

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 37 Burgemeester Wasstraat, Telefoon 1449

Redactie-Commissie: Dr. H. J. Prins, scheik. ing., Dr. A. van Rossem, scheik. ing., J. Rutten, scheik. ing., Dr. G. L. Voerman

D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O.Z. Voorburgwal 115, Telefoon 48695

Medewerkers: Prof. J. H. Aberson, F. Donker Duyvis, scheik. ing., Prof. Dr. G. Hondius Boldingh, Dr. H. C. Prinsen Geerligs, Dr. P. J. H. van Ginneken, Prof. W. C. de Graaff, ap., Dr. D. J. Hissink, Prof. Dr. L. van Itallie, ap., Dr. J. W. J. Jacobs, Prof. Dr. A. J. Kluyver, Dr. I. M. Kolthoff, ap., Dr. P. A. Meerburg, Dr. J. F. van Oss, Dr. L. Th. Reicher, Prof. Dr. W. Reinders, Prof. Dr. W. E. Ringer, Prof. Dr. B. Sjollema, ap., Dr. Th. Strengers, Dr. O. de Vries, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing., B. Wigersma, scheik. ing.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Sectie voor brandstofchemie. — Dr. F. J. Nellensteyn, scheik. ing., De constitutie van asphalt. — M. Deschiens, ing.-chim., Lettre de Paris. — Boekaankondigingen. — Personalialia, enz. — Ingekomen verhandelingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Ontvangen brochures, enz. — **Correspondentie**, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Aangenomen als lid:

M. Dekker, chem. doct., Amsterdam, Topaasstraat 2huis.

Candidaat-leden:

J. N. Blaauw, scheik. ing., Leeuwarden, Arendtuin 41, dir. der Gem. Lichtbedrijven;
voorgedragen door Ir. J. Rutten, 's-Gravenhage en Ir. B. Wigersma, Haarlem.

Dr. F. van Oostrom Meyjes, Hengelo (O.), Schoolstraat 4, dir. van de Gasfabriek;
voorgedragen door Ir. J. Rutten, 's-Gravenhage en Ir. B. Wigersma, Haarlem.

R. A. I. Snethlage, scheik. ing., Gendringen;
voorgedragen door Ir. K. F. Tromp, Utrecht en Ir. B. Wigersma, Haarlem.

Adresveranderingen:

Ph. A. Coppens, pharm. doct., Potterdam, v. Borselenstraat 9a.
N. J. Dekker, scheik. ing., Eerbeek, Pension „Boschoord”.
Dr. F. W. Hisschemöller, scheik. ing., Delft, Kloosterkade 25.
J. A. Insinger, Aerdenhout bij Haarlem, Gimli-huize (Tijdelijk adres).

H. L. Matthijsen, scheik. ing., Arnhem, Pension van Dommelen, Velperweg 89 (tijdelijk adres), scheik. bij de Eerste Ned. Kunstzijdefabr. Arnhem.

E. de Metz, pharm. doct., Utrecht, Oude Gracht 88bis.

* * *

Gevraagd de tegenwoordige adressen van de navolgende leden:

H. van Houten, laatste adres: Amsterdam, Marnixstraat 394huis.
Mej. G. C. Krayenhoff van de Leur, scheik. ing., laatste adres: Amsterdam, van Eeghenstraat 48boven.

D. Raven, mil. ap., 1e klasse, laatste adres: Soerabaya.

E. J. G. Schermerhorn, scheik. ing., laatste adres: Bandoeng.

* * *

Aan alle leden

der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Door het Bestuur is, in bijna 1500 exemplaren, een circulaire onder de industrieelen in Nederland verspreid, waarin deze worden opgewekt onze Vereeniging te steunen door toetreding als donateur. Enkelen gaven aan dezen oproep gehoor. Het Bestuur is echter door eigen ervaringen tot de overtuiging ge-

komen, dat zeer vele industrieelen wel inzien het onverbrekelijke verband tusschen wetenschap en industrie, dat ze ook wel bereid zijn tot het geven van steun, doch dat daartoe noodig is een mondelinge aansporing. Op deze wijze is het aan verschillende bestuursleden in den loop van het voorgaande jaar gelukt, een vrij groot aantal donateurs voor de Ned. Chemische Vereeniging te winnen.

Alle industrieelen kunnen echter niet uitsluitend door Bestuursleden worden bezocht. Daarom vraagt het Bestuur den steun van alle leden tot het candideeren van donateurs uit de industrie. Aangifte-formulieren voor donateurs worden door den Secretaris gaarne toegezonden.

* * *

De Secretaris verzoekt den leden tijdelijke adresveranderingen, welke alleen de verzending van de tijdschriften betreffen, uitsluitend op te geven aan den uitgever (D. B. Centen's Uitgevers Mij., O.Z. Voorburgwal 115, Amsterdam) onder duidelijke vermelding van het woord „tijdelijk”. Opgave aan den Secretaris brengt, wat de verzending der tijdschriften betreft, altijd eenige vertraging.

Ir. B. WIGERSMA, secretaris, Haarlem,
Eindhovenstraat 33, telef. 3338.

Sectie voor brandstofchemie.

Tot de sectie zijn als lid toegetreden:

Ir. J. W. Meuser Bourgognion, ingenieur a. d. Gasfabriek en de Waterleiding te Nijmegen.

Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, buitengew. hoogl. a. d. T. H. te Delft; ing.-afd.-chef a. d. Gem. Gasfabr. te 's-Gravenhage.

Dr. C. A. Lobry van Troostenburg de Bruyn, chem. techn. lab. te Amsterdam.

Ir. J. Buys, onderdirecteur d. Gem. Gasfabriek te Utrecht.

Dr. S. S. Cohen, Handelsproefstation te Rotterdam.

Ir. H. Hesselink, ingenieur b. d. N.V. Jan Zuurdeeg & Zoon te Leiden.

Dr. A. J. den Hollander, scheik. a. h. Gem. Gasbedrijf te Haarlem. Joh. Ketjen, dir. d. Mij. v. Zwavelzuurber. v. h. G. T. Ketjen & Co. te Amsterdam.

Dr. Ir. A. Korevaar, priv. doc. in de chem. techn. a. d. Univ. te Leiden, adviseerend ingenieur te 's-Gravenhage.

Ir. B. C. Roeters v. Lennep, ingenieur a. d. Gem. Gasfabriek en Waterleiding te Delft.

Ir. Th. P. L. Petit, bedrijfsleider der cokesfabriek v. d. Kon. Ned. Hoogovens te IJmuiden.

Ir. D. W. Sissingh, bedrijfsleider der Chem. Fabr. „Gembo” te Winschoten.

Ir. K. F. Tromp, scheikundige d. Gem. Gasfabriek te Utrecht. Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, hoogleeraar a. d. Tech. Hoogeschool te Delft.

Cl. G. DRIESSEN, Secretaris,
17 Warmonderweg - Oegstgeest.

665.451.0013
DE CONSTITUTIE VAN ASPHALT¹⁾

door
F. J. NELLENSTEYN.

Er is moeilijk een gebied te bedenken, waar de organische chemie zoo weinig succes te boeken had, als dat der bitumina in het algemeen en asphalt in het bijzonder. Dit blijkt duidelijk bij het beschouwen van het algemeen inzicht der meest bekende asphalt-onderzoekers en de door hen gegeven difinities.

Zoo is volgens Engler²⁾ asphalt een uit aardolie, hoofdzakelijk door polymerisatie, ontstaan product, dus bestaande uit koolwaterstoffen van hoog moleculair gewicht, tevens van laag waterstofgehalte. Zwavel en zuurstof spelen bij de vorming een nog niet opgehelderde rol.

Marcusson³⁾ verstaat onder asphalt een zwarte, taai vloeibare tot vaste massa, bestaande uit verzadigde, polycyclische koolwaterstoffen, die zwavel of zuurstof bevatten; deze beide elementen kunnen elkaar vervangen.

Abraham⁴⁾ geeft de volgende definitie:

Asphalt, een naam gegeven aan een soort bitumina, ook aan zekere pyrogene stoffen, gekenmerkt door een *donkere kleur* en een wisselende hardheid, bestaande uit koolwaterstoffen, wezenlijk vrij van geoxydeerde lichamen, betrekkelijk weinig of geen kristalliseerbare paraffine bevattend, soms vermengd met minerale stoffen; de niet-minerale bestanddeelen zijn *smeltbaar* en grootendeels oplosbaar in CS₂, terwijl het destillaat, gefractionneerd tusschen 300 en 350° C. een *hoog sulfonatieresidu* geeft (cursivering van Abraham).

We kunnen bij nadere beschouwing van deze inzichten hierin zelfs geen basis vinden om op voort te bouwen. Engler toch legt den nadruk op de polymerisatieverschijnselen, Marcusson op de zuurstof- en zwavelverbindingen, die weer voor Abraham slechts bijkomstige waarde hebben.

We doen daarom beter niet een bepaalde definitie als uitgangspunt te nemen; een scherpe definitie toch kan moeilijk uit de vage gegevens, die ons ten dienste staan, samengesteld worden en kan uiteraard slechts aan het slot als resultaat gegeven worden. Wel kunnen wij steeds uitmaken, of een stof asphalt bevat; we hebben hier dus een analoog geval als bij de eiwitten; toen er van de constitutie dezer lichamen nog niets bekend was, kende men wel verschillende reacties er op, die tot een klassificatie leidden.

Bij asphalt maken wij hiertoe gebruik van de volgende feiten:

- 1^o. dat alle asphaltsoorten behooren tot een bepaalde klasse van organische verbindingen, die van alle andere klassen duidelijk te onderscheiden is.

¹⁾ Bewerkt naar een lezing in den Delftschen Chemischen Kring. Uitvoeriger werd dit onderwerp door mij behandeld in een vorige publicatie: Bereiding en Constitutie van Asphalt, diss. Delft, 1923.

²⁾ Engler-Höfer, das Erdöl I, 1913, p. 671 e.v.

³⁾ Die natürlichen und künstlichen Asphalte (1921).

⁴⁾ Asphalt and Allied Substances, 1920, p. 23.

- 2^o. in deze klasse bestaan verschillende groepen, waarvan de asphaltgroep kenmerkende eigenschappen vertoont.

De klasse, waartoe asphalt behoort, is die der *bitumina*, d. z. stoffen, die in hoofdzaak uit koolstof en waterstof bestaan en bij destillatie onder normalen druk groote hoeveelheden koolwaterstoffen geven.

Van andere bitumina onderscheidt asphalt zich door de volgende eigenschappen:

- 1^o. *de kleur*; bij asphalt donkerbruin tot zwart, in benzolische oplossing ook bij groote verdunning donkerbruin en nooit geheel helder. Andere bitumina zijn kleurloos of lichtgeel met enkele uitzonderingen.
- 2^o. *de stolling*; bij asphalt treedt een plotselinge sterke verhooging van de viscositeit op, zonder uitkristallisatie; bij de andere bitumina of uitkristallisatie, of geleidelijke toeneming van de viscositeit.
- 3^o. *de destillatie*; asphalt blijft steeds in het residu achter; het destillaat heeft bij asphalt steeds geheel andere eigenschappen dan het residu; bij andere bitumina is dit niet het geval.
- 4^o. *oplosbaarheid*; asphalt onderscheidt zich van de meeste bitumina door het grootendeels onoplosbaar zijn in laagkokende benzine.

Deze eigenschappen stellen ons gemakkelijk in staat uit te maken, of een stof asphalt bevat. In de eerste plaats onderzoekt men of de stof bitimineuze bestanddeelen bevat, waartoe gewoonlijk verhitten in een reageerbuisje reeds voldoende is; bitumina geven hierbij een destillaat en vluchtige producten van karakteristieke reuk. De andere proeven over kleur, oplosbaarheid etc. kunnen dan verder uitsluisel geven.

De stoffen, die aan deze asphaltkenmerken voldoen, blijken geen bepaalde chemische samenstelling te bezitten, zoodat asphalt als een mengsel van verschillende stoffen te beschouwen is. Vanzelf rijst hierbij de vraag, of wij asphalt moeten beschouwen als een mengsel van gradueel verschillende asphaltstoffen op dezelfde wijze als bijv. aardolie uit verschillende koolwaterstoffen bestaat, of dat asphalt beschouwd moet worden als een mengsel van asphalt- en niet-asphaltstoffen.

Dit laatste is het geval, want door destillatie is asphalt te scheiden in een residu en een destillaat, dat geen enkel der asphaltkenmerken vertoont. De mogelijkheid, dat dit destillaat zich vormt door ontleding der asphaltstoffen verval, doordat dezelfde scheiding, hoewel iets minder scherp, ook bij 0° met behulp van laagkokende benzine uitgevoerd kan worden. In navolging van Boussignault⁵⁾ zullen wij deze eigenlijke asphaltstoffen *asphaltenen* noemen.

Schijnbaar vereenvoudigt de vraag naar de constitutie van asphalt zich hier tot een onderzoek dezer asphaltenen.

Hierbij stuiten wij echter op de voornaamste moeilijkheid van het asphaltprobleem, nl. het in zuiveren toestand afscheiden der eigenlijke asphaltstoffen, terwijl omzetting der asphaltenen in minder

⁵⁾ Ann. chim. phys. (II) 64, 141 (1837).

onhandelbare verbindingen door hun volkomen indifferent karakter belet wordt.

Deze directe weg voor de constitutie bepaling van asphalt is dus afgesloten. Er blijft echter een indirecte methode over: uit de vormingswijze bij destillatie en oxydatie van koolwaterstoffen.

Destillatie van koolwaterstoffen. Bij destillatie van bijna alle hoogere koolwaterstoffen ontstaat asphalt. Het ligt nu voor de hand, van de algemeenheid van dit verschijnsel gebruik te maken, om een richting te zoeken, waarin de asphaltvorming verloopt. Hierbij kunnen wij twee wegen inslaan. We kunnen een groot aantal koolwaterstoffen onderzoeken en uit de verkregen cijfers algemeene conclusies trekken of we kunnen een bepaald koolwaterstoffenmengsel uitkiezen, dat ons van de asphaltvorming een zoo eenvoudig mogelijk beeld geeft. Deze laatste weg is te verkiezen: het komt hierbij dus vooral op de keuze van de grondstof aan. Een grondstof, die zich bij uitstek voor dit onderzoek leent, vonden wij in een Borneo-asphaltoliedestillaat van de volgende chemische samenstelling:

S.G. /15°	0.9555
C	87.0 %
H	11.0 %
S	sporen
N	afwezig
O	2.0 %

Uit het hooge S.G. en het lage H-gehalte volgt, dat paraffine slechts in geringe hoeveelheid in dit koolwaterstoffenmengsel aanwezig kan zijn. Van belang is verder de afwezigheid van S en N.

Bij destillatie verandert de samenstelling van de olie op de volgende wijze:

Oorspr. olie	Na afdestillatie van 28.3 %	Na afdestillatie van 80 %
C 87.0 %	88.4 %	88.6 %
H 11.0 "	10.5 "	10.1 "
O 2.0 "	1.1 "	1.3 "
S —	—	—
N —	—	—

Ondanks de afwezigheid van zwavel vormt zich uit deze olie gemakkelijk asphalt. Hieruit volgt, dat *zwavel geen essentieel bestanddeel van asphalt is.*

Een tweede punt van belang is, dat het zuurstofgehalte geen regelmatigheid vertoont en in geen geval stijgt met het asphaltgehalte; dit feit is een steun voor de opvatting, dat zuurstofverbindingen voor de asphaltvorming van geen belang zijn; een opvatting, die wij naderhand bevestigd vinden.

Het voornaamste feit is echter *de daling van het waterstofgehalte.* De beteekenis hiervan schijnt na Berthelot geheel vergeten te zijn, althans wij lezen in Engler-Hofer's Erdöl⁶⁾:

„Daar de vluchtigheid der koolwaterstoffen met het waterstofgehalte stijgt, moeten de moeilijkst vluchtige koolwaterstoffen, in het bijzonder de laatste residus, het armst aan waterstof zijn”.

Plaatsen wij hiertegenover bijv. het feit, dat van alle olefinen en naphthenen het waterstofgehalte gelijk

is, bij groot verschil in vluchtigheid, dan springt de onjuistheid dezer opmerking duidelijk in het oog. In het algemeen daalt de vluchtigheid bij homologe reeksen, naarmate het aantal C-atomen stijgt. Gaan we nu het waterstofgehalte van deze homologe reeksen na, dan vinden wij:

1. de methaanreeks C_nH_{2n+2} ;

hoe grooter n is, hoe lager het waterstofgehalte, m.a.w. het waterstofgehalte daalt met het stijgen van n.

2. De naphthenen en olefinen C_nH_{2n} ;
alle hebben dezelfde samenstelling: C 85.7 %, H 14.3 %;

3. de reeksen C_nH_{2n-2} C_nH_{2n-4} enz;
hierbij stijgt het waterstofgehalte met het toenemen van n.

Voor hooge waarden van n nadert in het algemeen het waterstofgehalte van alle reeksen tot dat der reeks C_nH_{2n} . We hebben hier een koolwaterstoffenmengsel, waarvan het waterstofgehalte ver beneden dat der reeks C_nH_{2n} ligt; wanneer wij dus met een zuivere destillatie te doen hadden, zouden wij zeker mogen verwachten, dat de achtereenvolgens verkregen residus rijker aan waterstof zouden zijn dan de oorspronkelijke olie; het tegendeel is echter het geval.

Aan Berthelot is dit verschijnsel niet ontgaan; het werd door hem in verband gebracht met zijn bekende acetylentheorie⁷⁾. Deze theorie kon tegenover de kritiek van F. Haber⁸⁾ en de proeven van H. F. Coward en W. A. Bone⁹⁾ en M. Mayer en V. Altmayer¹⁰⁾ geen stand houden en moet dan ook als onjuist beschouwd worden.

Niettemin blijft er in de theorieën van Berthelot veel over, dat ongetwijfeld thans nog van waarde is en waarvan men den invloed ook in verschillende technische procédés terug vindt.

Vooreerst heeft Berthelot gewezen op de eigenaardige opbouw- en afbraakreacties, die inderdaad bij koolwaterstoffen plaats hebben en voor de verklaring van verschillende verschijnselen groote beteekenis hebben. De verklaring van het steeds waterstofarmer worden der residus, door Berthelot gegeven, moge in verband met de onjuistheid zijner acetylentheorie ook zeker niet goed zijn, principieel zit echter in zijn verklaring het juiste inzicht, dat aan dit verschijnsel ontleiding moet ten grondslag liggen. In het algemeen kan men zeggen, dat Berthelot den nadruk heeft gelegd op het labiele karakter der koolwaterstoffenstelsels. Dit komt uit in zijn veelvuldige proeven over het in elkaar overvoeren van koolwaterstoffen, in zijn opvatting over de rol van het acetyleen, dat hij beschouwt als de koolwaterstof, waaruit alle andere ontstaan (générateur fondamental des carbures pyrogénés), tevens als eindproduct van alle pyrogene reacties der koolwaterstoffen en in de wijze, waarop hij zich de vorming van sterk koolstof houdende koolwaterstoffen denkt.

Berthelot's theorieën raakten echter in discrediet en bij de na hem komende onderzoekers vinden wij het labiele karakter der koolwaterstoffen geheel

⁷⁾ M. Berthelot, Les carbures d'hydrogène.

⁸⁾ Ber. 29, 2691 (1896).

⁹⁾ J. Chem. Soc., 93, 1197 (1908).

¹⁰⁾ Ber. 40, 2134 (1907).

⁶⁾ deel I, p. 700 (1913).

op den achtergrond geplaatst. Men beschouwt de destillatie, ook van de hogere koolwaterstoffen, meer als een scheiding van chemische t. o. v. elkaar indifferente en betrekkelijk stabiele lichamen.

De ontdekking van naphthenen in Kaukasische ruwe olie, van aromaten in Borneo-olie, nadat reeds vroeger uit Pennsylvania-olie verschillende termen der methaanreeks waren geïsoleerd, was een steun voor deze opvatting. Men kwam tot een onderscheiding in verschillende olietypen, waarbij de destillatie eenvoudig bestond in een scheiding van de verschillende termen der reeksen. Het niet stabiel zijn der koolwaterstoffen werd opgevat als een nevenverschijnsel.

Twee opvattingen staan hier dus tegenover elkaar :

- 1^o. bij de destillatie van koolwaterstoffen moet het geheel beschouwd worden als een niet stabiel systeem, dat zich onder opbouw- en afbraak-reacties in een bepaalde richting beweegt.
- 2^o. de destillatie is te beschouwen als een scheiding van betrekkelijk stabiele koolwaterstoffen met ontleding als nevenverschijnsel.

Bij de eerste opvatting valt het accent op het chemisme, bij de tweede op de fysische zijde der destillatie.

De tweede opvatting kan niet gehandhaafd worden. Wanneer de destillatie van koolwaterstoffen in hoofdzaak een fysisch proces was, dan zou het steeds waterstofarmer worden van het residu onmogelijk als algemeen verschijnsel kunnen optreden; de ontleding, die dit bewerkt, kan geen nevenverschijnsel zijn. In dit geval zouden speciaal de waterstofrijke koolwaterstoffen minder stabiel moeten zijn en het tegendeel is eerder het geval.

We moeten dus de eerste, chemische opvatting, waarin men ongetwijfeld den invloed van Berthelot's theorieën herkent, als de juiste aannemen. Een mengsel van koolwaterstoffen is dus niet alleen een metastabiel stelsel, dit volgt zonder meer uit het feit, dat methaan beneden 1200° de eenige stabiele koolwaterstof is, doch bij destillatie gedraagt het zich ook als zoodanig, m. a. w. blijkens het steeds waterstofarmer worden van het residu, wordt de metastabiliteit niet door een geringe ontledings-snelheid gemaskeerd.

We vinden den invloed van beide opvattingen in de petroleumindustrie terug bij de verschillende destillatieprocedures. Volgens de fysische opvatting toch komt het vraagstuk van de destillatie der koolwaterstoffen neer op :

1. zoo scherp mogelijke scheiding der koolwaterstoffen ;

2. zooveel mogelijk vermijden der ontleding.

Volgens de chemische opvatting beperkt men de scherpe scheiding tot die koolwaterstoffen, waarbij door de geringe ontledingssnelheid de destillatie inderdaad een fysisch probleem is (benzine); men aanvaardt echter de ontleding, tracht haar niet te vermijden, doch in de gewenschte banen te leiden.

Bij de *vacuumdestillatie* is men uitgegaan van de redeneering, dat de bij de destillatie niet ontlede koolwaterstoffen de waardevolle bestanddeelen uitmaakten en de ontledingsproducten de ongewenschte bijmengselen. Door verlaging van de kooktemperatuur kon dus vermindering van de ontleding en daardoor verbetering van de producten verwacht

worden. Men heeft hier dus een duidelijk voorbeeld van de fysische opvatting. Het verwachte resultaat bleef echter uit.

Van de op de chemische opvatting berustende procedés noemen wij: *de drukdestillatie volgens Burton*¹¹⁾, *de hydreeing volgens Bergius en het Trumbleprocedé*¹²⁾. (Trumble geeft wel is waar aan, dat door een snelle afvoer der dampen ontleding zooveel mogelijk vermeden wordt, doch het is moeilijk in te zien, dat bij het brengen van het geheel op een temperatuur van 350—400° ontleding vermeden wordt). In het algemeen hebben deze chemische destillatieprocedures aan de verwachtingen beantwoord.

Uit deze voorbeelden zien wij, dat alleen de chemische opvatting van de destillatie tot nieuwe wegen in de petroleumindustrie gevoerd heeft en dat wij, om tot een inzicht in de destillatie der hogere koolwaterstoffen te komen, de eigenlijke scheiding van bepaalde, onveranderlijke lichamen op den achtergrond moeten plaatsen. *Het gaat hier in wezen om een chemisch, en wel een ontledingsvraagstuk.* Voor de constitutie van asphalt is dit van groot belang. Wanneer toch de destillatie van verschillende koolwaterstoffen bestond uit een steeds verwijderen der lagere termen der reeksen, dan zou de als residu achterblijvende asphalt niet anders kunnen bestaan dan uit zeer hoogmoleculaire koolwaterstoffen.

Waar deze destillatie echter in wezen neerkomt op een ontleding, *daar vervalt deze conclusie, die wij bij alle onderzoekers op het gebied van asphalt vinden* en die wij ten slotte ook terugvinden in de theorieën over de samenstelling van kool, die eveneens uit zeer hoogmoleculaire verbindingen samengesteld gedacht wordt.

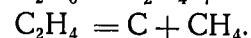
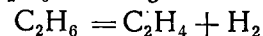
Ontleding toch voert juist, althans in eerste instantie, tot eenvoudiger verbindingen.

Waar asphalt een algemeen eindproduct der koolwaterstoffendestillatie is, kan een indirecte constitutie-bepaling plaats vinden door na te gaan in welke richting de ontleding der koolwaterstoffen verloopt, m. a. w. wij kunnen conclusies trekken over het eindproduct der ontleding van koolwaterstoffen, wanneer wij de wijze van afbraak kennen.

De ontleding van koolwaterstoffen.

Van de koolwaterstoffen, waaruit asphalt ontstaat, kennen wij in het algemeen niet de bestanddeelen; we weten alleen, dat zij C-H en alle soorten C-C-bindingen bevatten. Bij de asphaltvorming moet dus verbreking van één of meer dezer bindingen plaats hebben. De vraag is thans: welke bindingen worden bij deze ontleding verbroken? In het algemeen neigen onderzoekers er toe, primair een verbreken van de C-H-binding aan te nemen.

Bij Berthelot bijv. vinden wij voor de vorming van CH₄ uit C₂H₆ de volgende formules:



Ook zijn andere formules zijn in overeenstemming met een primaire waterstofafplitsing¹³⁾.

¹¹⁾ J. Ind. Eng. Chem. 14, 162 (1922). H. I. Waterman, Het destilleeren van aardolie, 1921, blz. 33.

¹²⁾ Ned. Octrooi, 2512 klasse 23b, groep I, 26 Mei 1918.

¹³⁾ M. Berthelot, Les carbures d'hydrogène 1901, hoofdstuk 2 en 3.

Volgens Haber ¹⁴⁾ verschuift zich bij de ontleding van hexaan een waterstofatoom, terwijl de binding tusschen de koolstofatomen verbroken wordt. Blijkbaar stelt Haber de verbreking der koolstofketen afhankelijk van een verschuiving der H-atomen, doch dit komt tenslotte neer op een primair verbreken der C-H-binding, zonder welke een verschuiving der H-atomen niet mogelijk is.

Een scherpe formuleering van deze opvatting vinden wij ook bij Bone ¹⁵⁾.

In het algemeen kent men aan de C-C-binding een buitengewone stabiliteit toe ¹⁶⁾; eerst wanneer de andere bindingen door verwarming of chemische reagentia aangetast zijn, komen de C-C-bindingen aan de beurt.

Voor de beoordeeling van de juistheid dezer opvatting vinden wij een aanwijzing in de vergelijking van de energetische waarden van de C-C- en C-H-bindingen en verder in de bestudeering der ontledingsreacties van eenvoudige koolwaterstoffen. Verder kan in de wijze van afbraak der hoogere koolwaterstoffen licht gebracht worden door enkele andere reacties, n.l.: de vorming van acetyleen uit C en H, de oxydatie der paraffine en de oxydatie der asphaltoliën tot asphalt.

De energetische waarde der C-H- en C-C-bindingen.

Deze zijn niet nauwkeurig bekend, daar een directe bepalingmethode ontbreekt. De meest waarschijnlijke waarden zijn gegeven door J. P. Wibaut ¹⁷⁾, die sterk afwijkende cijfers geeft van de vroeger door Thomsen ¹⁸⁾ gegeven waarden. Wibaut geeft de volgende cijfers:

C-H-binding	80 cal.
C-C-binding (enkelv.) . . .	70 "
C = C " (dubbel) . . .	120 "
C ≡ C " (drievoudig) . . .	160 "

De verschillen tusschen deze waarden zijn niet van dien aard, dat hieruit a priori tot een bepaalde preferentie in de splitsingswijze van koolwaterstoffen besloten zou kunnen worden. Vooral bij de paraffinen zijn alle bindingen ongeveer gelijkwaardig.

De pyrogene ontleding van eenvoudige koolwaterstoffen.

Op dit gebied hebben wij de reeds genoemde onderzoeken van Haber, Coward en Bone. Verder van Vivian B. Lewis ¹⁹⁾, T. E. Thorpe en J. Young ²⁰⁾, H. E. Armstrong en A. K. Miller ²¹⁾.

Van belang zijn vooral de systematische onderzoeken van Bone, omdat zij geleid hebben tot een nieuwe hypothese over de ontleding van koolwaterstoffen, die, gewijzigd, ook een inzicht geeft in de oxydatie van koolwaterstoffen.

De onderzoeken van Bone ²²⁾ betreffen in hoofdzaak twee vragen:

- 1°. welke koolwaterstoffen beneden 1200° stabiel zijn.
- 2°. op welke wijze de ontleding van verschillende koolwaterstoffen plaats heeft.

De eerste vraag kan ongetwijfeld met voldoende zekerheid beantwoord worden.

Methaan is beneden 1200° de eenige stabiele koolwaterstof, in zooverre, dat er zich een evenwicht instelt tusschen CH₄, C en H, terwijl alle andere koolwaterstoffen bij voldoende ontledingsnelheid in C en CH₄ overgaan.

Voor de beantwoording van de tweede vraag zijn verschillende punten van belang. Vooreerst constateerde Bone, dat zich bij de ontleding van methaan bij 985° behalve waterstof, ook geringe hoeveelheden acetyleen en andere koolwaterstoffen vormden.

Deze tijdelijke vorming van acetyleen geeft een duidelijk voorbeeld van Berthelot's opbouw- en afbraakreacties. Het één-C-atomige methaan valt uiteen, doch vormt tegelijkertijd het twee-C-atomige acetyleen.

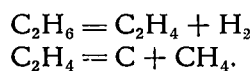
Bij de ontleding van twee-C-atomige koolwaterstoffen ontstaan een groot aantal producten. Berthelot trachtte dit te verklaren, door een trapsgewijze ontleding aan te nemen. De in de verschillende stadia der ontleding ontstane koolwaterstoffen werkten weer op elkaar in, zoodat een groot aantal producten, ook uit eenvoudige koolwaterstoffen, konden ontstaan.

Bone stelt daartegenover de nieuwe hypothese, dat niet de koolwaterstoffen zelf als tusschenproduct optreden, doch groepen: CH₂, : CH, die „a fugitive, but really independent existence hebben.

Het optreden van C₂H₂ bij de methaanontleding spreekt m. i. reeds voor Bone's hypothese. Het ligt toch voor de hand aan te nemen, dat acetyleen hierbij gevormd wordt door de vereeniging van twee CH-groepen. Dit sluit dan echter in zich, dat methaan niet direct uiteenvalt in C en 2 H₂, doch dat daarbij de groepen CH₃, CH₂ en CH een tijdelijk bestaan hebben. Bedenken wij verder, dat bij de ontleding van methaan er een evenwicht ontstaat tusschen C, H en CH₄, dan is men geneigd aan deze groepen niet alleen een tijdelijke bestaanbaarheid, doch eerder een rol in dit evenwicht toe te kennen.

Bone stelt zijn hypothese op, vooral naar aanleiding van de ontledingsverschijnselen bij aethaan en aethyleen. Het gaat hierbij hoofdzakelijk om de vraag: gaat de ontleding van aethaan via aethyleen of niet? M.a.w. hebben wij primair een waterstofafsplitsing of niet?

Daar aethyleen bij ontleding overgaat, afhankelijk van de temperatuur, in koolstof en methaan of in acetyleen, waterstof en teerachtige producten, zouden wij dus, indien de ontleding van aethaan via aethyleen ging, hoofdzakelijk de volgende reacties kunnen verwachten:



Hierbij zouden wij nog als een belangrijke nevenreactie acetyleenvorming kunnen verwachten.

Het is duidelijk, dat de verhouding van methaan tot waterstof bij deze reacties niet grooter kan worden dan 1. Dit is nu volgens de metingen van Bone wel het geval (54.5 : 40.9 na zes uur). Ook

¹⁴⁾ Ber. 29, 2694 (1896).

¹⁵⁾ Coal and its Scientific Uses 1919, p. 143.

¹⁶⁾ Zie ook Holleman, Organische Chemie 1919, p. 51.

¹⁷⁾ Rec. trav. chim. 41, 441 (1922).

¹⁸⁾ Thermochemische Untersuchungen IV (1886).

¹⁹⁾ Proc. Roy. Soc. (London) 55, 91 (1894); 57, 450 (1895); J. Chem. Soc. 61, 322 (1892); 69, 226 (1896).

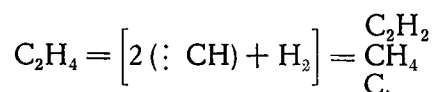
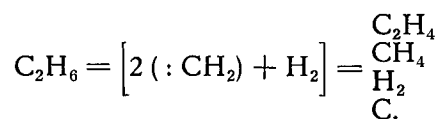
²⁰⁾ Proc. Roy. Soc. (London) 21, 184 (1873).

²¹⁾ J. Chem. Soc. 49, 74 (1886).

²²⁾ W. A. Bone, Coal and its Scientific Uses, 1919, p. 1292. H. T. Coward, and W. A. Bone, J. Chem. Soc. 93, 1197 (1908).

de acetyleenvorming trad niet in belangrijke mate op. De aethaanontleding gaat dus niet via aethyleen; Bone zoekt nu de verklaring in een andere richting en wel neemt hij, zooals wij gezien hebben, het ontstaan van groepen CH_2 en CH aan.

Bij Bone vinden wij de volgende ontledingsformules voor aethaan en aethyleen:



Door deze zeer labiele tusschenproducten te veronderstellen, wordt verklaard, dat de aard der ontledingsproducten in de eerste plaats bepaald wordt door voorwaarden van stabiliteit; vandaar de voorkeur voor de methaanvorming bij al deze ontledingsreacties.

Toch blijft er een bezwaar tegen deze formules. Vergelijken wij ze nl. met Bone's uitspraak: „that the primary effect of heat is an elimination of hydrogen, together with a simultaneous loosening or dissolution of the carbon atoms”, dan moeten wij ons blijkbaar Bone's gedachtengang zoo voorstellen, dat bij het verbreken der C—H-bindingen de C—C-bindingen losser worden.

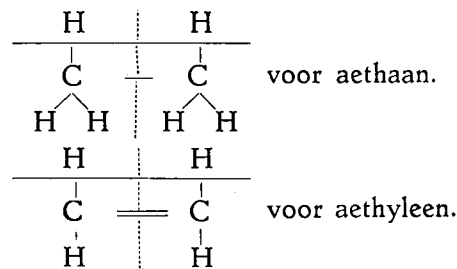
Duidelijk komt in deze woorden van Bone de oude opvatting over de stabiliteit der C—C-binding te voorschijn, vooral, waar hij van een verbreken der C—H-binding spreekt en bij de C—C-binding slechts van losser worden. Dit is ongetwijfeld het zwakke punt in Bone's hypothese, want nemen wij aan, dat er primair verbreken der C—H-binding en losser worden der C—C-binding plaats had, dan zou het eerste ontledingsproduct van aethaan C_2H_5 of C_2H_4 moeten zijn.

C_2H_4 kan, zooals wij gezien hebben, het eerste tusschenproduct niet zijn, hetgeen trouwens door Bone als uitgangspunt voor zijn hypothese genomen is. C_2H_5 echter evenmin, daar dan in het eerste stadium der ontleding vooral butaan en waterstof gevormd moesten worden, en hiervoor zijn geen aanwijzingen.

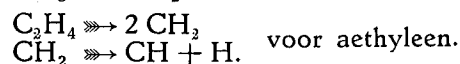
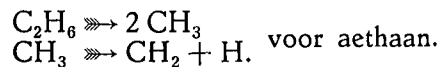
Het is wel merkwaardig, dat Bone hier niet volkomen breekt met de opvatting van de stabiliteit der C—C-binding, doch het ontstaan van CH_2 - en CH -groepen afhankelijk blijft stellen van een primair verbreken der CH-binding.

Wij hebben gezien, dat hier energetisch geen reden voor is; andere bekende redenen zijn er ook niet, terwijl de feiten juist duidelijk een andere richting van ontleding aangeven.

Wanneer wij Bone's formules voor de ontleding van aethaan en aethyleen eenigszins wijzigen en primair een verbreking der C—C-binding aannemen, waarbij eerst de gevormde één-C-atomige resten waterstof afsplitsen, komen wij tot een geheel ongedwongen verklaring dezer verschijnselen. Tevens wordt dan ook het verband verduidelijkt tusschen de stabiliteit van methaan en het labiel karakter der andere koolwaterstoffen. Coward en Bone geven de volgende ontledingsformules:



In verband met de voorgaande opmerkingen moeten wij dus aannemen:



De samenstelling der ontledingsproducten wordt voor aethaan bepaald door de groepen CH_3 , CH_2 en H en geeft als voornaamste reactieproductie:

CH_4 , C_2H_4 en H_2 , met als bijproduct vereeniging van CH-groepen tot acetyleen door de ontleding van CH_2 in CH en H.

Voor aethyleen krijgen wij als primaire producten CH_2 , CH en H, wat hoofdzakelijk tot acetyleen en methaan voert, daar voor de vorming van het stabiele methaan het grootste deel der waterstof verbuikt zal worden.

In twee punten wijken wij hier dus van Bone's hypothese af, nl.:

- 1^o. gebroken wordt met de opvatting van Bone en andere onderzoekers, dat de pyrogene ontleding van koolwaterstoffen in het algemeen begint met een verbreken der CH-binding;
- 2^o. aan de door Bone ingevoerde koolwaterstofresten wordt niet alleen een tijdelijk bestaan toegekend.

Dit laatste punt vooral blijkt nog nader uit: de vorming van acetyleen bij zeer hoge temperaturen uit koolstof en waterstof.

We doelen hier op de bekende proef van Berthelot: de acetyleenvorming, wanneer men waterstof leidt door een electrischen lichtboog tusschen twee koolspitsen. Men kan moeilijk aannemen, dat bij een zoo hoge temperatuur een drievoudige C—C-binding zou ontstaan.

Voor de hand ligt de aanname van het ontstaan van C—H-groepen²³⁾, die bij deze hoge temperaturen stabiel zijn, doch bij afkoeling tot acetyleen polymeriseeren. Dit is dus een steun voor de veronderstelling, dat acetyleen in het algemeen ontstaat uit de vereeniging van 2 CH-groepen, waarbij dan de reactie $2 \text{CH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ bij lage temperaturen wel is waar ver naar de C_2H_2 kant verschoven is, doch waarbij deze CH-groepen, dus ook bij lage temperaturen, als zoodanig bestaanbaar moeten zijn.

Deze feiten zijn voor ons een duidelijke aanwijzing, dat, waar wij de asphaltvorming hebben leeren kennen als een ontledingsverschijnsel, wij den aard dezer ontleding moeten zoeken in een primair verbreken der koolstofketens. Hierbij ontstaan koolwaterstofresten, die als zoodanig bestaanbaar zijn en die uitteraard, in tegenstelling met de koolwaterstoffen zelf, zeer reactief moeten zijn. Bij oxydaties

²³⁾ Zie ook J. Böeseken, Koolwaterstoffen I, (1915) p. 16.

zullen dus de gevormde producten in de eerste plaats uit deze koolwaterstofresten ontstaan zijn, althans, wanneer aan de oxydatie een ontleding voorafgaat. De oxydatie der hoogere paraffinen biedt ons de gelegenheid deze verschijnselen nader te bestudeeren.

De oxydatie van paraffinen.

De voornaamste onderzoekingen op dit gebied zijn die van Kelber²⁴⁾ en Grün²⁵⁾. Als het meest belangrijke uit deze onderzoekingen, die ik grootendeels door eigen onderzoek bevestigd vond, is te noemen:

- 1^o. Een mengsel van hoogere paraffinekoolwaterstoffen gaat bij oxydatie met elementaire zuurstof in hoofdzaak over in een mengsel van vetzuren met gemiddeld het halve aantal C-atomen.
- 2^o. de reactie heeft plaats over een groot temperatuurtraject; de gunstigste temperatuur ligt bij $\pm 150-160^{\circ}$.
- 3^o. Oxydatie met lucht, of met een gasmengsel, dat zeer weinig zuurstof (tot 1%) bevat, geeft een zelfde beeld als de oxydatie met elementaire zuurstof; alleen moet de temperatuur hoger opgevoerd worden.
- 4^o. Grün neemt aan, dat als tusschenproducten moloxyden gevormd worden.

De zuurstof grijpt blijkbaar niet de eindstandige C-atomen aan; immers de ketens der oxydatieproducten zijn veel kleiner dan die van het uitgangsmateriaal, terwijl een zoo ver gaande afbraak niet te verwachten is, aangezien de bij een oxydatie der eindstandige C-atomen als tusschenproducten te verwachten alcoholen, aldehyden en vetzuren geen van allen zoo weinig stabiel zijn, dat een gereede afbraak tot lagere vetzuren zou kunnen volgen.

De ketens worden dus in hoofdzaak ongeveer in het midden aangegrepen. Het verloop der reactie is echter van dien aard, dat men moeilijk een directe aantasting in het midden der keten kan aannemen. Het resultaat der reactie is ten slotte een oxydatie en een verbreking der ketens. Welke van beide reacties heeft er nu eerst plaats?

Dat de oxydatie hier secundair optreedt, is om verschillende redenen zeer waarschijnlijk. Vooreerst is er geen enkele reden, om aan te nemen, dat speciaal de middenstandige H-atomen gemakkelijk te oxydeeren zouden zijn. Wanneer de oxydatie primair plaats vond, zou eerder te verwachten zijn of een oxydatie over de geheele linie, of een oxydatie van de eindstandige H-atomen. Geen van beide is het geval. Wanneer men zuurstofhoudende gasmengsels in paraffine leidt, vindt deze zuurstof een groote overmaat waterstof ter oxydatie beschikbaar. Had de oxydatie primair plaats, dan zouden belangrijke verschillen in den aard der oxydatieproducten te verwachten zijn bij veranderingen in de zuurstofconcentratie, wat echter niet het geval is. Al deze redenen nopen ons er toe aan te nemen, dat de oxydatie plaats vindt na de verbreking der ketens; door deze veronderstelling zijn de genoemde verschijnselen zeer goed te verklaren: De zuurstof kan eerst dan

ingrijpen, wanneer de ketens verbroken zijn; de oxydatie komt dan vlot tot stand. Zijn de alkylgroepen geoxydeerd, dan moeten er eerst weer nieuwe gevormd worden. De reactie is dus niet in de eerste plaats afhankelijk van de zuurstofconcentratie, doch van de snelheid, waarmede de koolwaterstoffen gesplitst worden.

Verder moet de vraag nog beantwoord worden, of wij de paraffinen bij gewone temperatuur als ongesplitst kunnen beschouwen en bij een bepaalde temperatuur een in één richting verlopende splitsing moeten aannemen, of dat wij een bepaald evenwicht tusschen de koolwaterstoffen zelf en de alkylgroepen als den normalen toestand moeten beschouwen. Dit laatste is zeker het meest waarschijnlijk.

We vinden toch, dat de reactie plaats heeft over een groot temperatuurgebied. Diende de zuurstof slechts om de eenzijdig verlopende ontleding in te leiden, dan zou deze ontleding verder voortgang moeten vinden bij het stopzetten van den zuurstofinvoer, vooral bij verhooging van de temperatuur, doch dit gebeurt niet. De zuurstof verbreekt dus blijkbaar een bepaald evenwicht door verwijdering van een der componenten, waardoor een hernieuwde splitsing plaats vindt.

Door deze beschouwingen zien wij dus een duidelijk verband tusschen de pyrogene ontleding van koolwaterstoffen en de oxydatie der paraffinen. Bij beide wordt de aard der reactieproducten niet bepaald door de koolwaterstoffen zelf, doch door zeer reactieve koolwaterstofresten, splitsingsproducten, die met die koolwaterstoffen in evenwicht zijn en als zoodanig een onafhankelijk bestaan hebben. Dit inzicht kunnen wij toepassen bij de oxydatie van asphaltoliën tot asphalt.

Oxydatie van asphaltolie.

Bij de oxydatie van paraffine vinden wij de zuurstof terug in residu, destillaat en gasvormige oxydatieproducten. Geheel anders is dit bij asphaltolie. Hier zijn na de oxydatie residu en destillaat practisch zuurstofvrij. Wel zijn in sommige asphaltsoorten tamelijk groote hoeveelheden zuurstof gevonden en heeft Marcusson hierop zijn hypothese van het aanwezig zijn van zuurstof of zwavel in „brug”binding opgesteld, doch het is in verband met het verloop van de oxydatie van paraffine niet te verwonderen, dat verschillende asphaltsoorten zuurstof bevatten. Terecht heeft Engler opgemerkt, dat de zuurstof blijkbaar geen essentieel bestanddeel van asphalt vormt; hij denkt zich de rol van de zuurstof bij de asphaltvorming als inleider van polymerisatieverschijnselen. Abraham ziet in de zuurstof evenmin een asphaltbestanddeel; in de oxydatie van asphaltolie ziet hij een zuivere dehydrogenatie.

Bij onze onderzoekingen vonden wij bevestigd, dat de zuurstof niet of althans slechts in zeer geringe mate in de residu achterblijft. Marcusson's inzichten over de asphaltvorming zijn dan ook beslist onjuist. Tevens bleek echter, dat de rol van de zuurstof ook geheel anders was, als door Engler of Abraham voorondersteld werd. Een inzicht in de reacties, die plaats hebben bij de oxydatie van asphaltolie tot asphalt krijgt men, wanneer men de gasvormige oxydatieproducten analyseert, vooral, wanneer men de oxydatie bij lage temperatuur uitvoert ($200-275^{\circ}$).

²⁴⁾ Ber. 53 (1), 66 (1920); 53 (2), 1567 (1920).

²⁵⁾ Ber. 53 (1), 987 (1920).

Bij deze temperaturen vinden wij als eenige oxydatieproducten, met uitzondering van uiterst geringe hoeveelheden mierenzuur en azijnzuur, H_2O , CO en CO_2 .

Ook bij lage temperatuur treedt dus inderdaad een chemische reactie op, waaruit volgt, dat de zuurstof niet, of althans niet uitsluitend de rol vervult van inleider eener polymerisatie.

Een zuivere dehydrogenatie heeft er echter evenmin plaats, daar wij dan alleen H_2O als oxydatieproduct zouden moeten vinden.

Een verklaring van de reactie kunnen wij geven, door haar te beschouwen in verband met de oxydatie van paraffine.

Terwijl wij bij de vaste paraffinen uit de samenstelling der oxydatieproducten geconcludeerd hebben, dat er bij deze lichamen een splitsing moest bestaan in ongeveer gelijke deelen, komen wij bij de asphaltoliën, op grond van het feit, dat wij hier uitsluitend H_2O en één-C-atomige gassen als zuurstofhoudende producten vinden, tot het aannemen van een splitsing der hoogmoleculaire asphaltoliën in twee zeer verschillende stukken, n.l. een meer C-atomige rest en een één-C-atomige, waarvan speciaal de één-C-atomige rest geoxydeerd wordt. De andere rest moet dan door omlegging, of op andere, nog onbekende wijze in een bestaانبare koolwaterstof overgaan.

Ook andere overwegingen leiden tot de veronderstelling, dat wij hier niet met een directe oxydatie van organische verbindingen te doen hebben. De oxydatie van alcoholen, aldehyden, lichamen met een dubbele binding etc., verloopt in het algemeen zoo, dat de koolstofketen alleen bij zeer heftige inwerking verbroken wordt. Wordt de keten verbroken, dan ontstaan steeds sterk zuurstofhoudende producten, ook wanneer aan de aangetaste plaatsen nog geen zuurstof aanwezig was.

Bij de oxydatie van asphaltolie vinden wij eenzijdig teekenen eener diep ingrijpende reactie, want wij vinden steeds CO_2 onder de oxydatieproducten. Daartegenover staat, dat de reactie, die reeds bij 200° merkbaar verloopt, bij 325° nog evenmin heftig is, wat een geheel ander beeld geeft dan bij andere diep ingrijpende reacties. Dat er geen zuurstofhoudende verbindingen, behalve H_2O , CO en CO_2 ontstaan, is bij een directe oxydatie van hoogmoleculaire koolwaterstoffen geheel onverklaarbaar.

Deze feiten wijzen onmiskenbaar op een geheel ander verloop der reactie dan dat eener directe oxydatie. De tegenstrijdigheden worden geheel verklaard door de in analogie met de te voren behandelde reacties aangenomen primaire splitsing en secundaire oxydatie van het één-C-atomige splitsingsproduct.

De asphaltvorming komt dus neer op:

- 1^o. oxydatie van één-C-atomige resten;
- 2^o. hergroepeering van meer-C-atomige resten.

Bij de beantwoording van de vraag, welke van deze reacties de asphaltvorming bepalen, zou de eerste reactie uitgeschakeld kunnen worden, wanneer wij kunnen bewijzen, dat de oxydatie uitsluitend leidt tot gasvormige producten. Dit is het geval, wanneer de één-C-atomige resten volledig geoxydeerd werden, wat wij uit de atomaire verhouding, waarin C en H bij de oxydatie van asphaltolie in de gasvormige oxydatieproductie ontwijken, kunnen leeren.

We vonden voor deze verhouding bij verschillende oxydaties cijfers, liggende tusschen 1:4 en 1:10. Bij volledige verbranding zou deze verhouding veel lager moeten zijn. Deze sterk aan den kant van de waterstof liggende verhouding, gevoegd bij het optreden van CO in de verbrandingsgassen, bewijzen, dat er een onvolledige verbranding der één-C-atomige resten plaats heeft.

De onvolledige verbranding van deze één-C-atomige resten, zooals die bij de oxydatie van asphaltolie optreedt, is volkomen vergelijkbaar met de onvolledige verbranding van gassen als aethyleen, acetyleen etc.; ook hierbij moeten wij primair een splitsing in één-C-atomige groepen aannemen. Bij deze onvolledige oxydaties heeft er in het algemeen koolstofafscheiding plaats, naast vorming van andere uitwijkingsproducten. Deze andere uitwijkingsproducten vinden wij ook bij de oxydatie van asphaltolie bij $300-325^\circ$ in de ontwijkende gasvormige koolwaterstoffen, doch hiernaast moet er ook koolstofafscheiding plaats hebben.

In tegenstelling met andere onderzoekers²⁶⁾ komen wij tot de conclusie, dat asphalt elementaire koolstof bevat in kolloïdalen vorm en dat juist deze kolloïdale koolstof het essentieele bestanddeel van asphalt vormt.

Deze hypothese werd geverifieerd door een nader onderzoek der eigenlijke asphaltstoffen of asphaltenen.

Onderzoek der asphaltenen.

De verificatie dezer hypothese bestaat in de eerste plaats uit een onderzoek, of we bij de asphaltstoffen met kolloïden te doen hebben.

Alle methoden, die kunnen dienen ter aanduiding van den kolloïdalen toestand, geven bij asphalt een positief resultaat. Van de optische methoden noemen wij: het *Tyndall-effect*, dat bij asphaltenen vooral in oplossingen van 1:30000 zeer sterk is; verder het *ultramicroscopisch onderzoek*, waarbij, vooral bij de fijndisperse soorten, de Brownsche beweging duidelijk waarneembaar is. Ook het zelfs in zeer verdunden toestand nog troebel zijn der benzolische asphaltoplossingen wijst op kolloïdaliteit.

Bij dialyse en ultrafiltratie blijken de asphaltenen niet door verschillende membranen te diffundeeren.

Het lijdt dan ook geen twijfel, of wij hebben bij de verschillende asphaltsoorten met kolloïden te doen. Uitgemaakt dient dan nog te worden, of deze kolloïdaliteit veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van elementaire koolstof, of door de aanwezigheid van zeer groote moleculen. Deze laatste mogelijkheid zou vooral gesteund worden door het vinden van asphaltsoorten met duidelijke verschillen in chemische of althans in physische eigenschappen.

Nu heeft men van verschillende asphaltenen wel sterke variaties in de chemische samenstelling, doch geen verschillen in chemische eigenschappen kunnen ontdekken. Zij zijn alle gekenmerkt door een uiterst indifferent karakter, dat door de aanwezigheid van andere elementen als koolstof en waterstof niet beïnvloed wordt. Wel heeft men verschillen in physische eigenschappen kunnen constateeren en met name in de oplosbaarheid.

Voor de opvatting, dat kolloïdale koolstof het essentieel bestanddeel van asphalt vormt, pleit de

²⁶⁾ Engler, das Erdöl I (1913), p. 685.

kleur der asfaltoplossingen; koolwaterstoffen toch zijn in het algemeen zeer weinig gekleurd. Van kolloïdale oplossingen der koolwaterstoffen, ook van sterk gepolymeriseerde, mag men dit in het algemeen ook verwachten (bijv. bij Hevearubber). De asfaltoplossingen zijn echter juist sterk gekleurd, wat dus een duidelijke aanwijzing vormt op de aanwezigheid van elementaire koolstof.

Ook de bovengenoemde oplosbaarheidsverschillen blijken bij nadere bestudeering niet aan chemische verschillen toe te schrijven te zijn, zooals door de andere asfaltonderzoekers aangenomen wordt.

Het betreft hier de door Cl. Richardson ontdekte carbenen²⁷⁾, lichamen die alle eigenschappen der asphaltenen hebben, met uitzondering van de oplosbaarheid in tetrachloorkoolstof.

Bekend was reeds, dat bij het onvoorzichtig leiden eener asfaltdestillatie zich zoogenaamde „vrije koolstof” afscheidde, een stof, die nog wel waterstof bevat, doch zich van de asphaltenen door de onoplosbaarheid in alle oplosmiddelen onderscheidt.

Het lag nu voor de hand deze „vrije koolstof” als een omzettingproduct der asphaltenen te beschouwen, waarbij in sommige gevallen de carbenen als tusschenproduct optraden.

Bij een nader onderzoek der oplosbaarheidsverschijnselen bij asphaltenen, carbenen en „vrije koolstof” bleek tusschen deze lichamen echter een geheel ander verband te bestaan.

Wanneer men asphaltenen aan een ver doorgevoerde zuivering onderwerpt door extractie met benzine en andere oplosmiddelen, dan ziet men de fysische eigenschappen dezer lichamen geleidelijk veranderen, terwijl uit den aard der ondergane bewerking toch niet tot een chemische omzetting besloten mag worden, terwijl hierbij evenmin een scheiding in verschillende soorten asphaltenen plaats heeft. Men verwijdt stoffen, die zeker niet tot de asfaltstoffen gerekend kunnen worden; toch verandert daardoor het karakter der asphaltenen geheel.

Het eerst verdwijnt de door Abraham als typisch kenmerk der asphaltachtige stoffen aangenomen smeltbaarheid.

Reeds spoedig maakt deze smeltbaarheid plaats voor een opzwellen bij verwarming; bij verdere extractie decrepiteren de asphaltenen bij verwarming zonder te voren te smelten of op te zwellen. Zetten wij de extractie nog verder voort, dan krijgen de asphaltenen geheel het uiterlijk van kool, waartoe ook de oplosbaarheidsverschijnselen hoe langer hoe meer naderen. De ver doorgevoerde extractie der asphaltenen leidt tot een gedeeltelijk onoplosbaar worden der asphaltenen in tetrachloorkoolstof en benzol, m. a. w. tot vorming van carbenen en „vrije koolstof”. Aangezien bij dergelijke lage temperaturen diep ingrijpende veranderingen niet verwacht kunnen worden, moet hier de verandering van de oplosbaarheid een andere oorzaak hebben dan die eener chemische omzetting. De eenige bewerking, die hier, afgezien van het drogen bij 130°, de verandering in de oplosbaarheid veroorzaakt kan hebben, heeft bij deze extractie bestaan uit het verwijderen van bepaalde bestanddeelen, die niet tot de asphaltenen gerekend kunnen worden.

Een kolloïdale oplossing van asphaltenen bevat

dus blijkbaar nog bepaalde hoeveelheden niet-asphaltenen, die voor de oplosbaarheid van wezenlijk belang zijn, een verschijnsel, dat bij kolloïden algemeen bekend is.

Deze niet-asphaltenen vervullen dus de rol van beschermende lichamen, waarvan de geleidelijke verwijdering ten slotte tot een irreversibele uitvloeking der asphaltenen leidt.

Ook de andere omzettingen der asphaltenen in „vrije koolstof” blijken niet door chemische omzettingen verklaard te kunnen worden. Men kan bijv. sommige asfaltsoorten geruimen tijd op een temperatuur van 350° en hoger houden, zonder dat er noemenswaardige hoeveelheden „vrije koolstof” gevormd worden. Hieruit zou volgen, dat de gevormde asphaltenen bij 350° bestendig zijn. Wanneer men echter dezelfde asphaltenen met benzine van 40–60° uit de asfalt neerslaat en er daarna het grootste deel der geadsorbeerde koolwaterstoffen uit extraheert, blijken zij reeds bij korte verhitting op 275° grootendeels onoplosbaar te worden in benzol, m. a. w. zij zijn dan gedeeltelijk overgegaan in „vrije koolstof”.

Volgens de opvatting, dat „vrije koolstof” door chemische omzetting uit asphaltenen ontstaat, zijn deze feiten geheel onverklaarbaar. Men kan niet aannemen, dat het neutrale medium der koolwaterstoffen een zoo vertragenden invloed zou hebben, dat de omzettingsreactie in het eene geval bij 275° wel en in het andere bij 350° niet zou plaats hebben.

Soortgelijke verschijnselen treffen wij aan bij de oxydatie van asphaltolie. Ook hier vormt zich bij hoge temperatuur niet gemakkelijk „vrije koolstof”, terwijl de gezuiverde asphaltenen bij veel lager temperatuur binnen korten tijd door inwerking van zuurstof in „vrije koolstof” omgezet worden.

Kolloïdchemisch ligt de verklaring van deze verschijnselen voor de hand: het gaat hier niet om een chemische omzetting der asphaltenen zelf; deze blijven bij de verschillende reacties onveranderd. Door ontleding of oxydatie der beschermende lichamen wordt, vooral bij de gezuiverde asphaltenen, de oplosbaarheid der asphaltenen sterk beïnvloed.

Chemisch bestaat er dus tusschen asphaltenen en „vrije koolstof” geen onderscheid. Met het wegvallen van deze scheidingslijn blijkt asphalt te behoren tot de koolsoorten.

Dit inzicht brengt de vraag naar de constitutie van asphalt terug tot het probleem van de constitutie der verschillende koolsoorten. Het gaat hierbij in de eerste plaats om de vraag, of men deze koolsoorten moet opvatten als mengsels van koolstof en organische verbindingen, of dat de koolstof in haar geheel in verschillende koolsoorten als organische verbindingen aanwezig is.

Tegen de eerste, vroeger algemeen heerschende opvatting, heeft vooral Franz Fischer stelling genomen. Bekend is zijn paradoxale uitspraak, dat kool geen koolstof bevat²⁸⁾.

Eigenlijk zijn Franz Fischer's denkbeelden de logische consequentie van de opvattingen, die wij bij de bespreking van de destillatie, pyrogene ontleding en oxydatie van koolwaterstoffen bestreden hebben. De samenhang tusschen deze opvattingen

²⁷⁾ J. Soc. Chem. Ind. 24, 310 (1905).

²⁸⁾ Entstehung und chem. Struktur der Kohle, 1922, pag. 9

blijkt vooral uit beider ontkenning van de aanwezigheid van elementaire koolstof in asphalt en kool.

Deze opvatting houdt geen rekening met het feit, dat wij bij de koolwaterstoffen te doen hebben met het stelsel koolstof-waterstof en wel in een temperatuurgebied, waarbij alle verbindingen, behalve koolstof, waterstof en methaan een metastabiël bestaan hebben. Voor de niet-gasvormige producten is dus koolstof in dit gebied de eenige stabiele stof. Het ligt dus voor de hand aan te nemen, dat er in deze stelsels juist een voorkeur tot koolstofvorming zou bestaan, doch volgens de opvattingen van F. Fischer en de asphaltonderzoekers zou juist de stabiele koolstof bij al deze processen niet gevormd worden.

Kunnen wij ons op algemeene gronden niet met dit inzicht vereenigen, tegen Fischer's theorieën in het bijzonder bestaan nog andere bezwaren. Het bewijs, door Fischer geleverd voor de bewering, dat kool geen koolstof bevat, bestaat daarin, dat extractie van kool met de meest verschillende oplosmiddelen nooit tot zuivere koolstof leidt²⁹⁾, een bewijs, dat zonder meer ook op asphalten en „vrije koolstof” overgebracht zou kunnen worden. Dit bewijs is van geen waarde, daar het in zuiveren toestand afscheiden van koolstof door haar sterk adsorbeerende eigenschappen belet wordt. Het is tot nu toe dan ook ondoenlijk gebleken, om zuivere amorphe koolstof te bereiden, ook dan, wanneer het ontstaan van chemische verbindingen uitgesloten geacht kan worden. Er treden typische adsorptieverschijnselen op, waarmede door F. Fischer geen rekening is gehouden.

Verder pleiten tegen de aanname, dat er in koolsoorten geen elementaire koolstof aanwezig zou zijn, de volgende overwegingen:

1^o. Verscheidene organische verbindingen en koolwaterstoffen in het bijzonder hebben gewoonlijk reeds ver beneden hun kookpunt een merkbare dampspanning. Wanneer dus koolsoorten en asphalten uitsluitend uit organische verbindingen bestonden, dan is het wel zeer verwonderlijk, dat men bij de destillatie van aardolie, asphalt of teer nooit een spoor asphalt of koolachtige verbindingen in het destillaat terug vindt. In de enkele gevallen, dat men dit wel vindt, is de oorzaak er van zeer gemakkelijk tot een secundaire ontleding of tot mechanisch meegevoerde vloeistofdeeltjes terug te voeren.

2^o. Wanneer men asphalten op 800° verhit, blijven zij steeds waterstofhoudend; het gelukt niet, om er door extractie zuivere koolstof uit te krijgen. Volgens F. Fischer zouden zij dan dus geen elementaire koolstof bevatten, doch bij zuurstof- en zwavervrije asphalten uitsluitend uit koolwaterstoffen moeten bestaan. Dit is echter onmogelijk, daar bij 800° zelfs het betrekkelijk stabiele methaan reeds met groote snelheid ontleed wordt. Er moet dus, behalve koolwaterstoffen, nog een andere stof aanwezig zijn, die de ontleding der koolwaterstoffen in asphalten bij verhitting op hooge temperatuur weet te verhinderen. *Deze stof, die geen koolwaterstof kan zijn, moet dus koolstof zijn.*

Al deze feiten dwingen ons terug te keeren tot de oudere opvatting, waarbij koolsoorten beschouwd

werden als te bestaan uit koolstof en organische verbindingen, echter niet als een gewoon mengsel; we hebben hier elementaire koolstof, die organische verbindingen geadsorbeerd houdt.

In direct verband met dit inzicht staat de opvatting, dat de vorming van elementaire koolstof bij de ontleding van organische verbindingen niet gedacht moet worden als alleen plaats te hebben bij zeer hooge temperaturen, doch dat deze koolstofvorming veeleer opgevat dient te worden als een algemeen verschijnsel, dat bij alle temperaturen optreedt.

Het onderscheid tusschen de verschillende koolsoorten kan dan teruggebracht worden tot een verschil in hoeveelheid en aard der door de koolstof geadsorbeerde verbindingen; *essentieel voor de koolsoorten is echter de aanwezigheid van elementaire koolstof.*

Het is duidelijk, dat dit adsorbeerend vermogen van koolstof niet voor alle soorten hetzelfde zal zijn en dat tengevolge van verschillen in dit opzicht ook groote verschillen in eigenschappen der koolsoorten kunnen ontstaan.

Voor de beoordeeling van de factoren, die dit adsorbeerend vermogen bepalen, zijn vooral van belang de onderzoekingen van N. K. Chaney.³⁰⁾

Daargelaten, of er inderdaad twee modificaties van amorphe koolstof bestaan, zooals Chaney aanneemt, staat toch vast, dat de temperatuur, waarbij de koolstof gevormd wordt, een buitengewoon sterken invloed op haar absorbeerend vermogen heeft.

Beschouwen wij, in verband met Chaney's inzichten onze hypothese, dat de asphaltvorming berust op het ontstaan van kolloïdale koolstof, dan moet deze koolstof, gezien de lage temperatuur, waarbij de asphaltvorming plaats heeft, ook zeer sterk adsorbeerend zijn.

Wij hebben gezien, dat dit inderdaad het geval is en dat juist aan dit sterk adsorbeerend vermogen de kolloïdale oplosbaarheid te danken is. Bij hoogere temperatuur daarentegen ontstaat gemakkelijk de onoplosbare zoogenaamde „vrije koolstof”, die zich van de oplosbare asphalten, door een geringer gehalte aan geadsorbeerde koolwaterstoffen onderscheidt. Dit is thans zonder meer duidelijk.

Is door het voorgaande de overgang van asphalten in „vrije koolstof” voldoende toegelicht, thans blijft nog de omgekeerde overgang ter bespreking over, nl. de vorming van asphalten uit koolstof en koolwaterstoffen.

Synthese van asphalt uit koolstof en koolwaterstoffen.

Getracht werd door directe vereeniging van verschillende koolsoorten met uit asphalt geëxtraheerde beschermende lichamen weer asphalt terug te vormen. Dit mislukte echter, ook wanneer sterk adsorbeerende koolsoorten genomen werden.

Wel gelukte het door elektrische verstuiving van kool verschillende koolstoforganosolen te bereiden, waardoor de stabiliteitsvoorwaarden dezer solen en tevens het verband tusschen asphalt en koolstoforganosolen verduidelijkt werd.

1^o. CCl₄ als medium.

Er vormt zich een grauwe oplossing; de disperse phase wordt door een gewoon filter niet tegen-

²⁹⁾ Entstehung und chem. Struktur der Kohle, 1922, pag. 9.

³⁰⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. 36, 91 (1919).

gehouden. De oplossing is niet stabiel en vlokt na 24 uur uit.

2°. CCl_4 met 5 % asphaltoliedestillaat als medium.

Het asphaltoliedestillaat was lichtgeel gekleurd en vrij van asphalt. Na 10 minuten vormt zich een bruine kolloïdale oplossing, die volkomen stabiel is. Na een half uur heeft zich een grauw-bruine oplossing gevormd, die zich na 24 uur scheidt in een bruine oplossing en een zwart neerslag.

3°. Een mengsel van CCl_4 met uit asphalt geëxtraheerde beschermende lichamen als medium.

Het resultaat is hetzelfde als bij de vorige proef; alleen kan de verstuiwing langer voortgezet worden, voordat de grauwe sol ontstaat.

4°. Paraffineolie als medium.

Er ontstond reeds dadelijk een blauw-zwarte vloeistof; filtreerpapier houdt de disperse phase bijna volkomen tegen; het filtraat was nauwelijks gekleurd. Voor de vorming van stabiele koolstofsolen kunnen dus niet alle hogere koolwaterstoffen als beschermende lichamen dienst doen. Van de samenstelling en eigenschappen dezer stoffen is tot nu toe bijna niets bekend; wij moeten ze echter zoeken bij de sterk onverzadigde koolwaterstoffen.

5°. Asphaltoliedestillaat als medium.

Er ontstaat een bruine oplossing; de disperse phase wordt door filtreerpapier niet tegengehouden. De kleur van het filtraat is, wanneer men de verstuiwing slechts enkele minuten laat duren, bruin met een groene fluorescentie, een kleur, die men dikwijls bij smeeroliesoorten aantreft. Het filtraat is volkomen stabiel. Bij langer voortzetten der verstuiwing wordt de kleur zeer donkerbruin, als bij meer geconcentreerde oplossingen van asphaltenen. Na affiltreeren van de grove deeltjes houden wij een donkerbruine stabiele oplossing over, waarvan de disperse phase zich met benzine 40–60 gemakkelijk uit laat vlokken.

Elementaire analyse der disperse phase:

C 88.7 % H 7.5 %.

Bij onderlinge vergelijking dezer proeven kunnen wij er de volgende conclusies uit trekken.

Bij elektrische verstuiwing van kool in verschillende organische vloeistoffen, ontstaan zwarte of bruine kolloïdale oplossingen. De bruine oplossingen zijn stabiel, de zwarte niet. Duidelijk treedt de bruine sol op, zodra wij, hetzij beschermingslichamen toevoegen, hetzij de verstuiwing doen plaats hebben in een medium van asphaltoliedestillaat, waarin men de aanwezigheid dezer beschermende lichamen kan verwachten. Dat deze bruine solen zich vormen uit koolstof en bepaalde koolwaterstoffen en niet door ontleding van het medium, is hoogst waarschijnlijk.

Vooreerst zien wij, dat de paraffineolie, ook bij langdurige verstuiwing, nauwelijks gekleurd wordt, terwijl, wanneer hier ontleding optrad, zeker een asphalthoudende dus donker gekleurde vloeistof had moeten ontstaan.

Bij tetrachloorkoolstof als medium zien wij een grauwe oplossing ontstaan; na toevoeging van beschermende koolwaterstoffen eerst een stabiele bruine sol, terwijl wanneer hierbij ontleding der koolwaterstoffen in het spel was, reeds dadelijk een mengsel van de bruine en de zwarte sol te verwachten was. Dit mengsel ontstaat echter eerst na

eenigen tijd, wanneer de beschermende koolwaterstoffen verbruikt zijn.

Uit deze overwegingen volgt, dat de bij de elektrische verstuiwing van kool in asphaltolie ontstane disperse phase gevormd wordt uit koolstof van de electrode en gestabiliseerd door in het medium aanwezige beschermende lichamen.

Deze disperse phase nu heeft alle eigenschappen der asphaltenen en een overeenkomstige chemische samenstelling. We kunnen hier dus met recht spreken van een synthese van asphaltenen uit koolstof en koolwaterstoffen.

De bij elektrische verstuiwing ontstane asphaltenen onderscheiden zich echter in één opzicht van gewone asphaltenen: zij zijn niet zoo goed bestand tegen omvlokking, m.a.w. zij zijn minder stabiel. Dit is zeer begrijpelijk. Bij de elektrische verstuiwing ontstaan deeltjes van zeer verschillende grootte en adsorbeerend vermogen. De voorwaarden voor de vorming van een stabiele koolstofsol zijn bij de gewone asphaltvorming veel gunstiger.

Wanneer wij zuurstof leiden in een asphaltoliedestillaat, vormen zich tegelijkertijd sterk onverzadigde koolwaterstoffen en zeer fijn verdeelde koolstof, m.a.w. wij hebben dus de meest gunstige voorwaarden voor stabiele solen. We vinden ditzelfde onderscheid in stabiliteit tusschen de op tweeërlei wijze bereide metaalhydrosolen, nl. door elektrische verstuiwing en door reductie van metaalzouten in tegenwoordigheid van beschermingslichamen. Asphaltenen uit asphaltoliedestillaat door oxydatie of destillatie verkregen, komen overeen met de uit metaalzouten bereide kolloïden en zijn door deze vormingswijze eenigszins stabielere dan de door elektrische verstuiwing gevormde koolstof-oleosol.

Het hier verkregen resultaat, nl. de synthese van asphaltachtige stoffen uit koolstof en koolwaterstoffen, ontleent zijn beteekenis niet aan een op zich zelf staande, onaanvechtbare constitutiebepaling der asphaltenen, doch vooral daaraan, dat het de laatste schakel vormt in een reeks van redeneeringen, die tot de opvatting voert, dat oplossingen der asphaltenen niets anders zijn dan zeer stabiele koolstof-oleosolen. Die stabiliteit hebben zij te danken aan de bijzonder gunstige ontstaansvoorwaarden, nl.:

1°. de lage temperatuur, waarbij de koolstof-afscheiding plaats heeft, waardoor de kool sterk adsorbeerende eigenschappen krijgt;

2°. de fijne verdeling der kool;

3°. de groote overmaat beschermende koolwaterstoffen, die de koolstof bij haar ontstaan om zich heen vindt.

Delft, Oct. 1923.

53(062)(44) + 665.86(063)(~)

LETTRE DE PARIS.

Lès grandes manifestations de la Science mondiale.

Le cinquantenaire de la Société Française de Physique. — L'Exposition de Physique. — Le VIII^e Congrès International de l'acétylène.

„Si, s'élevant au-dessus des résultats partiels, on jette un regard d'ensemble sur les progrès de la

science, comment ne pas être confondre de la révolution qu'ils décèlent".

C'est par ces paroles que Mr. Millerand, Président de la République Française rendait dernièrement hommage à la *Société Française de Physique* à l'occasion de la célébration de son cinquantenaire le 15 Décembre 1923 à la Sorbonne, cérémonie à laquelle Mr. le Professeur Lorentz, de Leiden, représentait les Pays Bas.

Ces paroles sont aussi à notre avis, l'impression d'ensemble qui se dégage de l'*Exposition de Physique*, organisée par cette même Société au Grand Palais à Paris du 30 Novembre au 24 Décembre 1923.

Dans une heureuse formule, la *Société de Physique* sut montrer que „s'il faut des techniciens pour traduire les découvertes de la science, leur activité ne suffit pas; on peut même dire qu'elle serait vaine, si la recherche scientifique devait cesser d'attirer les esprits qui lui sont promis."

Dans cette exposition, l'on put admirer dans un raccourci méthodique fort intéressant, les principales applications scientifiques, industrielles et commerciales de la physique.

Les sujets les plus arides pour le grand public surent être rendus accueillants. Ce moyen de rendre la technique attrayante, fut, comme à l'*Exposition Internationale des Combustibles liquides*, organisée par la *Société de Chimie Industrielle* en Octobre 1922, de présenter des appareils en pleine marche et de montrer au public des expériences l'initiant aux mystères sur lesquels reposent les industries tributaires des grandes puissances physiques.

Les hommes de science les plus qualifiés assistés de leurs élèves, se firent un honneur de reproduire chaque jour devant les visiteurs de nombreuses et passionnantes expériences.

Le champ toujours plus vaste de la Physique fut divisé à l'Exposition en 19 groupes. Il nous sembla que la Chimie et la Physique étaient si intimement liées dans la marche du progrès humain qu'il était de notre devoir de donner à nos lecteurs le compte-rendu de notre visite à l'Exposition, faisant ressortir les applications chimiques rencontrées.

La première mention à faire doit-être d'ordre historique, car une exposition rétrospective nous présenta des reliques infiniment précieuses, mettant sous nos yeux les appareils qui servirent à d'illustres physiciens souvent doublés de chimistes de grande valeur.

La table d'Ampère avec tout le matériel qui servit à l'illustre physicien, atteste de la modicité des instruments qui lui permirent cependant de découvrir les lois des actions des courants sur les courants et sur les aimants.

Sans quitter la domaine de l'électricité nous admirâmes la première machine de Gramme (1873—1874); la machine électrique de Van Marum (1797); la bobine d'induction de Masson (1842). Plus loin, voisinant avec le télescope à miroir de verre de Foucault; le cathétomètre de Guy Lussac (1778—1830), la lentille et le polyprisme de Fresnel, le cohéreur de Branly (1896) et la première machine à air liquide de G. Claude (1907).

Dans cette exposition rétrospective, il nous fut donné d'admirer avec émotion, le fameux électromètre, le quartz piézoélectrique et le condensateur à mercure, qui permirent à l'illustre Curie assisté de

Mme Curie et de Mr. Bémond de découvrir le radium et d'entrevoir la constitution même de l'atome.

Dans l'exposition moderne, le groupe de physique expérimentale présenta trois sujets d'ordre physique et chimique d'un intérêt scientifique tout à fait exceptionnel.

Mr. Holweck du laboratoire du Radium (Mme Curie) nous expliqua son appareil pour la numération des particules α et β des corps radioactifs que l'on peut sembler t'il nommer „machine à compter les atomes", puisqu'il est possible de compter ceux-ci au son, comme l'on note les points où les traits de l'alphabet Mors en télégraphie sans fil. Cet ingénieux appareil est composé d'une plaque argentée contenant une proportion infinitésimale de polonium, cette plaque amenée par un dispositif articulé sous un petit tube percé d'une ouverture minuscule et à une distance convenable (3 à 4 cm. pour les particules α). Chaque particule α en pénétrant dans le tube provoque à l'extrémité d'une pointe une minuscule étincelle amenant dans un circuit électrique une rupture d'équilibre, qui agit sur un microphone et produit un choc qui est transmis par un amplificateur. Chaque choc, chaque étincelle, correspond au passage d'un atome (particule α) détaché spontanément du radium. On conçoit qu'une division et une dilution rationnelle du corps radioactif permette de compter facilement les atomes détachés. Avec les particules β le crépitement est plus intense même à 15 ou 20 cm. de distance et ces particules ne sont pas arrêtées par des écrans assez épais, contrairement aux particules α .

Le laboratoire de Mme Curie présenta également l'appareil de Wilson qui permit à Mlle Ir. Curie d'obtenir de très belles photographies de la trajectoire dans de la vapeur d'eau des particules α émises par une parcelle de polonium, le faisceau formé représentant d'une façon très nette les gouttelettes d'eau condensées sur le passage des atomes expulsés.

L'appareil optique pour l'observation du mouvement brownien, de Mr. M. de Broglie donna une idée parfaite du tourbillon moléculaire dans certains gaz et dans les fumées.

Ce mouvement brownien nous conduisit d'ailleurs aux applications industrielles, puisqu'il voisinait à l'exposition avec la grande application qui en fut faite dans la précipitation électrique des fumées et poussières. Ce procédé est non seulement appliqué dans un but d'hygiène mais également pour récupérer des produits précieux et plus récemment pour recueillir sous une forme d'extrême division les produits du broyage des phosphates naturels, mis ainsi dans un état où ils sont directement utilisables en agriculture et assimilables par les plantes.

Les autres applications électriques nous semblèrent être une utilisation toujours plus intense des résines synthétiques et composés chimiques (bakélite-produits de condensation des aldéhydes et des phénols-résines d'acroléine-caseïne) dans la fabrication des isolants et des objets moulés.

A ce propos il nous fut permis de remarquer à côté des résultats obtenus par l'industrie, les intéressants gels d'acroléine de Mr. le Professeur Ch. Moureu, dont le haut pouvoir isolant fut mis en évidence par la présence sur un support en gel d'acroléine d'un électroscope dont l'écartement des

feuilles resta constant durant toute l'exposition.

Un gros effort industriel fut constaté dans les produits céramiques et réfractaires. Le quartz fondu obtenu de plus en plus transparent permit non seulement de présenter des appareils résistants pour l'industrie chimique, mais aussi de montrer des tubes isolateurs en silice pure fondue d'une seule pièce et de 1 m. 50 de hauteur pour les très hautes tensions électriques (200.000 volts) plus économiques que les chaînes d'isolateurs actuellement employés.

Dans le domaine des très hautes tensions qui permettront sans doute un jour de créer une chimie intra-atomique et par suite de pouvoir attaquer le problème tant cherché de la transformation des éléments les uns dans les autres, il fut intéressant de remarquer que le laboratoire électrocéramique d'Ivry avait déjà à sa disposition du courant à 1 000.000 de volts. De tels courants amènent la construction de postes de coupure puissants tels que celui de 150.000 volts que nous vîmes, lequel avec ses deux disjoncteurs tripolaires possède une puissance de coupure de 1.000.000 de KVA.

En électrochimie, l'intérêt fut surtout porté vers les produits synthétiques obtenus au départ de l'acétylène et il fut possible de conclure que l'aldéhyde acétique et ses produits de condensation (surtout le métaldéhyde) étaient maintenant entrés dans la grande pratique.

En électrometallurgie, un four à carbure de calcium, de 80 Kw. fut en activité à côté d'expériences de soudure autogène et de découpage sous-marin au chalumeau oxyacétylénique.

La métallurgie présenta un laboratoire métallurgique moderne avec toutes ses machines perfectionnées, machine à traction permettant de mesurer la limite élastique des alliages, machine mesurant la dureté des lames minces, appareil de réglage automatique de la température des fours électriques, etc.

En optique, les progrès de la verrerie française s'attestèrent considérables, ses verres supportant la comparaison avec les meilleurs verres d'Iéna. Les expériences de H. Kamerlingh Onnes et Jean Becquerel sur les phénomènes optiques et magnéto-optiques à très basses températures retinrent l'attention, comme d'ailleurs les phénomènes optiques des lames minces, les essais de photographie directe des couleurs et de photographie en relief.

* * *

Si l'*Exposition de Physique* fut en partie une belle démonstration des usages de l'acétylène, le *VIIIe Congrès International de l'Acétylène* attira aussi l'attention sur les applications de plus en plus nombreuses de ce précieux gaz et du carbure de calcium.

Les conférences techniques, telle que celle de Mr. H. Gall firent connaître que les emplois de la cyanamide pour la fabrication de l'ammoniaque synthétique et pour l'agriculture augmentaient au point de représenter une production mondiale de près de 700.000 tonnes de ce produit, et que de nouveaux dérivés tels que l'urée, le superphosphate d'urée, l'ammophos étaient appelés à un grand avenir en agriculture.

Mr. A. Guyot, directeur scientifique de la Cie des Produits chimiques et électrometallurgiques d'Alais Froges et de la Camargue, parla des emplois de l'acétylène dans l'industrie chimique et des produits

nouveaux que l'on peut obtenir. Il insista particulièrement sur la fabrication de l'acide acétique de synthèse et voulut bien mentionner nos modestes études. Il fit connaître des résultats obtenus dans la synthèse de l'alcool éthylique, synthèse non encore économiquement résolue en période normale. Il attira l'attention de son auditoire sur l'intérêt que peuvent présenter l'aldéhyde acétique et ses produits de condensation, le paraldehyde pouvant être utilisable pour les usages moteurs.

Les composés chlorés, surtout le trichloréthylène et le tétrachloréthane, doués de propriétés dissolvantes très considérables et possédant la qualité d'être ininflammables, ont, comme le fit remarquer Mr. A. Guyot, un usage important dans l'industrie de l'extraction des huiles et graisses végétales et animales.

Insistant sur l'abaissement du prix du carbure de calcium, il envisagea pour un avenir prochain l'intérêt considérable des industries de synthèse au départ de l'acétylène.

* * *

En somme une série de manifestations scientifiques heureuses retinrent l'attention du monde savant durant le mois de Décembre et en enregistrant leur succès, il convient de souligner que le même accueil sympathique fut réservé aux Congrès et Expositions de Chimie. Grâce aux efforts des savants et des industriels, un progrès remarquable a été fait vers l'éducation scientifique du grand public.

Sans doute nous sera-t'il encore loisible de noter l'universalité de l'intérêt de monde savant et du public lors du *IVe Congrès de Chimie Industrielle* qui se tiendra à Bordeaux à partir du 15 Juin 1924 et lors de la prochaine *Exposition de la Chimie* que prépare la *Société de Chimie Industrielle* vraisemblablement pour 1925.

Le *IVe Congrès de Chimie Industrielle* sera plus spécialement dirigé vers l'œnologie et l'industrie des fermentations.

MAURICE DESCHIENS.

BOEKAANKONDIGINGEN.

5811.9(022)

Practical Plant Biochemistry by Muriel Wheldale Onslow, Second Edition; Cambridge University Press, 1923, 12/6 net, 194 blz.

De schrijfster behandelt de volgende hoofdstukken: kolloïden, enzymen, chlorophyll, koolhydraten, zuren, vetten c. a., aromatische verbindingen (natuurlijk slechts enkele der belangrijkste), proteïnen, glucosiden en plantebasen. Tusschen korte, heldere, theoretische uiteenzettingen liggen een 165-tal eenvoudige proeven verstrooid, die m.i. alleszins in staat zijn den student op animeerende wijze een elementaire kennis nopens het uitgestrekte terrein der phytochemie bij te brengen. Misschien zal deze of gene sommige proeven te vaag vinden; datzelfde bezwaar geldt echter evenzeer voor de boekjes, die wij op het praktikum voor organ. chem. reakties gebruiken. Op grond van veelvuldig gebruik van den 1en druk, durf ik dezen 2den, eenigszins uitgebreiden, gerust warm aanbevelen.

Gezien den aard van ons organisch-chemisch onderwijs, zal niet alleen de Nederlandsche student, maar ook menig docent wel iets wetenswaardigs uit dit boekje kunnen putten. Het valt m.i. te betreuren, dat dergelijke

handleidingen op onze laboratoria nog zoo weinig worden gebruikt, nu de biochemie in een tijdperk van geweldigen opbloei verkeert.

D. H. Wester.

* *

331.87(022)

Het Taylorstelsel en zijn toekomst door G. de Clercq;
Uitgave van Mantgem en de Does, Amsterdam.

Het werkje heeft de verdienste in een zeer kort bestek een duidelijk beeld van het Taylorstelsel te geven.

Voor praktische toepassing geeft 't te weinig.

H. Hesselink.

* *

338 : 677.21(73)

Shepperson, Cotton Facts, A Compilation from Official and Reliable Sources of the Crops, Receipts, Stocks, Exports, Imports, Visible Supply, Sales, Prices, Consumption and Manufacturing Output of Cotton and Cotton Products; New York, Shepperson Publ. Co., 1922. 16^o. 164 pgs. \$ 1.50.

Zooals de uitvoerige titel aangeeft, bevat dit boekje talrijke gegevens, waarvan een deel alleen van belang is voor den Amerikaanschen handelaar, maar waarvan een ander deel zeer zeker de belangstelling waard is van ieder, die studie maakt van den warenkenniskant der voornaamste textielvezels. De kwestie van den bollweevil wordt er door allerlei gegevens sterk naar voren gebracht, terwijl speciale bespreking verdient een kaart van den cottonbelt, waarop aangegeven zijn de grenzen, waartoe elk jaar deze „pest” gevorderd is en die begrijpelijk maakt, hoe de seu-island ten slotte verdwenen is. Ook de gegevens over de hoeveelheden pitten en de producten eruit bereid, kunnen menigmaal van dienst zijn.

J. F. van Oss.

* *

541 + 546(076)

Dr. A. von Antropoff, Experimentelle Einführung in die Chemie, 2. verbesserte Auflage, 108 pag., Prijs f 0.70; G. Braun, Karlsruhe i. B., 1923.

Dit boekje is bedoeld als handleiding voor een eerstejaarspracticum in anorg. en phys. chemie. Dat het als zoodanig goede diensten bewijst, wordt wel bewezen door het feit, dat reeds na 4 jaren een 2e druk verschijnt. Het bevat geen verzameling losse recepten, maar sluit zich volledig aan bij de colleges in anorg. chemie. Door eenvoudige proefjes, die een ongeofende alle gemakkelijk kan uitvoeren, worden eerst de voornaamste wetten der phys. scheikunde gedemonstreerd (65 pag.), daarna de eigenschappen der elementen (32 pag.). Tot slot eenige tabellen en een lijst van noodzakelijk glaswerk en reagentia.

Een zeer goed ding is de sterke nadruk, die gelegd wordt op het aanleggen en bijhouden van een journaal, waarmee nog maar al te dikwijls de hand wordt gelicht.

Enkele kleinigheden zijn eenigszins verwarrend o.a. het spreken over zure en basische hydroxyden en de in-deeling der reacties in dubbele omzettingen, moleculaire-, oxydatie- en reductiereacties. De inwerking van chloor op joodkalium wordt b.v. ingedeeld bij de oxydatiereacties. Waarom niet bij de dubbele omzettingen?

Het boekje heeft een handig formaat en is berekend voor gebruik op het laboratorium n.l. goedkoop papier met een eenvoudigen omslag. De prijs is dan ook laag.

J. G. Weeldenburg.

* *

541.202(022)

Prof. A. Kistner, Der Feinaufbau der Materie, Wissen und Werken. Bd. 6/7, 130 S.; Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1923, Grundpreis M 2.—

Een populaire bespreking van hetgeen er tot nu toe bekend is over atomen, electronen, radioactiviteit, isotopie enz., zooals er reeds zoovele zijn. Of er aan dit

boekje behoefte is meent Ref. te mogen betwijfelen. Elke wiskundige formule of afleiding is achterwege gelaten.

Onder de vele boekjes van dit type, maakt dit echter geen slecht figuur. De stof is zeer duidelijk behandeld. Aan het slot bevindt zich een lijst van diepergaande werken voor degenen, die zich verder in de stof willen inwerken.

A. Coppens.

* *

546.51 : 545(022)

J. A. Schaeffer and B. S. White, Chemical Analysis of Lead and its Compounds, 2d Ed., Revised and Enlarged by J. H. Calbeck, 160 pg.; Chicago, New-York, The Eagle Picher Lead Comp., 1922.

Dit boek geeft analysemethoden voor alle mogelijke loodpraeparaten, ertsen, loodwit, blue lead, menie, tevens voor lithophone, zinkwit.

Nieuw is de methode om Fe en Cu snel te bepalen in menie, loodwit en ruw lood. Uit de salpeterzure oplossing wordt Pb eerst als sulfaat verwijderd, daarna Fe door NH₃ neergeslagen, opgelost in HCl en na toevoeging van HNO₃ en AmCyS colorimetrisch bepaald, Cu wordt als ferrocynaat neergeslagen, weer opgelost in NH₃ en eveneens colorimetrisch bepaald.

Verder worden aangegeven de handelsgebruiken in de Ver. St., de daar gebruikelijke methode van monsterneming enz. Vreemd is, dat bij de reagentia op blz. 130 wordt opgegeven zoutzuur 1:3, en dan als bereiding 250 cc. HCl (sp.gew. 1.20) met 750 cc. gedest. water mengen, wat dus $\pm 12\%$ ig zoutzuur geeft.

De uitvoering van het boek is uitstekend en het zal zonder twijfel voor chemici aan fabrieken van loodproducten van groot nut zijn.

A. Coppens.

* *

544.8 : 61(022)

Dr. L. Pincussen, Mikromethodik, 2. verbesserte Auflage, 125 S. u. 22 Abb.; Georg Thieme Verlag, Leipzig, 1923. Prijs f 1.05.

Dit boekje bespreekt de quantitatieve bepaling van de urine- en bloedbestanddeelen in kleine hoeveelheden stof.

Waar men vroeger een aderlating van 100 cc. bloed moest verrichten, kan men nu dikwijls met eenige druppels volstaan. De voordeelen van de microanalyse zijn dus hier wel groot. Verder geeft Schr. als voordeel op besparing van chemicaliën, die door het steeds duurder worden moeilijk te krijgen zijn.

Voor de hier beschreven methoden is geen microbalans noodig. De wegingen zijn dus nooit nauwkeuriger dan 0.1 mGr.

Voor de methoden zelf kan naar het boek verwezen worden. Opgemerkt dient te worden, dat vele methoden eenvoudige macromethoden zijn met verdunde titer-vloeistoffen.

A. Coppens.

* *

541 : 3 : 533.7(022)

Dipl.-Ing. A. Schelest, Dissoziation der Gase; Kniga, Buch- und Lehrmittelgesellschaft m. b. H., Berlin, 1922, 63 blz.

Deze verhandeling over dissociatie bij verbrandingsverschijnselen toont ten duidelijkste aan, dat de schrijver zich de eenvoudigste beginselen van de warmteleer nog niet heeft eigen gemaakt. Zoo is, volgens schrijver, de entropie „irgend ein abstrakt Naturvorgang”, is de specifieke warmte van gassen onafhankelijk van de temperatuur, zijn alle elementen twee-atomig, enz., enz. De resultaten, waartoe schrijver komt, zijn er dan ook naar, b.v.: „jedes mit einer kleinen Luftmenge gemischtes Brenngas ergibt eine Explosion. Je kleiner die Luftmenge, desto grösser ist die Explosion.

Alles bij elkaar genomen, een verhandeling, welke men rustig ongelezen kan laten.

H. Ph. Baudet.

PERSONALIA, ENZ.

Op 18 Januari heeft Prof. Dr. L. van Itallie in een avond-bijeenkomst van de Pharmaceutical Society te Londen een voordracht gehouden over „Microchemistry and some of its applications”.

* * *

Prof. Dr. P. E. Verkade, scheik. ing., heeft op 14 Januari voor het Rotterdamsch Natuurkundig Genootschap gesproken over de geschiedenis der alcoholische gisting.

* * *

Water en gas. Ter gelegenheid van het 25-jarig bestaan van de Vereniging voor Waterleidingsbelangen in Nederland is van „Water en Gas” een extra verzorgd jubileumnummer verschenen op 15 Januari 1924. Een 14-tal gedeeltelijk geïllustreerde artikelen, benevens een 9-tal afzonderlijke illustraties en een rubriek „varia” vullen dezen band. Behalve de geschiedkundige, technische, hydro- en geologische artikelen zijn die van J. A. Heymann, „De biologische zandfiltratie” en van A. Massink, „De hedendaagsche stand der chemische behandelingsmethoden van water” meer op chemisch terrein gelegen. De band wordt besloten door een groot aantal uitspraken in de literatuur, van zeer uiteenlopende herkomst, die op water betrekking hebben, deels door P. N. van Eck, deels door v(an) N(ievelt) verzameld.

* * *

Quatrième Congrès de Chimie industrielle. Dit congres zal 15 Juni a.s. te Bordeaux worden geopend. Het bureau is gevestigd: 49, Rue des Mathurins, Parijs (8e), dus in het bureau van de Société de chimie industrielle. Dit bureau geeft hun, die het congres wenschen bij te wonen of er een mededeeling wenschen te doen, gaarne alle noodige inlichtingen.

Hieronder nemen wij een lijst van de groepen en secties op. Een exemplaar van het prospectus, dat reeds allerlei inlichtingen geeft, is op aanvraag verkrijgbaar bij den hoofdredacteur van het Chem. Weekblad.

Groupes et sections. Groupe I. Usine et laboratoire. Section 1. Chimie analytique, outillage du laboratoire. Section 2. Outillage de l'usine, eaux, industries frigorifiques. Groupe II. Combustibles. Section 3. Combustibles solides, liquides et gazeux. Section 4. Utilisation des combustibles, chauffage, éclairage, graissage. Groupe III. Métallurgie et industries minérales. Section 5. Métallurgie; electro-métallurgie; métaux précieux. Section 6. Grande industrie chimique; electro-chimie; petite industrie chimique; terres rares, corps radioactifs. Section 7. Chaux, ciments, matériaux de construction; verrerie; céramique; emailerie. Groupe IV. Industries organiques. Section 8. Produits organiques industriels; matières colorantes; textiles naturels, blanchiment teinture, impression et apprêts; poudres et explosifs; produits pharmaceutiques; essences, parfums naturels et synthétiques. Section 9. Produits photographiques, photographie. Section 10. Matières grasses, savons, bougies, glycérines. Section 11. Résines, essences de térébenthine; couleurs, laques, vernis, cires et produits d'entretien; caoutchouc et succédanés. Section 12. Cellulose, papier; matières plastiques, textiles artificiels. Section 13. Extraits tinctoriaux et tannants, Industries de la tannerie et annexes. Groupe V. Agronomie et industries agricoles. Section 14. Enologie. Section 15. Industries de la fermentation; cidrerie; brasserie; distillerie; sucrerie; féculerie, amidonnerie, glucoserie; laiterie; matières alimentaires; sols, utilisation des engrais. Groupe VI. Organisation économique. Section 16. Enseignement; organisation; sources et débouchés; sociologie; hygiène industrielle; législation.

* * *

Metallografischer Ferienkursus an der Technischen Hochschule zu Berlin. Unter der Leitung von Professor Dr. Ing. Hanemann werden auch in diesem Jahre metallografische Ferienkurse an der Technischen Hochschule zu Berlin abgehalten. Der Kursus für Anfänger dauert von Montag den 24. März bis Mittwoch den 2. April und der Kursus für Fortgeschrittenen von Montag den 7. April bis Freitag den 11. April. Der Unterricht besteht aus täglich 2 Stunden Vortrag und 4 Stunden praktischen Übungen am Mikroskop. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an das Ausseninstitut der Technischen Hochschule.

* * *

Rijksbureau voor onderzoek van handelswaren. De Minister van Arbeid, Handel en Nijverheid maakt bekend, dat bovengenoemd Rijksbureau zijn werkzaamheden heeft hervat. Het Rijksbureau is thans gevestigd te 's-Gravenhage, Bezuidenhout 171, telefoonnummer B 1943. De minister heeft het Reglement voor

het Rijksbureau tot onderzoek van handelswaren aangevuld als volgt:

A. Aan artikel 2 wordt toegevoegd een tweede lid, luidende:

„Met name kan het bureau op verzoek van belanghebbenden zich belasten met het verrichten van scheideanalyses, met onderzoeken, die noodig zijn in verband met eischen van buitenlandse autoriteiten aan te exporteren goederen en andere handelsonderzoekingen.

Ook kan het bureau zich, voor zoover het daarvoor is ingericht, belasten met het iken en controleren van toestellen en instrumenten, als thermometers, vochtwegers, butyrometers, pipetten en dergelijk”.

B. De eerste zin van de tweede alinea van artikel 7 wordt gelezen als volgt:

„Attesten omtrent een met name genoemd artikel zullen niet worden afgegeven: wel kunnen ijkbewijzen bij of controlemerken op geijkte of gecontroleerde instrumenten worden verstrekt of aangebracht”.

C. Aan artikel 10 worden toegevoegd de woorden: „en waarbij het tarief der Nederlandsche Chemische Vereniging als leidraad dient”.

* * *

De Commissie van beheer van het *Hoogewerft-fonds* maakt bekend, dat aanvragen om steun voor wetenschappelijk chemisch-technisch onderzoek volgens art. 2, derde lid der statuten, luidende: „Hem of haar, die een bepaald onderzoek wenscht te ondernemen, kan op aanvraag steun worden verleend, zoowel om zich gedurende dat onderzoek, daaraan onbezorgd voor levensonderhoud te kunnen wijden, als om de kosten te bestrijden, die voor het onderzoek worden vereischt”, worden ingewacht bij den secretaris van het fonds, Prof. A. Brender à Brandis, Juliana van Stolberglaan 127, te 's-Gravenhage.

De uiterste termijn voor de inzending wordt, met het oog op Ned.-Indië, gesteld op 1 Juli a.s., voor aanvragen uit Nederland is het echter wenschelijk de inzending te bespoedigen.

Het strekt in het belang van de aanvraag om daaraan c.q. toe te voegen afdrucken van vroegere publicaties van de hand van den aanvrager of aanvraagster, voor zoover die publicaties met het onderwerp van de aanvraag verband houden.

* * *

Technische Hoogeschool. In de beschikking van den Minister van Onderwijs, Kunsten en Wetenschappen, [gelet op artikel 18 van het Kon. besluit van 4 Juli 1905 (St. bl. No. 227), laatstelijk gewijzigd bij Kon. besluit van 14 September 1923 (St. bl. No. 453)] komt o. a. het volgende voor:

Artikel 6. Het propaedeutisch examen voor aanststaende scheikundig ingenieurs of technologen kan in twee gedeelten worden afgelegd. Het eerste gedeelte omvat in het algemeen het in het eerste studiejaar behandelde deel der wis- en natuurkunde; het tweede gedeelte omvat in het algemeen het in het eerste en tweede studiejaar behandelde deel der overige leerstof, waarin een examen verplicht is gesteld.

Artikel 8. Het staat ter keuze van den candidaat om een der in de vorige artikelen gesplitste examens in zijn geheel of bij gedeelten af te leggen.

Artikel 9. De volgorde, waarin de gedeelten der examens zullen worden afgelegd, wordt bepaald door het studiejaar, waarvan in het algemeen de leerstof op het examen wordt behandeld.

Artikel 10. (Overgangsbepaling). Zij, die in 1906 of 1907 met goed gevolg één of meer gedeelten van het propaedeutisch examen hebben afgelegd, behouden het recht, dat examen te voltooien volgens de toenmaals ten opzichte van de splitsing van kracht zijnde bepalingen.

Zij, die vóór 1 Februari 1924 volgens de toenmaals ten opzichte van de splitsing van kracht zijnde bepalingen één of meer gedeelten van het propaedeutisch examen of van het kandidaats-examen hebben afgelegd worden vrijgesteld van een nader onderzoek in die examenstof, waarin zij reeds bewijs van voldoende bekwaamheid hebben gegeven.

Artikel 11. (Slotbepaling). Deze beschikking treedt in werking op 1 Februari 1924.

* * *

Aan de Technische Hoogeschool zijn geslaagd voor het ingenieurs-examen voor scheikundig ingenieur mej. H. C. van Brugge, mej. M. A. H. van den Hout, en de heeren J. Berk, J. A. Breukers, P. van Delden, J. S. Doting (met lof), H. Eilers, J. Feikema, E. D. G. Frahm, J. P. J. Hofhuis, F. P. E. de Klerck, M. Kreischer, F. J. G. de Leeuw en J. van Loon.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak: chemie, de Heer P. A. Rowaan.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Chem. Weekblad:

- H. D. Muller, Een merkwaardige groep van onverzadigde organische verbindingen.
H. I. Waterman en C. Visser, Grein in Javarietsuikermelasse.
B. van der Burg en C. A. Koppejan, Over den invloed van enkele colloïden op de chloortitratie volgens Volhard.
J. J. de la Fontaine Schluiter, Voorschriften voor het tegengaan van knoeierijen bij de bereiding van brood.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- P. A. A. van der Beek, Methodisch oplossen van scheikundige vraagstukken; v. d. Berg, Katwijk a. d. Rijn, 1923, 34 blz.
V. Villavecchia, Dizionario di merceologia e di chimica applicata I, II, quarta edizione; Hoepli, Milano, 1924, 1679 blz.
P. Krüger, Untersuchungsmethoden für die Textil-Industrie I; Krayn, Berlin, 1923, 172 blz.

ONTVANGEN BROCHURES, ENZ.

(gratis beschikbaar voor belangstellenden).

Borgstrom, Determination of formaldehyde in presence of substances found in formalin; Calingaers, A correction to the freezing-point diagram of lead-sodium alloys; Calingaert, An apparent deviation from Henry's Law for the system ammonia-water; Gandrup, Onderzoekingen over het optreden van dufheid in tabak; The Illinois Glass Company; Wilson, The vapor pressure of volatile solvents.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

S. te A. Voor een voorloopige wijziging van het *Tarief voor Chemischen Arbeid* (Chem. Jaarb. 1915/16). Zie: Chem. Weekblad 1919, 803.

v. d. W. te R. Over abonnementen op het Chem. Weekblad correspondeere men met den uitgever, D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

C. te D. Dank voor Uw opgaaf. Indien iedere lezer trachtte de vragen, gedaan in Chem. Weekblad en in Chemie & Industrie, te beantwoorden, zouden wij nog meer kunnen bereiken dan thans reeds 't geval is.

v. d. L. te K. De „Königl. Böhm. Akad. d. Wissensch.“ en de „Académie Tchecque des Sciences et Beaux Arts“ zijn twee afzonderlijke genootschappen, elk met zijn eigen publicaties.

v. d. B. te A. Prijzen worden in de rubriek „Vraag en Aanbod“ niet genoemd. Daarvoor dienen de advertenties.

B. te A. Reclames in zake het niet-ontvangen van een aflevering richtte men aan den uitgever.

In de rubriek „Vraag en Aanbod“ worden prijzen niet vermeld. Daarvoor dient de advertentierubriek.

v. D. te H. In het Nederlandsch ingezonden verhandelingen voor het *Recueil* worden op kosten der Ned. Chem. Ver. in Engelsch, Fransch of Duitsch vertaald, naar wensch van den schrijver.

M. te D. Een *Tarief voor technische adviezen* is ons niet bekend. Misschien kan de Commissie in zake de herziening van het *Tarief voor chemischen arbeid* U inlichten (secr.: Dr. J. J. Hofman, Schenkweg 4-6, den Haag).

S. te R. Zie: *Bibliographie Chimica*, Internationaler Literatur-Anzeiger für Chemie, Chemische Technologie und alle Grenzgebiete. Herausgegeben mit Unterstützung der Deutschen Bunsengesellschaft, des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, des Vereins Deutschen Chemiker, der Deutschen Bücherei und der Deutschen Chemischen Gesellschaft, vom Verlag Chemie G. m. b. H., Leipzig, Bosestrasse 2.

De derde jaargang is juist begonnen.

De aandacht van belanghebbenden zij gevestigd op de mededeeling van de Commissie van Beheer van het Hoogewerff-fonds op blz. 55.

In welke bibliotheek vindt men: „Hellmann, Schneekristalle“?

Het adres van de bibliotheek van het Koloniaal Instituut is thans: Koloniaal Instituut, Centrale Boekerij, Amsterdam.

Metallografische vacatiecursus. Ir. J. J. Schilthuis (Arnhem Roermondsplein 21) zendt ons de onder „Personalialia“ opgenomen mededeeling. Hij deelt in zijn begeleidenden brief mede, dat de cursus in hoofdzaak bestemd is voor ingenieurs en technici uit de metallografische bedrijven, die eenige kennis van de grondslagen der metallografie wenschen op te doen en aan wien snel een beter inzicht in de theorie van dit onderdeel der technologie wordt bijgebracht. Ook voor iemand, die zich op het keuren van metalen wenscht toe te leggen, lijkt hem deze cursus een zeer goede inleiding.

Hij is, desgewenscht, gaarne bereid nadere inlichtingen te geven.

Nederlandsche Maatschappij voor Nijverheid en Handel (voorheen Maatschappij van Nijverheid). Het doel der Maatschappij is de vermeerdering der volkswelvaart door de bevordering van Nijverheid en Handel.

Belanghebbenden bij en belangstellenden in Nijverheid en Handel kunnen als lid worden aangenomen. Inlichtingen verstrekt het Algemeen Secretariaat der Maatschappij, Paviljoen, Haarlem. De leden ontvangen het tijdschrift der Maatschappij gratis. Belangrijke onderwerpen uit de Januari-aflevering 1924: Over bevordering emigratie, Handelsbelrekkingen met Rusland, uit de geschiedenis van het Paviljoen „Welgelegen“, Waarschuwend cijfers uit de Staats-financiën, het leven en werken van Henry Ford, het 4e Internationale Koude Congres, groote figuren op handelsgebied, Octrooilijst, enz.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Zij, die een exemplaar van de 124 blz. beslaande afl. 1 van jaargang 1924 ter inzage wenschen te ontvangen, gelieven zich te wenden tot den redacteur-administrateur Dr. W. P. Jorissen. Voor leden der Ned. Chem. Ver. kost de uit 10 afl. bestaande jaargang slechts zes gulden. Voor den inhoud der Jan.- en Febr.-afleveringen zie Chem. Weekblad blz. 40.

Een scheik. ing., die einde 1923 zijn lidmaatschap opzegde, schrijft ons thans; „Ik bedankte om financieele redenen, was aan het „saneeren“ en geloofde ook het lidmaatschap der Chemische Vereeniging te moeten opzeggen. Na rijper beraad geloof ik te ver te zijn gegaan; het moet eigenlijk absurd heeten, dat een Nederlandsch scheikundige geen lid is van de Nederlandsche Chemische Vereeniging. Ik kom dus terug op mijn besluit“.

VRAAG EN AANBOD.

De opneming in deze rubriek geschiedt gratis. Bij elk antwoord dient echter porto voor doorzending aan aanbieder of aanvrager te worden ingesloten. Correspondentie over elk tijdschrift, boek, enz. op een afzonderlijk stukje papier te plaatsen en te richten tot den hoofdredacteur.

Ter overneming gevraagd:

Codex alimentarius.
Nernst, Theoret. Chemie.
J. Zellner, Chemie der höheren Pilze.
G. Lindau, Spalt- und Schleimpilze.
Hüfner-Spektrophotometer (uitvoering Hilger).

Ter overneming aangeboden:

Leitz-mikroskoop (oud model), vergr. 624, 2 ocul., 3 obj.

Men wordt dringend verzocht bericht te zenden, zoodra de plaatsing in deze rubriek door een ontvangen aanbieder of aanvraag niet meer noodig is.