeenstemming met het gezichtspunt 'zakelijk gesprek', tijdens nabesprekingen op gericht zijn dat studenten onder woorden zouden brengen met het oog waarop zij keuzen hadden gemaakt c.q. welke keuzen zij bij herhaling van het experiment zouden maken. Voorlopig ontbreken meer konkrete criteria

voor de wijze waarop dergelijke gesprekken gestructureerd kunnen worden. Ik kom hier in de volgende paragraaf op terug.

Samenvattend: als resultaat van het totale onderzoek zijn criteria ontwikkeld voor inhoud en volgorde van synthese-experimenten, inhoud en volgorde van opdrachten en begeleiding door assistenten. In de tweede versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen' - een versie waarin deze criteria zijn toegepast - zijn de gerealiseerde en beoogde onderwijsresultaten meer dan in de eerste versie met elkaar in overeenstemming gekomen. Er ontstond aandacht voor de uitgebreidheid van een hoeveelhedenrelatienetwerk. In voorgaande rondes opgedane ervaringen speelden hierbij een belangrijke rol. Een positief resultaat van dit onderwijs was ook dat studenten vanuit een *gerichte* vraagstelling leer- en tabellenboeken gingen raadplegen.

Een mogelijke structuur van synthesesprakikumonderwijs

Mijns inziens kunnen de genoemde criteria ook worden toegepast voor de inrichting van experimentseries waarin een aanzet wordt gegeven tot de ontwikkeling van operationeel inzicht in met andere kondities - zoals bijvoorbeeld 'temperatuur' en 'identiteit van uitgangsstoffen'¹ - samenhangende relatienetwerken. Deze series zouden dan kunnen aansluiten op de tweede versie van 'hoeveelheden uitgangsstoffen'; er kan gedacht worden aan een structurering waarbij studenten in elke experimentserie zowel de daarin centraal staande konditie als de in de voorgaande serie(s) centraal staande konditie(s) moeten kiezen. Voordat tot de inrichting van dit vervolgonderwijs kan worden overgegaan zal moeten worden nagegaan welke relatienetwerken bij deze kondities aangewezen kunnen worden en welke 'factoren'² een rol spelen bij keuze van die kondities. Tevens zal onderzocht moeten worden welke delen van zo'n relatienetwerk in welke volgorde geproblematiseerd kunnen worden, en welke synthese-experimenten daarbij in aanmerking komen.

Een mogelijk probleem is dat relaties tussen temperatuur respectievelijk identiteit van uitgangsstoffen en reaktiviteit en selektiviteit maar tot op zekere hoogte theoretisch beschrijfbaar zijn. Het is dus de vraag in welke mate deze kondities 'ontwerpbaar' zijn. Wellicht kan een oplossing voor dit probleem geboden worden door studenten in de gelegenheid te stellen om slecht beargumenteerbare keuzen op basis van *trial & error* te maken. Het onderwijs zou dan op een andere manier gestructureerd moeten worden dan het vier-rondensysteem en 'hoeveelheden uitgangsstoffen' (beide ontwerpgericht onderwijs). Er kan dan gedacht worden aan een inrichting waarbij grotere groepen studenten zelf zo goed mogelijk beargumenteerde ontwerpvoorstellen

¹Ik realiseer me dat het enigszins ongebruikelijk is om 'identiteit van uitgangsstoffen' als konditie te benoemen.

²Voor bijvoorbeeld 'temperatuur' kan getaxeerd worden dat 'optimaliseren van omzettingsgraad', 'onderdrukken van ongewenste reacties', 'verkrijgen van een opwerkbaar scheidingsmengsel' maar ook 'beheersing van vormingssnelheid' (bijvoorbeeld in het kader van veiligheid) belangrijke factoren zijn.

doen voor snel uit te voeren proefexperimentjes; op basis van een evaluatie van de bij de uitvoering van deze experimentjes verkregen resultaten komen zij dan tot bijstelling van hun aanvankelijke ontwerpvoorstellen; het bijgestelde ontwerp wordt weer uitgevoerd. Deze cyclus kan een aantal malen herhaald worden teneinde tot een optimalisering van de syntheseprocedure te komen.

Een belangrijk voordeel van dergelijk 'experimenteergericht' praktikum-onderwijs is dat studenten, meer dan in ontwerpgericht onderwijs, een realistisch beeld krijgen van de manier waarop in de praktijk synthese wordt bedreven. In die praktijk worden nieuwe syntheseroutes veelal deels op basis van theoretische inzichten, deels op basis van trial & error worden ontwikkeld.

7.2 Diskussie

Begeleiding

Ik heb aan den lijve ondervonden dat het begeleiden van ontwerpgericht onderwijs zeer moeilijk is. Hoewel ik als uitgangspunt hanteerde dat studenten zoveel mogelijk hun eigen voorstellen dienden uit te voeren opdat zij de mogelijkheid zouden hebben om eigen ervaring op te doen, slaagde ik er niet altijd in om tijdens voorbesprekingen in overeenstemming met dit uitgangspunt te handelen. Tijdens nabesprekingen vond ik het moeilijk om, zonder hen uitspraken in de mond te leggen, studenten aan te zetten tot het expliciteren van ervaringen die zij wel hadden opgedaan.

Ik denk dat de problematiek van het sturen tijdens voorbesprekingen gedeeltelijk een gevolg was van het feit dat ik assisteerde in door mij zelf ontwikkeld onderwijs. Ik wist welke thema's in voorbereidende rondes geproblematiseerd moesten worden, wilden de studenten deze in de afsluitende ronde vanuit een reflectie kunnen benoemen en kunnen operationaliseren. Wanneer mij dan bleek dat studenten *geen* aandacht hadden voor bepaalde thema's, dan was de verleiding groot om deze dan door aanpraten onder de aandacht te brengen. Bij uitstek moeilijke keuzemomenten (wel/niet sturen) waren ook die waarbij ik gekonfronteerd werd met voorstellen die bij uitvoering mijns inziens niet tot enig resultaat konden leiden of waarbij zelfs de kans bestond dat het beoogde syntheseproduct verloren zou gaan. De neiging om studenten te beschermen tegen dergelijke frustrerende ervaringen was dan sterk aanwezig, ondanks het besef dat deze ervaringen productief kunnen zijn. Ik denk dat deze problematiek alleen volledig vermeden kan worden door tijdens voorbesprekingen niet te uitgebreid in discussie te treden over de argumentaties die studenten hebben gehanteerd. Overwogen zal moeten worden vooraf en wat (in reflectie) achteraf in de nabespreking aan de orde moet komen. Op het eerste gezicht lijkt het houden van voorbesprekingen daarmee een minder zinvolle activiteit te worden. Studenten zullen er wellicht niet het

nut van inzien om alleen maar te vertellen welke keuzen zij om welke redenen hebben gemaakt. Toch kan niet besloten worden om voorbesprekingen zonder meer te laten vervallen. Een assistent heeft immers de uiterst belangrijke taak met de studenten de uitvoering voor te bereiden, onder andere om na te gaan of de voorstellen van de studenten daarbij geen veiligheidsrisiko's opleveren.

Ook al kwam de begeleidingsproblematiek gedeeltelijk voort uit het feit dat ik assisteerde in zelf ontwikkeld onderwijs, denk ik dat deze niet kleiner zal zijn als de assistentie wordt verzorgd door personen die niet vertrouwd zijn met de gezichtspunten die bij de ontwikkeling van het onderwijs zijn gehanteerd, en die bovendien weinig ervaring bezitten met het begeleiden in praktikum-onderwijs. Wat dat betreft verwacht ik dat de implementatie van ontwerpgericht onderwijs niet zonder meer mogelijk zal zijn. In de huidige situatie wordt de assistentie verzorgd door AIO's die in de meeste gevallen in totaal slechts tweemaal deze taak vervullen. Met name in de eerste periode blijken AIO's wat betreft chemische kennis en onderwijsvaardigheden tekort te schieten. Op het reguliere praktikum komt het eerste onder andere tot uiting doordat zij de beschikbare assistentenhandleidingen min of meer uit het hoofd leren voordat zij voorbesprekingen houden met studenten³. De vragen die zij vervolgens stellen wijken nauwelijks af van degene die daarin worden voorgesteld. Onverwachte vragen van studenten worden vaak afgekap, waarschijnlijk omdat assistenten huiverig zijn om zich op onbekend terrein te begeven. Een gebrek aan onderwijsvaardigheid blijkt uit het feit dat assistenten vragen die zij wel kunnen beantwoorden meestal ook daadwerkelijk zonder meer beantwoorden, dat wil zeggen, zonder dat zij proberen om in een gesprek met de studenten tot een antwoord te komen. Een goed syntheseresultaat (of blijk geven van deskundigheid) lijkt meer prioriteit te krijgen dan het leerproces van studenten.

In ontwerpgericht onderwijs zullen deze problemen des te sterker naar voren komen. Ten eerste kan theorie die aan de orde komt in veel beperktere mate worden vastgelegd in handleidingen. Het is immers onzeker welke ontwerpvoorstellen studenten zullen doen, welke ervaringen zij zullen opdoen en welke verklaringen zij bij die ervaringen zullen geven⁴. Voor een adequate gespreksvoering zullen assistenten dus moeten beschikken over een brede chemische kennis. Zij moeten bovendien leren met deze kennis om te gaan; dit houdt in dat zij niet te snel moeten zijn met het geven van verklaringen voor ervaringen die studenten hebben opgedaan (hoe verleidelijk dat ook is), maar dat zij studenten moeten uitnodigen om zelf verklaringen voor te stellen. Daarmee wil ik niet uitdragen dat assistenten alleen maar moeten luisteren. Uiteraard mogen (moeten) zij op momenten dat studenten vast-

³Ik baseer me hier op verkennende observaties die ik op het reguliere praktikum heb verricht.

⁴Ik ga nu uit van de situatie dat tijdens voorbesprekingen alleen wordt nagegaan of de voorstellen van de studenten zonder veiligheidsrisiko's uitgevoerd kunnen worden.

zitten suggesties geven. Deze moeten dan echter ook daadwerkelijk het karakter van suggesties hebben, en niet van dekreten.

Gegeven de situatie dat de assistentie vaak wordt verzorgd door onervaren AIO's moet mijns inziens de volgende konklusie worden getrokken: *teneinde ontwerpgericht onderwijs te kunnen implementeren is onderwijs aan assistenten nodig dat gericht is op zowel chemische (bij)scholing als scholing in gespreksvoering in ontwerpgericht praktikumonderwijs*. Ik heb tijdens mijn onderzoek een voorstel voor dergelijk onderwijs eenmaal met één assistent uitgetoetst (beschreven in §3.6). Omdat de beschikbare tijd te kort was om op brede chemische scholing te mikken was het voorstel er vooral op gericht om de assistent een open gespreksvoering te leren. Zoals gezegd bleek hier in de praktijk niet altijd evenveel van terecht te komen. Indachtig het gezichtspunt 'eigen ervaring' denk ik achteraf ook dat dit onderwijs *tijdens*, en niet (exklusief) *voorafgaand aan* het assisteren op het praktikum had moeten plaatsvinden. Op welke manier aan dergelijk 'in-service' onderwijs echter inhoud kan worden gegeven, is een vraag die ik nu niet kan beantwoorden.

Onderzoeksmethode

Van meet af aan is protokolanalyse de belangrijkste onderzoeksmethode geweest. Ik was en ben van mening dat deze methode een goede mogelijkheid biedt om (het ontbreken van) produktiviteit in onderwijs in samenhang met de inhoud van experimenten en opdrachten, met de begeleiding van assistenten en met operationele kennis van studenten te beschrijven, aangezien een *procesbeschrijving* mogelijk is. Aan de hand van bijvoorbeeld ingangs- en uitgangstoetsen (*produktbeschrijvingen*) kan nauwelijks worden nagegaan *waardoor* en op *welke momenten* leren wel of juist niet heeft plaatsgevonden. Mijns inziens kunnen op die wijze dan ook nauwelijks criteria ten behoeve van de inrichting van onderwijs ontwikkeld worden.

Er zijn echter ook een aantal bezwaren in te brengen tegen het (exklusief) hanteren van protokolanalyse als onderzoeksmethode.

Ten eerste kan alleen uit de eigen verwoordingen van studenten worden opgemaakt welke ervaringen zij hebben opgedaan tijdens *de uitvoering* van experimenten. Welke betekenis zij hebben toegekend aan waargenomen verschijnselen, op welke wijze dit hun handelen heeft gestuurd, kortom, welke rol 'de uitvoering' dus heeft gespeeld in hun leerproces onttrekt zich aan de direkte waarneming van de onderzoeker. Eén van de konsekwenties daarvan is dat geen criteria kunnen worden ontwikkeld voor de begeleiding van dit belangrijke aspekt van praktikumonderwijs. Een mogelijke oplossing zou geboden kunnen worden door ook de activiteiten van studenten en assistenten 'aan de zuurkast' te observeren, waarbij videoregistratie een hulpmiddel kan zijn. Mijns inziens kan de rol van de onderzoeker daarbij niet beperkt blijven tot die van neutrale observator. Door alleen maar naar het handelen te kijken kan immers niet worden nagegaan *welke argumentatie* studenten verbinden aan door hen waargenomen verschijnselen (of aan het

uitblijven van door hen verwachte verschijnselen), of anders gezegd, *om welke reden* zij wel of niet overgaan tot (een bepaalde wijze van) handelen. De onderzoeker zal naar deze argumentaties moeten vragen. Het zal daarbij niet voorkomen kunnen worden dat hij het leerproces beïnvloedt (omdat elke vraag ook bepaalde informatie zal bevatten), maar dit hoeft niet persé een methodologisch bezwaar te zijn. Het onderzoek aan het handelen zou er immers ook op gericht moeten zijn om vast te stellen welke acties van assistenten leiden tot produktieve of niet-produktieve momenten; de acties van de onderzoeker kunnen daarover aanvullende informatie opleveren.

Een tweede nadeel van protokolanalyse is dat het een zeer tijdrovende onderzoeksmethode is. Dit komt al tot uiting bij het uitschrijven van bandopnamen. Vooral wanneer konkrete gezichtspunten ontbreken (zoals bij mij in het begin van het onderzoek het geval was) dient dit welhaast integraal te gebeuren. Er kan dan immers nog nauwelijks worden vastgesteld welke gespreksfragmenten relevant zijn en welke niet. Alleen door protokollen herhaaldelijk te analyseren kunnen gezichtspunten gekonkretiseerd worden. Ook dit vraagt veel tijd, en bij voorkeur van meerdere personen.

Een gevolg hiervan is dat dit onderzoek beperkt moet blijven tot relatief kleine populaties studenten en assistenten en een relatief klein aantal onderwijsituaties. Is het dan wel geoorloofd om criteria ten behoeve van de inrichting van onderwijs te ontwikkelen aan de hand van een dergelijke exemplarische beschrijving? Ik ben van mening dat deze vraag positief beantwoord kan worden, *op voorwaarde dat protokolanalyse samengaat met een analyse van (de) chemie en van het kurrikulum*. Er kan dan worden getaxeerd wanneer improductiviteit voortkomt uit een gebrekkige aansluiting van syntheseexperimenten en bijbehorende ontwerptaken op elkaar en op het kurrikulum. Omgekeerd kan worden getaxeerd aan de hand van welke experimenten en ontwerptaken mogelijk wel een beoogd leerproces geïnduceerd kan worden.

Een laatste nadeel van protokolanalyse dat ik noem is dat slechts een beperkt deel van de geanalyseerde protokollen in rapportages kan worden weergegeven, althans wanneer men er naar streeft om de lengte van deze rapportages enigszins beperkt te houden. Het weergeven van protokollen biedt de lezer de gelegenheid om het oneens te zijn met de interpretatie die de onderzoeker daaraan verbindt; de lezer heeft de vrijheid om zijn eigen gezichtspunt te kiezen. In het geval dat uitingen van deelnemers aan het onderwijs worden geparafraseerd (zoals ik soms heb gedaan) bestaat deze mogelijkheid in veel mindere mate.

Nawoord

De lezer kan de indruk hebben gekregen dat mijn voorganger, De Jager, op het gebied van onderwijsontwikkeling geen goed werk heeft gedaan. Dit is echter zeker niet het geval. De Jager heeft een lange weg moeten gaan voordat hij tot zijn onderwijsvoorstel kon komen. Wat hij immers aan het begin van zijn onderzoek aantrof was een voorschriftgecentreerd praktikum. Hij heeft een

belangrijk deel van zijn onderzoekstijd besteed om aan te tonen dat in dit type onderwijs nauwelijks integratie van theorie en praktijk tot stand kwam. Vervolgens heeft hij ontwerpgericht onderwijs ingericht. De door hem gekozen structuur (geleidelijke uitbreiding van ontwerptaken) om studenten gaandeweg te leren volledige syntheseprocedures te ontwerpen is zeer plausibel, en ik sluit ook niet uit dat deze goed zou kunnen functioneren als de geselecteerde experimenten meer op elkaar en op het kurrikulum hadden aangesloten. Dat dit laatste niet altijd het geval was, heeft als mogelijke oorzaak dat De Jager er op gericht is geweest om voldoende experimenten te selekteren om het vier-rondensysteem te kunnen implementeren; voor een gemiddelde populatie studenten (16) moesten dan 8 experimentseries kunnen worden samengesteld.

Ten opzichte van De Jager heb ik het relatief makkelijk gehad, aangezien hij al een groot deel van het voorbereidende werk had verricht. Mijn beslissingen om ontwerpgericht onderwijs in te richten en om studenten daarin in koppels te laten samenwerken aan het ontwerpen van tweelingexperimenten is gebaseerd op door hem geformuleerde ideeën.

Literatuur

- Allinger, N.L. et al. (1971) *Organic chemistry*. Worth Publishers, inc., New York.
- Barrow, G.M. (1983) Free energy and equilibrium: the basis of $\Delta G^0 = -RT \ln K$ for reactions in solution. *Journal of Chemical Education*, 60, 648.
- Bijvoet, J.M., A.F. Peerdeman, A. Schuiff & E.H. Wiebenga (1973) *Korte inleiding tot de chemische thermodynamica*. H.D. Tjeenk Willink bv. Groningen, 4^e druk.
- Brauer, G. (1962) *Handbuch der präparativen anorganische Chemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Brown, M.E. et al. (1985) Thermodynamically and kinetically controlled products. *Journal of Chemical Education*, 62, 575-578.
- Charen, G. (1963) The effect of open-ended experiments in chemistry on the achievement of certain objectives of science teaching. *Journal of Research in Science Teaching*, 1, 184-190.
- Cotton, F.A. & G. Wilkinson (1980) *Advanced inorganic chemistry, a comprehensive text*. John Wiley & Sons, New York.
- Gattermann Wieland (1953) *Die Praxis des organischen Chemikers*. Walter de Gruyter & Co. Berlin, 35 Auflage.
- Gibbons, R.M. et al (1979) Proc. NPL Conf. on Thermodynamic Data on Fluids and Fluid Mixtures, IPC Sci. Technol. Press Ltd., Guildford, U.K.
- Grubitsch, H. (1950) *Anorganisch-präparative Chemie*. Springer Verlag, Wien.
- Handbook of chemistry and physics (1977-1978) R.C. Weast (ed) ; CRC press, Boca Raton (Florida); 58th edition.
- Hiele, P.M. van (1973) *Begrip en inzicht*. Muusses, Purmerend.
- Houben-Weyl (1971) *Methoden der organischen Chemie, Band X*. Thieme Verlag, Stuttgart.
- Hünig, S., G. Märkl & J. Sauer (1979) *Integriertes organisches Praktikum*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Hünig, S. (1984) The role of experiments in teaching chemistry. In: Chemistry for the Future, Proc. 29th IUPAC Congress, Cologne, 5-10 june 1983; ed. H. Grünewald, Pergamon Press, Oxford.
- Inorganic Synthesis V (1957) p. 114-115.
- Jager, H. de (1985) *Leren synthetiseren. symbiose van ambacht en wetenschap*. dissertatie RUU.
- Johnstone, A.H. & A.J.B. Wham (1979) A model for undergraduate practical work. *Education in Chemistry*, 16, 71-73.
- Jolly, W.L. (1970) *The synthesis and characterization of inorganic compounds*. Prentice-Hall, Inc. N.J.
- Koning, J (1948) *Enige problemen uit de didactiek der natuurwetenschappen, in het bijzonder van de scheikunde*. dissertatie RUU, Rètél en Felkers, Dordrecht.

- Lieshout, G.M.G.M. van & W.M. van Woerden (1973) *De constructie van twee practicumvormen: de cursus inleiding methodologie TH Twente en het milieupracticum TH Delft*. In: W.M. van Woerden, T.M. Chang & L.J.M. van Geuns-Wiegman *Onderwijs in de Maak*. Het Spectrum, Utrecht, p.19-33.
- Mackay, K.M. & R.A. Mackay (1981) *Introduction to modern inorganic chemistry*. Int. Textbook Company, 3rd edition.
- Marr, G. & B.W. Rockett (1972) *Practical inorganic chemistry*. Van Nostrand Reinhold Company, London.
- McMurry, J. (1988) *Organic chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company, 2nd edition.
- Miranda, J. de (1962) De structuur van de onderwijssituatie als basis voor de opbouw van de didaktiek. *Paedagogische studiën*, 39, 532-557.
- Purcell, K.F. & J.C. Kotz (1977) *Inorganic chemistry*. W.B. Saunders Company, Philadelphia.
- Roest J.F. (1931) In welke richting moet ons scheikundeonderwijs gestuwd worden? *Faraday*, 1, 56-62.
- Smittenberg, J (1962) *Phasenleer*. Uitgave van het Analytisch Chemisch Laboratorium der Rijksuniversiteit te Utrecht.
- Snadden, R.B. (1985) A new perspective on kinetic and thermodynamic control of reactions. *Journal of Chemical Education*, 62, 653-655.
- Ternay, A.L. (1976) *Contemporary organic chemistry*. W.B. Saunders Company, Philadelphia.
- Vanino, L. (1943) *Handbuch der präparativen Chemie, Band I*. Edward Brothers, Inc. Michigan.
- Venkatachalam, C. & R.W. Rudolph (1974) Cookbook versus creative chemistry. *Journal of Chemical Education*, 51, 479-482.
- Verdonk, A.H. & W.M. de Jong (1985) *Werkdocumenten basisvorming in het onderwijs*. WB 14: scheikunde. WRR, 's Gravenhage p. 1-60.
- Vogel, A.I. (1956) *A textbook of practical organic chemistry*. Longman Group Limited, London, third Edition.
- Voorde, H.H. ten (1978) Empirische didaktiek(I): een kloof van onverstaanbaarheid. *Faraday*, 47, 73-90.
- Voorde, H.H. ten (1987) Die Überbrückung der Kluft des Nicht-verstehenkönnens: eine Aufgabe des Unterrichts. *Chimica Didactica*, 13, 117-148.
- Vos, W. de (1986) Het belang van vakdidactisch onderzoek voor een samenhangend onderwijsbeleid. *Tijdschrift voor Didactiek der β -wetenschappen*, 4, (3) 186-196.
- Wade, L.G. (1979) Chemistry without a cookbook. *Journal of Chemical Education*, 56, 825-827.
- Woerden, H.F. van & T.A.M. Van Dijk (1979) *Exercise in problem-solving*. Poster communication, Third Int. Conference on Chem. Education, Dublin.
- Wilkinson, G. et al (1982) *Comprehensive organometallic chemistry*. Pergamon Press, Oxford.

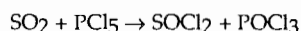
Bijlagen

Bijlage A: Schriftelijke informatie bij ontwerp opdrachten in de tweede, derde en vierde ronde van het vierrondensysteem.

Tweede ronde

Bereiding van SOCl_2 en POCl_3

route 1: bereiding van SOCl_2

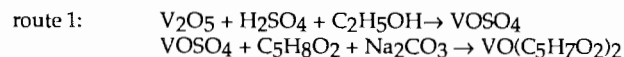


In een goed gedroogden Zweihalsrundkolben mit Rückflußkühler, auf dem ein CaCl_2 -Rohr aufgesetzt ist, leitet man durch ein Gaseinleitungsrohr, das bis auf den Boden des Kolbens reicht, SO_2 in 100 g vorgelegtes PCl_5 . Das SO_2 wird sorgfältig getrocknet. Die Umsetzung, die durch Schütteln des Reaktionskolbens beschleunigt werden kann, ist nach mehreren Stunden beendet, wenn sich alle PCl_5 gelöst hat.

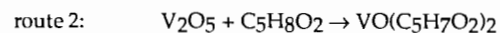
route 2: bereiding van POCl_3

Voor deze route geldt hetzelfde vormingsvoorschrift als voor route 1.

Bereiding van vanadium(IV)oxyacetylacetonaat

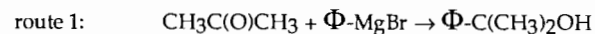


To 20 grams of pure vanadium (V) oxide in a beaker are added 60 ml. of distilled water, 35 ml. of 96% (by weight) sulfuric acid, and 100 ml. of ethanol. The mixture is heated to boiling on a hot plate or steam bath and stirred. As the reaction proceeds, the initial slurry of vanadium (V) oxide darkens, becomes light green, and finally turns dark blue. The solution of vanadium (V) oxide and its reduction to vanadium (IV) are complete in 30 minutes. The solution is filtered and the filtrate returned to the beaker. Then 50 ml. of freshly distilled acetylacetone is added, and the solution is neutralized by adding a solution of 80 grams of anhydrous sodium carbonate dissolved in 500 ml. of distilled water. The sodium carbonate solution is added slowly with continuous stirring to avoid excessive frothing.



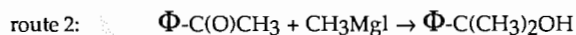
5 grams of technical vanadium (V) oxide is placed in a round-bottomed flask which is attached to a reflux condenser through a ground-glass joint. 100 ml. of commercial acetylacetone is added, and the mixture is refluxed gently for min. 6 hours.

Bereiding van 2-fenyl-2-propanol



Aus 0,250 mol Magnesium, 0,250 mol trockenen, frisch im Vakuum destilliertem Brombenzol und 80 ml abs. Ether bereitet man die Grignard-Verbindung. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb von 15 Minuten 0,250 mol trockenes Azeton in 100 ml abs. Ether zu, anschliessend wird noch eine

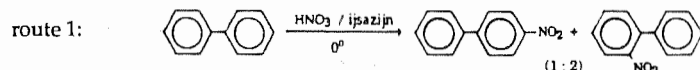
Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die mit Eiswasser gekühlte Reaktionsmischung wird langsam unter kräftigem Rühren mit 400 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung versetzt.



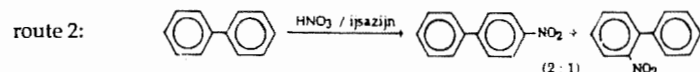
Aus 0,250 mol Magnesium, 0,250 mol trockenen, frisch im Vakuum destilliertem Methyljodid und 90 ml abs. Ether wird die Grignard-Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung lässt man bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten 0,200 mol trockenes Azetophenon in 100 ml abs. Ether fließen und erwärmt anschließend noch eine Stunde zum Sieden. Das Reaktionsgemisch wird mit Eiswasser gekühlt. Unter kräftigem Rühren gibt man 250 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung zu.

Derde ronde

Nitriering van bifenyl



Zu einer Lösung von 100 g Biphenyl in der doppelten Menge Eisessig werden bei 0 °C in kleinen Anteilen 2,5 - 3 Mol Salpetersäure zugefügt. Wenn ungefähr 1/3 der Säure zugetropft ist, setzt eine sichtbare Reaktion ein. Die restliche Salpetersäure wird sehr langsam zugefügt, so dass die Gesamtzeit 75-90 Min. beträgt. Durch abkühlen bringt man das 4-Nitrobiphenyl zum Auskristallisieren, filtriert ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser. Das abgeschiedene Öl wird von der wässrigen Phase getrennt und von einem kleinen Anteil 4-Nitrobiphenyl abfiltriert. Das Öl wird mit Wasserdampf behandelt, um es von Säureresten und unverändertem Biphenyl zu befreien. Danach wird destilliert und die Fraktion mit $K_{p20} : 188-193^\circ$ aufgefangen. Zur Reinigung wird sie bei 40° in Äthanol gelöst, wobei sich nochmals ein kleiner Anteil von 4-Nitrobiphenyl abscheidet. Nach dessen Entfernung wird das Äthanol verdampft, wobei 2-Nitrobiphenyl auskristallisiert.

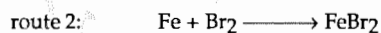
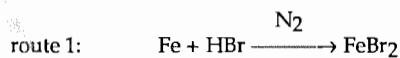
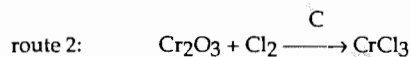
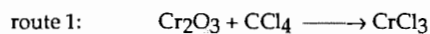


Bereiding van aluminiumchloride AlCl_3 en aluminiumbromide Al_2Br_6

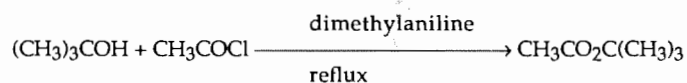


Ten grams of aluminium turnings are used for the tube which is swept out thoroughly with dry chlorine. The excess gas is led through a solution of potassium hydroxide. The tube is heated gently in a steady stream of gas until white vapours start to form. The gas flow is then increased somewhat and the flame raised slightly until all the metal has reacted. After cooling, the gas inlet tube is quickly removed and replaced by a waxed stopper. The chloride is then sublimed into the receiver by means of a small flame, and it may be further purified by resublimation in dry nitrogen.

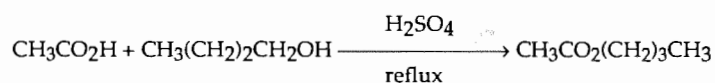


Vierde rondeDe bereiding van ijzer(II)bromide FeBr₂De bereiding van chroomchloride CrCl₃Verestering van butanol

route 1: t-butanol met acetylchloride



route 2: 1-butanol met ijsazijn



Bijlage B: Studententekst van 'hoeveelheden uitgangsstoffen', versie 1**Bereiding van pentylacetaat en hexylformiaat****Bereiding van pentylacetaat**

Breng in een rondbodem met bolkoeler 54 ml pentanol en 28.5 ml ijszijn samen. Voeg hieraan 1 ml gekoncentreerd zwavelzuur toe. Laat het mengsel 2 uur refluxen.

Bereiding van hexylformiaat

Breng in een rondbodem met bolkoeler 63 ml hexanol en 19 ml mierzuur samen. Voeg hieraan 1 ml gekoncentreerd zwavelzuur toe. Laat het mengsel 2 uur refluxen.

Opdrachten

- Stel indien mogelijk voor beide syntheses reaktiemechanismen op. Raadpleeg hiervoor zonodig een leerboek.
- Doe een voorstel voor een methode waarop het ruwe produkt opgewerkt kan worden.
- Bespreek de opdrachten voor met de assistent.

Bereiding van $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ en $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ **Bereiding van $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$**

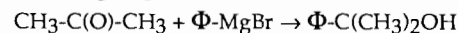
In een bij de assistent verkrijgbaar reaktorvaatje wordt 40 ml ammoniak gekondenseerd. Hieraan wordt onder mechanisch roeren in kleine porties in totaal 2.5 g CrCl_3 toegevoegd. Er ontstaat een rood produkt. Als alle CrCl_3 is toegevoegd wordt de oplossing nog 1.5 à 2 uur geroerd. Men laat de overmaat NH_3 verdampen.

Bereiding van $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

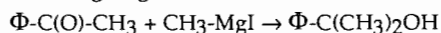
In een bij de assistent verkrijgbaar reaktorvaatje wordt 40 ml ammoniak gekondenseerd. Hierin worden vers gesneden stukjes natrium-metaal (totaal 100 mg) gebracht, waarna men een spatelpunt $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ toevoegt. De oplossing wordt met een mechanische roerder geroerd totdat de kleur van de vloeistof omslaat van blauw in grijs. Aan de grijze suspensie wordt nu in kleine porties in totaal 2.5 g CrCl_3 toegevoegd. Als alle CrCl_3 is toegevoegd wordt de oplossing nog 1.5 à 2 uur geroerd. Men laat de overmaat NH_3 verdampen.

Opdrachten

- Stel indien mogelijk een reaktiemechanisme op. Raadpleeg hiervoor zonodig een leerboek.
- Doe een voorstel voor een methode waarmee het ruwe produkt opgewerkt kan worden.
- Bespreek de opdrachten met je assistent.

Bereiding van 2-fenyl-2-propanol op twee manieren**Bereiding volgens route 1**

Uitgaande van 0.25 mol magnesiumspaanders, vers gedestilleerde broombenzen en absolute ether wordt de Grignardverbinding bereid. Aan deze oplossing wordt een oplossing van aceton in absolute ether toegedruppeld, waarna men de kolfinhoud nog een uur onder terugvloeiing laat koken. Aan het met ijswater gekoelde reaktiemengsel wordt onder krachtig roeren een NH_4Cl -oplossing toegevoegd.

Bereiding volgens route 2

Uitgaande van 0.25 mol magnesiumspaanders, vers gedestilleerde methyljodide en absolute ether wordt de Grignardverbinding bereid. Aan deze oplossing wordt een oplossing van acetofenon in absolute ether toegedruppeld, waarna men de kolfinhoud nog een uur onder terugvloeiing laat koken. Aan het met ijswater gekoelde reaktiemengsel wordt onder roeren een NH_4Cl -oplossing toegevoegd.

Opdrachten

- doe een voorstel voor de hoeveelheden reaktanten en oplosmiddelen die je gaat gebruiken.
- Doe een voorstel voor de toevoegsnelheid van (oplossingen van) reaktanten. Het is nuttig om m.b.t. elke "toevoeging" na te gaan óf, en zo ja waarom het bezwaarlijk is om oplossing A *ineens* bij oplossing B te voegen.
- Ontwerp een geschikte opwerkingsmethode.

Bijlage C: Studententekst van 'hoeveelheden uitgangsstoffen', versie 2**Bereiding van pentylacetaat en hexylformiaat****bereiding van pentylacetaat**

Breng in een rondbodem met bolkoeler 54 ml pentanol en ml ijszijn samen. Voeg hieraan 1 ml. gekoncentreerd zwavelzuur toe. Laat het mengsel refluxen.

bereiding van hexylformiaat

Breng in een rondbodem met bolkoeler ... ml hexanol en 19 ml mierzuur samen. Voeg hieraan 1 ml. gekoncentreerd zwavelzuur toe. Laat het mengsel refluxen.

opdrachten

N.B. Het is de bedoeling dat jullie als koppel de opdrachten schriftelijk beantwoorden, en dat jullie je gezamenlijke antwoorden inleveren bij je assistent. Maak op dat moment een afspraak voor de voorbespreking. Na de voorbespreking krijgen jullie je antwoorden retour.

- 1- Formuleer het algemeen geaccepteerde reactiemechanisme. Raadpleeg hiervoor zonodig een leerboek.
Waarom wordt slechts een geringe hoeveelheid zwavelzuur toegevoegd?
- 2- Bij welke temperatuur vindt de bereiding plaats?
- 3- Het uitgereageerde mengsel moet uiteindelijk opgewerkt worden. De wijze van opwerken wordt uiteraard bepaald door de samenstelling van dat mengsel. Welke stoffen denken jullie dat een uitgereageerd mengsel zal bevatten bij gebruik van:
 - a) een overmaat alcohol t.o.v. alkaanzuur
 - b) een equivalente hoeveelheid alkaanzuur en alcohol
 - c) een overmaat alkaanzuur t.o.v. alcohol
- 4- Tijdens het eerstejaarspraktikum hebben jullie kennis gemaakt met onder meer de volgende scheidingstechnieken: uitvriezing, filtratie, extractie en destillatie. Geef voor elk van deze methoden aan in hoeverre zij bruikbaar is om het produkt (de ester) te scheiden van de andere stoffen, en waarom. Doe dit voor alle onder vraag 3 genoemde gevallen a, b en c. Wat is jullie konklusie?
- 5- Geef een schatting van de *hoeveelheden* van de stoffen die een uitgereageerd mengsel zal bevatten bij gebruik van:
 - a) 10 mol% overmaat alcohol t.o.v. alkaanzuur
 - b) 100 mol% overmaat alcohol t.o.v. alkaanzuur
 - c) 300 mol% overmaat alcohol t.o.v. alkaanzuur
 - d) een equivalente hoeveelheid alkaanzuur en alcohol
 - e) 10 mol% overmaat alkaanzuur t.o.v. alcohol
 - f) 100 mol% overmaat alkaanzuur t.o.v. alcohol
 - g) 300 mol% overmaat alkaanzuur t.o.v. alcoholWaar baseren jullie deze schatting op?
- 6- Geef aan hoe lang volgens jullie de refluxtijd moet zijn om een uitgereageerd mengsel te verkrijgen, en waarom.
- 7- Doe nu een voorstel voor de hoeveelheid carbonzuur (1^e voorschrift) en alcohol (2^e voorschrift) die je wilt gebruiken, en voor de tijdsduur die je wilt gaan refluxen. Doe tevens een gedetailleerd voorstel voor de wijze waarop je de zuivering (de opwerking) wilt uitvoeren.

- 8- Lever je schriftelijke antwoorden in bij de assistent en maak een afspraak voor een voorbespreking.

Bereiding van FeSO_3 en $\text{Cr}(\text{Ac})_2$

bereiding van FeSO_3

Breng in een tweehalskolf 5.6 gram ijzer en ... ml 4 molair zoutzuur samen. Wacht tot het mengsel is uitgereageerd (dit kan verscheidene uren duren). De verkregen oplossing wordt toegevoegd aan ... ml van een ... molair natriumsulfietoplossing, die zich in een tweede tweehalskolf bevindt.

bereiding van $\text{Cr}(\text{Ac})_2$

Breng in een tweehalskolf 5.2 gram chroom en ... ml 4 molair zoutzuur samen. Wacht tot het mengsel is uitgereageerd. De verkregen oplossing wordt toegevoegd aan ... ml van een ... molair natriumacetaatoplossing, die zich in een tweede tweehalskolf bevindt.

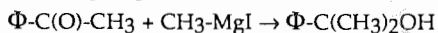
opdrachten

- Geef vergelijkingen voor de reacties van beide metalen met zoutzuur.
 - Probeer een oorzaak te geven voor het feit dat bij deze reactie de metalen tot de tweewaardige valentietoestand oxideren en niet tot een hogere.
- Is het mogelijk om te bepalen wanneer de reacties beëindigd zijn? zo ja, hoe?
- Welke stoffen zullen zich na reactie in de eerste tweehalskolf bevinden bij gebruik van:
 - een overmaat zoutzuur t.o.v. metaal
 - een equivalente hoeveelheid zoutzuur en metaal
 - een overmaat metaal t.o.v. zoutzuur
- De tweewaardige valentietoestand van ijzer resp. van chroom is niet stabiel t.o.v. de lucht.
 - Kan je dit theoretisch verklaren?
 - Ook als geprobeerd wordt lucht buiten te sluiten, bijvoorbeeld door de bereiding uit te voeren in een gesloten, met stikstof gevulde opstelling, bestaat er altijd een kans dat lucht de opstelling binnendringt (bijvoorbeeld via lekken). Maak, hiermee rekening houdend, een gemotiveerde keuze voor optie a, b of c uit vraag 3.
 - Welke eisen moeten in verband hiermee worden gesteld aan het water dat je gebruikt om de natriumsulfiet- resp natriumacetaatoplossing mee te bereiden?
- Geef voor beide voorschriften een vergelijking voor de reactie die optreedt als de oplossing uit de eerste tweehalskolf wordt toegevoegd aan de oplossing in de tweede tweehalskolf.
- Het is de bedoeling dat de produkten FeSO_3 en $\text{Cr}(\text{Ac})_2$ in een zo groot mogelijke opbrengst worden gevormd op het moment dat de oplossing uit de eerste tweehalskolf wordt toegevoegd aan de oplossing in de tweede tweehalskolf.
Probeer te beredeneren:
 - of optie a, b dan wel c uit vraag 3 tot een maximale opbrengst zal leiden (bij gebruik van een equivalente hoeveelheid natriumsulfiet- resp. natriumacetaatoplossing), of dat het niet uitmaakt.
 - of een ondermaat, equivalente hoeveelheid dan wel een overmaat natriumsulfiet- resp. natriumacetaatoplossing (met zekere concentraties) t.o.v. de metaalchlorideoplossingen tot een maximale opbrengst zal leiden, of dat het niet uitmaakt.

- 7 Zijn met het oog op een optimale produktopbrengst en -zuiverheid de concentraties van de natriumsulfiet- resp. natriumacetaatoplossingen willekeurig te kiezen? Zo nee, waarom niet?
- 8 Doe een voorstel voor;
 - a) de hoeveelheid zoutzuur (in milliliters) die je wilt gaan gebruiken.
 - b) de hoeveelheid natriumsulfiet- resp natriumacetaat-oplossing (in milliliters) en de concentratie daarvan die je wilt gaan gebruiken.
- 9 Doe een gemotiveerd voorstel voor de wijze waarop je de producten wilt gaan zuiveren. (n.b. het is de bedoeling dat de producten droog worden ingeleverd)
- 10 Lever je schriftelijke antwoorden in bij de assistent en maak een afspraak voor een voorbespreking.

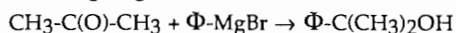
Bereiding van 2-fenyl-2-propanol op twee manieren

bereiding volgens route 1



Uitgaande van 0.25 mol broombenzeen, magnesiumspaanders en absolute ether wordt de Grignardverbinding bereid. Aan deze oplossing wordt een oplossing van acetofenon in droge ether toegevoegd, waarna men de kolfinhoud nog een uur onder terugvloeiing laat koken. Aan het met ijswater gekoelde reaktiemengsel wordt onder roeren een NH_4Cl -oplossing toegevoegd.

bereiding volgens route 2



Uitgaande van 0.25 mol broombenzeen, magnesiumspaanders en absolute ether wordt de Grignardverbinding bereid. Aan deze oplossing wordt een oplossing van aceton in droge ether toegevoegd, waarna men de kolfinhoud nog een uur onder terugvloeiing laat koken. Aan het met ijswater gekoelde reaktiemengsel wordt onder krachtig roeren een NH_4Cl -oplossing toegevoegd.

opdrachten

- 1- De bereiding van 2-fenyl-2-propanol verloopt volgens een driestaps-synthese. Geef voor elke stap de reactie-vergelijking, of indien mogelijk, het reactiemechanisme.
- 2- Bij de voorgaande proeven hebben jullie kennis gemaakt met een aantal factoren die een rol spelen bij de keuze van relatieve hoeveelheden van uitgangsstoffen.
 - a) welke factoren waren dat?
 - b) welke factoren spelen in dit geval een rol?
- 3- Zijn de hoeveelheden oplosmiddel (ether en water) willekeurig te kiezen? Zo nee, welke factoren of overwegingen spelen een rol bij deze keuzen?
- 4- De toevoegsnelheden van de reaktanten zijn niet willekeurig te kiezen. Probeer aan te geven met welke factoren en overwegingen je rekening moet houden bij het kiezen van een grootte-orde van de toevoegsnelheden
- 5- Bij de proeven FeSO_3 en $\text{Cr}(\text{Ac})_2$ hebben we maatregelen genomen om ongewenste reacties te voorkomen.
 - a) Kunnen er bij dit experiment ook ongewenste reacties optreden? Zo ja, welke?
 - b) Kunnen er maatregelen worden genomen om die reacties te voorkomen?

- 6- Doe een gemotiveerd voorstel voor:
- a) de hoeveelheden reaktanten en oplosmiddelen die je gaat gebruiken
 - b) de snelheid waarmee je de reaktanten gaat toevoegen
 - c) de wijze waarop je het reaktiemengsel (na de toevoeging van de ammoniumchloride-oplossing) wilt opwerken.
- N.B. alleen in die gevallen dat jullie voorstellen aanleiding kunnen geven tot onveilige situaties zal de assistent wijzigingen aanbrengen. In alle andere gevallen voeren jullie je eigen ontwerp uit!
- 7- Lever je schriftelijke antwoorden in bij de assistent en maak een afspraak voor een voorbespreking.

Bijlage D: Fysische eigenschappen van uitgangsstoffen, hulpstoffen en producten in versie 1 en 2 van 'hoeveelheden uitgangsstoffen'.

Eerste ronde (versie 1 en 2)

	kookpunt (°C)	smeltpunt (°C)	oplosbaarheid in:			
			w	a l	eth	ace
pentanol	137.3	-79	i	∞	∞	∞
azijnzuur	117.9	16.6	∞	∞	∞	∞
pentylacetaat	149.3	-70.8	δ	∞	∞	...
hexanol	158	-46.7	δ	s	∞	s
mierezuur	100.7	8.4	∞	∞	∞	∞
hexylformiaat	155.5	-62.7	i	∞	∞	...
zwavelzuur	338	10.4	∞	...	...	...

Tweede ronde (versie 1)

	oplosbaarheid in:		andere oplosmiddelen
	water		
	koud	heet	
CrCl ₃	i	sl s	i al, acet, MeOH, eth
[Cr(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	0.65 ¹⁶	...	i HCl
[Cr(NH ₃) ₆]Cl ₃	s	...	...
Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	s	s	...
Na	d to NaOH + H ₂		d al; i eth, bz
NaNH ₂	d	d	d hot al; 0.1 liq NH ₃

(versie 2)

	oplosbaarheid in:		andere oplosmiddelen
	water		
	koud	heet	
Fe	i	i	s a; i alk, al, eth
FeCl ₂	64.4 ¹⁰	105.7 ¹⁰⁰	100 al; s acet; i eth
Na ₂ SO ₃	12.54 ⁰	28.3 ⁸⁰	sl s al; i liq Cl ₂ , NH ₃
FeSO ₃ ·3H ₂ O	v sl s	...	s SO ₂ sol; i al
Cr	i	i	s dil H ₂ SO ₄ , HCl; i HNO ₃ , aq reg
CrCl ₂	v s	v s	i al, eth
NaAc	119 ⁰	170.15 ¹⁰⁰	sl s al
Cr(Ac) ₂	sl s	s	sl s al
NaCl	35.7 ⁰	39.12 ¹⁰⁰	sl s al, liq NH ₃ ; s glyc; i HCl

Derde ronde (versie 1 en 2)

	kookpunt (°C)	smeltpunt (°C)	oplosbaarheid in:			
			w	al	eth	ace
methyljodide	42.4	-66.5	δ	∞	∞	s
acetofenon	202.0 ⁷⁶⁰ 79 ¹⁰	20.5	i	s	s	s
ethaan	-88.6	-183.0	i	δ	...	δ
methaan	-164	-182.48	s	s	s	δ
broombenzeen	156 ⁷⁶⁰ 43 ¹⁸	-30.8	i	v	v	...
aceton	56.2	-95.4	∞	∞	∞	∞
bifenyyl	256 ⁷⁶⁰ 145.0 ²²	71.0	i	s	s	...
benzeen	80.1	5.5	δ	∞	∞	∞
2-fenyl-2-propanol	202.0 ⁷⁶⁰ 93 ¹³	35 - 37	i	s	s	...

Alle gegevens zijn overgenomen uit Handbook of chemistry and physics (1977/1978)

Summary

The research work reported in this thesis is performed at the laboratory course 'Maken II' at the Faculty of Chemistry of Utrecht University. This is a course involving inorganic and organic synthesis for advanced students.

Chapter 1 states that this research is inspired by and a continuation of previous research work by De Jager¹. De Jager has shown that the 'cookbook approach' which was followed at this course - i.e. students prepare materials following detailed and complete instructions - could not result in students acquiring a fundamental understanding of the rationale behind the given procedures. In order to achieve a better integration of theory and practice, he developed a *design-oriented* laboratory course for the first four weeks of 'Maken II'². In this course, called 'the four stages system', students work in pairs on designing tasks for two chemically comparable experiments (so-called twin experiments). In the first stage they only have to select suitable characterization methods; in the second stage they also have to design purification procedures. Finally, in the third and fourth stage their task is to design complete synthesis procedures; only the reactants to be used and the products to be prepared are prescribed.

De Jager tested his course once with a small group of students. He reports that to some extent they acquired a survey of possible reactions and tried to choose reaction conditions in order to suppress the formation of unwanted side-products. They selected reaction conditions on the basis of *qualitative* reasoning using descriptive chemistry. Although it was one of the more important objectives of his course, students did not learn to check whether choices made in one formation step could have unwanted effects in following formation or purification steps. In other words, they did not develop insight in, as De Jager called it, 'synthesis planning theory'. Their planning of the purification procedure was based on a survey of impurities to be removed. Students restricted themselves to the *selection* of purification techniques. They did not attempt to make decisions concerning the *design* of those techniques (e.g. amount of solvent to be used for extraction, apparatus to be used for distillation).

The initial goal of my own research was to develop criteria for the construction of a laboratory course following 'the four stages system'. My main objectives were that students learn to decide about reaction conditions on the basis of *quantitative* reasoning using physical chemistry (thermodynamics and kinetics) and synthesis planning theory, and to select as well as design purification techniques.

¹De Jager presents this work in a thesis "*Learning about Chemical Synthesis; a Blending of Practice and Theory*" (De Jager (1985)).

²'Maken II' takes 9 weeks in total.

In *chapter 2* an analysis of physico-chemical theory taught in lectures and its possible role in designing synthesis procedures is presented. This analysis shows that the applicability of physical chemistry in choosing the reaction conditions 'temperature' and 'amounts of reactants', aiming at an optimization of reactivity and selectivity, is limited. Thermodynamics can offer a basis for designing formation procedures involving gases and pure solids, and to a certain extent in designing procedures involving aqueous solutions. In organic synthesis, where reactions take place in non-aqueous solutions, thermodynamics cannot play a significant role. One of the main reasons is that thermodynamic data for non-aqueous mixtures are hardly available. To a certain extent thermodynamic stabilities of reactants and possible products can be estimated on the basis of structural features. However, absolute and relative amounts of products to be formed are not necessarily in accordance with the thermodynamic stabilities of these products; they are also determined by the relative rates of formation. To a certain degree, these rates can be estimated on the basis of reaction mechanisms. Whether students are capable of using this kind of reasoning in designing organic synthesis procedures is doubtful: they are hardly prepared for it in their lectures.

The design of purification techniques requires some knowledge of the abundances of materials that compose the mixture that has to be worked up, and moreover the availability of data to describe the physical properties of those mixtures (e.g. phase diagrams).

In a preliminary study, reported in *chapter 3*, I started my investigations into the course developed by De Jager. Observations were made of three pairs of students engaged in designing synthesis procedures, each for a different series of four twin experiments, and in discussing their designs with their teaching assistants. I also observed discussions between students and teaching assistants after practical work. Audiotape recordings were made and written out afterwards. The transcripts obtained constituted the main body of research material.

This study showed that students were hardly able to use thermodynamics for choosing reaction temperatures in inorganic experiments involving gases and pure solids aimed at the suppression of unwanted side reactions. Another problem was that in this type of experiments there are no means at 'Maken II' to identify the products actually formed. This means that, even if students could learn to choose reaction temperatures using thermodynamics, there would be no way to prove whether their choices are correct. In my opinion the possibility to verify (or falsify) the correctness of choices made by students is a very important prerequisite in a design-oriented laboratory course. Therefore, I started to question whether my initial goal - training students in quantitative reasoning - could be attained.

In organic synthesis there were also problems concerning the choice of reaction temperatures so as to suppress unwanted side reactions. This was not

really surprising because in lectures students are hardly trained in the kind of reasoning necessary for making those choices. Choosing amounts of reactants appeared to be less problematic.

In planning purification procedures students did not estimate the amounts of materials composing the mixtures that had to be worked up; they only determined the identities of those materials. It was shown that this can lead to the selection of improper purification techniques. The conclusion was drawn that students should first learn to estimate the composition of mixtures in a more quantitative way, and also to select proper purification techniques, before a task to design selected techniques could be meaningful.

As a result of this preliminary study it was decided that it would no longer be appropriate to aim for the development of a course following 'the four stages system'. Instead I would aim at developing a series of twin experiments in which students could learn to choose *initial amounts of reactants*. Such choices should be based on a developing *insight in synthesis planning theory* and in relationships between these amounts on the one hand and reactivity and selectivity on the other. Another objective was that students should learn to select purification techniques based on an estimate of amounts of materials composing mixtures to be worked up. This series would be programmed in the first weeks of 'Maken II'. At the end of chapter 3 criteria are given for the construction of this series.

One of the criteria was that students' learning should be based *on their own experiences* in experiments and on *subsequent discussions* between students and teaching assistants. Using this approach I found a framework for my research activities in the research programme 'empirische didactiek', elaborated by - among others - Ten Voorde¹ for the study of education in chemistry. A short description of this programme is presented in *chapter 4*. My main objective was to examine whether this programme could supply directives for the construction and realization of the afore mentioned series of twin experiments and for analyzing transcripts in order to determine whether the actual construction and realization promotes a development of insight.

A consequence of the viewpoint that students' learning should be based on their own experiences is that the content and sequence of twin experiments should allow a productive use of experiences gained in preparatory experiments for planning procedures in following experiments. In order to give students the opportunity to actually gain their own experiences teaching assistants should restrain themselves from replacing the procedures proposed by students by 'better' procedures. Also, in discussions after the realization of experiments they should invite students to give explanations in those cases in which their procedures proved unsuccessful, rather than giving their own explanations.

¹See for example Ten Voorde (1987), *Tijdschrift voor didactiek der β -wetenschappen*, 5, p.30-43.

In *chapter 5* I report a try-out of a first version of a new series of twin experiments called 'amounts of reactants'. In this try-out I was both researcher¹ and teaching assistant.

In the first preparatory twin experiment the purpose was that students should gain insight in synthesis planning theory and in relationships between 'reactivity' and 'initial amounts of reactants'. To that end I had selected experiments in which the formation reactions are equilibrium reactions; in both cases one of the reactants has almost the same physical properties as the product, which meant that it would be hardly possible to purify the product when this reactant would be present in the mixture to be worked up. Students were asked to choose initial amounts of reactants and suitable purification procedures. They had to analyse the composition of the mixtures to be worked up and of the purified products in order to check whether they had made correct decisions.

In the second preparatory twin experiment the purpose was to draw students' attention on the fact that in synthesis several products can be formed from a given set of reactants. To that end I had selected experiments having this characteristic. An analysis of the mixtures obtained should demonstrate the fact that several products actually had been formed. Unfortunately, it turned out that I had selected a characterization method that was not suitable for this purpose. As a consequence, I could only try to convince students that more than one product had been formed in a discussion after the realization of the experiments; they did not gain their own experience in this twin experiment.

In the third and last twin experiment I investigated to what extent students had developed insight in synthesis planning theory and in relationships between 'initial amounts of reactants' on the one hand and reactivity and selectivity on the other. I had selected twin experiments in which the choice of initial amounts determines to what degree side products are being formed and also to what degree the mixtures to be worked up contain non-removable reactants. The results were disappointing. Students did not reflect spontaneously on experiences gained in the preparatory experiments. As a result, they did not recognize the 'non-removability' of the reactant in question and had no attention for the possibility that side products could be formed. This led to improper choices of initial amounts of reactants. They also selected improper purification techniques.

Chapter 5 ends with the conclusion that the second twin experiment should be replaced by a twin experiment that could offer a basis for own experience. Moreover, I decided to include directives about factors² related to the choice of initial amounts of reactants in the preparatory experiments. The purpose of these directives was to draw students' attention to those factors. In the last twin

¹The research method was the same as the one applied in the preliminary study, described in chapter 3.

²Like reactivity, selectivity and removability.

experiment the students would be *explicitly asked to reflect* on previous experiences.

In *chapter 6* I report a try-out of a new version of 'amounts of reactants' that had been improved in the way described above. Again, I was both investigator and teaching assistant.

This time the actual results were much more in accordance with the objectives. In the last twin experiment, students - reflecting on their experiences in the first preparatory twin experiment - checked systematically which reactants could be separated from the product and which could not. They chose to use an excess of those reactants that could be separated in order to achieve that the reactants that could not would react completely. Reflecting on their experiences in the second twin experiment, they searched the literature for possible side reactions, and chose amounts of reactants aimed at the suppression of those side reactions.

The research project yields a recommendation on the construction of a laboratory course in which students can learn to make decisions concerning successively 'initial amounts of reactants', 'reaction temperature' and 'identity of reactants'. An outline of such a course is described in *chapter 7*.

In this chapter it is also stated that the implementation of design-oriented courses can be problematic given the present situation in which teaching assistants are Ph.D. students in chemistry with little or no experience in teaching in laboratory courses. This statement is based on my own experience that teaching in such courses, and especially in design-oriented courses, is very difficult. The main reason for this is that the results of the procedures designed by students are unpredictable. This makes it difficult to structure a discussion about those results. It is concluded that a prerequisite for implementation is that assistants are thoroughly prepared for this task by means of a combination of pre-service and in-service training. However, on the basis of my research work specific criteria concerning the content of such trainings could not yet be developed. This remains a subject for future research.

Dankwoord

Dit proefschrift had niet tot stand kunnen komen zonder de hulp die velen mij hebben geboden tijdens het schrijven ervan, maar ook tijdens het opzetten en het uitvoeren van het erin beschreven onderzoek.

Allereerst wil ik mijn promotor, Adri Verdonk, bedanken voor zijn niet aflatende inzet en betrokkenheid. Hoewel er in het begin van onze samenwerking nog wel eens sprake was van enige begripsverwarring, heb ik met name tijdens de besprekingen van de conceptteksten van het proefschrift veel geleerd van zijn oorspronkelijke opvattingen over onderwijs en didaktiek. Daarnaast ben ik hem gaan waarderen als een in- en meevoelend mens, voor wie het welzijn van zijn medewerkers een zeer hoge prioriteit heeft.

Peter van Roon en Olle van Sprang, respectievelijk medewerker en oud-medewerker van de vakgroep Chemiedidaktiek, dank ik voor de hulp die zij boden tijdens het ontwerpen van de tweede versie van het in dit proefschrift beschreven onderwijsvoorstel. Zonder deze hulp was ik er niet in geslaagd om de - naar mijn mening effectieve - wijzigingen in de eerste versie aan te brengen, zeker niet in de relatief korte tijd die daar voor beschikbaar was. Peter ben ik bovendien erkentelijk voor zijn waardevolle inbreng op zowel inhoudelijk als redactioneel gebied tijdens de reeds genoemde besprekingen van de conceptteksten.

Ik heb veel gehad aan de al dan niet georganiseerde gesprekken met mijn mede-promovendi Martin Goedhart en Jan van Driel. Als 'Jong Oranje' hebben wij samen onder andere gezocht naar bruikbare 'theoretische kaders' voor onze onderzoeken. Door de vriendschappelijke sfeer waarin de gesprekken verliepen was er daarnaast altijd ruimte om eventuele problemen met betrekking tot deze onderzoeken ter sprake te brengen.

Van de overige medewerkers van de vakgroep wil ik met name bedanken: Frits Pater en Riet Leewis, die altijd bereid waren om klussen uit te voeren (ook wanneer deze 'gisteren' klaar moesten zijn) en Wobbe de Vos, voor het in de 'Summary' opsporen van al te letterlijke vertaling uit het Nederlands.

Het onderzoek had überhaupt niet verricht kunnen worden zonder de medewerking die mij op 'Maken II' is geboden. Ten eerste wil ik de praktijkleider, Jos van Dillen, en zijn rechterhand, Jos Kock, er hartelijk voor bedanken dat zij immer bereid waren om studenten en assistenten 'uit te lenen' voor mijn onderzoek, ook wanneer dit experimenteel onderwijs betrof. Ook aan de studenten en assistenten zelf, die, ondanks de altijd aanwezige en enigszins bedreigende bandrekorder, vrijwillig aan mijn onderzoek hebben deelgenomen, ben ik veel dank verschuldigd.

Mijn vader ben ik erkentelijk voor het opsporen van de - hopelijk - laatste taal- en tikfouten in het manuscript.

Tenslotte wil ik alle personen bedanken die niet met name genoemd zijn, maar die toch op de één of ander wijze geholpen hebben bij het tot stand komen van het proefschrift.

Curriculum Vitae

Hans Elzenga werd geboren op 4 maart 1958 in Wageningen. Het diploma VWO behaalde hij in 1976 aan de Rijksscholengemeenschap aldaar. In datzelfde jaar begon hij met de studie scheikunde aan de Rijksuniversiteit te Utrecht. In 1980 behaalde hij het kandidaatsexamen S1.

Hierna wijdde hij zich aan een hoofdvak anorganische chemie en aan het behalen van een eerstegraads lesbevoegdheid scheikunde. In deze periode assisteerde hij bovendien tweemaal op het scheikundepraktikum voor eerstejaars biologiëstudenten. Na het afleggen van het doktoraalexamen in 1983 besloot hij een loopbaan in het onderwijs na te streven. Omdat hij een brede belangstelling koesterde voor natuurwetenschap in het algemeen behaalde hij in 1985 tevens een eerstegraads lesbevoegdheid natuurkunde.

Op 1 april van datzelfde jaar trad hij in dienst van de vakgroep Chemie-didaktiek, waar hij tot 1 april 1990 werkzaam was. In die periode werd het onderzoek verricht waarvan in dit proefschrift verslag wordt gedaan. Naast dit onderzoek vervulde hij een aantal malen de taak van anorganisch assistent op het praktikum 'Maken II' voor tweedejaars scheikundestudenten.

Vanaf 1 januari 1990 is hij werkzaam als wetenschappelijk medewerker voor onderzoek naar industriële afvalstromen aan het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne te Bilthoven.