

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, 11 Hooge Rijndijk, Telefoon 1449.

Redactie-Commissie: Prof. Dr. N. Schoorl, S. Schwarz, Dr. A. J. C. de Waal, Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden en gevraagde betrekkingen. — Prof. Dr. H. I. Waterman, scheik. ing., en M. J. van Tussenbroek, scheik. ing., Invloed van verhitting op de kleur van sojaolie en omzettingen bij 180°—225° onder invloed van nikkel op drager. — J. F. Carrière, scheik. ing., Methode ter bepaling van het emulsie-type. — Ingekomen verhandelingen. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Hetgeen gedurende Augustus aan den hoofdredacteur wordt gezonden blijft liggen tot 1 September. De inhoud der in Augustus verschijnende afleveringen is thans vastgesteld.

* * *

Aangenomen als lid:

Mej. Ir. C. S. van Germerden, Rotterdam, Middellandplein 13a, scheik. ing. bij N.V. v/h P. C. Keyser te 's-Gravenhage.
H. Goedhart, chem. docts., Utrecht, Hobbemastraat 24.

Adresveranderingen:

Ir. H. Eilers, Amsterdam (Zuid), Minervalaan 40 I, ing. b. d. B. P. M.
Ir. R. D. Hendriksz, Amsterdam, Kerkstraat 149.
W. J. Hoppenbrouwers, chem. cand., Breda, Zandbergweg 47 (van 23 Juli—30 Aug.).
Mej. Ir. J. C. Meiss, Breda, Mastbosch Hotel.
Ir. F. L. F. de Veye, Zwijndrecht, Rotterdamsche weg 104.
Ir. D. A. van der Werff, IJmuiden, Casino Hoogovens, ing. a. d. K. N. H. S., tel. IJmuiden 635.
Mej. Dr. H. J. de Wijs, Gouda, Nieuwe Vaart 1, tel. 316, scheik. Viruly's Stoomzeepziederij.

* * *

Aangeboden en gevraagde betrekkingen.

In deze rubriek worden opgenomen aanbiedingen van en vragen naar betrekkingen voor chemici. Alleen de leden van de Nederlandsche Chemische Vereeniging hebben het recht voor gevraagde betrekkingen van deze rubriek gebruik te maken. Aangeboden betrekkingen worden opgenomen van alle industrieelen of handelsfirma's, die een chemicus zoeken.

Aangeboden betrekkingen:

Aan eene Rijksinstelling wordt zoo spoedig mogelijk gevraagd een jong, mannelijk doctor in de scheikunde, scheikundig ingenieur of doctor in de pharmacie. Gegadigden gelieven hunne uitvoerig toegelichte sollicitaties te zenden aan den Secretaris van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

* * *

Aan het Proefstation der N.V. Vereenigde Klattensche Cultuur-Maatschappij te Klatten (Java), is gelegenheid tot plaatsing van een assistent-chemicus. Diploma Techn. H. Delft, Landb. H. Wageningen of M. T. S. vereischt. Schriftelijke sollicitaties, met uitvoerige inlichtingen, te richten aan het Kantoor der Maatschappij, Wassenaarsche weg 36, 's-Gravenhage.

* * *

Gevraagd tegen 1 September aan de R.K. H.B.S. voor jongens te Heerlen een leeraar voor scheikunde, 10 uren. Inlichtingen verstrekt de directeur.

* * *

N.V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek te Arnhem vraagt voor haar laboratorium te Arnhem een chemisch ingenieur (Delft) of doctor in de chemie voor chemisch-technisch research-werk. Personen, die eenige jaren praktijk hebben, genieten de voorkeur. Brieven met vermelding van geboortedatum en jaar, opleiding en talenkennis, bekleede betrekkingen en reden van veranderingen, verdiende salarissen, salariseischen, opgave van referenties, onder bijsluiting van laatstelijk opgenomen photo te richten aan de Personeelafdeeling der N.V. Nederlandsche Kunstzijdefabriek te Arnhem. Men gelieve geen origineele stukken bij te sluiten.

* * *

Een vr. scheikundig ingenieur voor adm. werk op groot Lab. te Amsterdam gevraagd. Zie verder adv. in Nr. 32.

* * *

Gevraagde betrekkingen:

34. *Chemicus*, chem. docts. (bijvak natuurkunde), 3 jaar werkzaam als assistent, zoekt betrekking.

38. *Chemicus*, scheik. ing., 34 jaar; praktijk: suikercampagne, gasfabrieken, eenigszins op de hoogte van bacteriologie, zoekt betrekking.

52. *Chemicus*, chem. docts., 25 jaar, zoekt werkkring, liefst op electrochemisch-technisch gebied, niet aan Holland gebonden, gaarne bereid naar Indië te gaan.

73. *Doctor in de scheikunde*, met practijk als leider research-werk, wenscht anderen leidenden werkkring.

74. Gepromoveerd scheikundige zoekt gelegenheid op een scheikundig-pharmacologisch-bacteriologisch laboratorium wetenschappelijken arbeid (richting Unna—P. Ehrlich) uit te oefenen.

Wil zich ook geldelijk interesseeren in lang bestaande, goed renderende chemische fabriek met vooruitzicht in korten tijd als directeur geplaatst te worden.

75. *Scheikundig ingenieur*, diploma 1920, zoekt plaatsing als bedrijfsingenieur. Langdurige practijk als zoodanig, ook in Indië.

De Secretaris-Penningmeester ontvangt gaarne bericht, indien opneming in deze rubriek niet meer gewenscht wordt.

Dr. A. D. DONK, secretaris-penningmeester.
Verspronckweg 100, Haarlem, telef. 12928.

Aan de leden.

De secretaris verzoekt den leden dringend:

1. **boeken ter bespreking** uitsluitend aan te vragen bij den hoofdredacteur en niet bij den secretaris;
2. **adresveranderingen** uitsluitend op te geven aan den secretaris en niet aan den hoofdredacteur of aan den uitgever;
3. **klachten over de verzending** van het Chem. Weekblad en het Recueil eerst tot den uitgever en daarna tot den secretaris te richten; niet tot den hoofdredacteur.

Geschiedt dit niet, dan loopt men kans, dat de brieven of briefkaarten niet behandeld kunnen worden. Worden ze behandeld, dan ondergaan ze uiteraard vertraging en kosten ze dubbel werk en porto.

Wil men over meer dan één der punten 1, 2 en 3 berichten, dan gelieve men de moeite te doen, 2 of 3 briefkaarten te schrijven.

665.335.2.094.1.0046
**INVLOED VAN VERHITTING OP DE KLEUR
 VAN SOJAOLIE EN OMZETTINGEN BIJ
 180°—225° ONDER INVLOED VAN NIKKEL
 OP DRAGER**

door

H. I. WATERMAN en M. J. VAN TUSSENBROEK.

Wil men de werking van een bleekmiddel op eene olie nagaan, dan is het eisch andere factoren, die de kleur eveneens kunnen beïnvloeden, zoo goed mogelijk buiten te sluiten. Een factor, die de kleur der olie sterk kan doen veranderen, is de temperatuur. De invloed van de verhitting werd nagegaan bij eene geëxtraheerde sojaolie. De iets troebele olie werd gedurende ± twee uur in een oliebad op verschillende temperaturen aan de lucht en onder een vacuum van ± 4 mm verhit. De temperatuur bedroeg 100—110°, 145—155° en 195—205°. Ten gevolge van deze verhitting bleek de olie in het algemeen wat doorzichtiger geworden, vermoedelijk door de verwijdering van sporen vocht. De bij 195—205° verhitte olie zag wat troebel, waarschijnlijk ten gevolge van eene beginnende afzetting van eiwitstoffen, gaat men nl. nog hooger verhitten, dan beginnen zich vlokken af te scheiden, hetgeen tevens gepaard gaat met eene vrij sterke ontkleuring. Naarmate de temperatuur hooger wordt, gaat de geur van de olie achteruit.

Alvorens de ontkleuring gemeten werd, werden de verhitte oliën éénmaal door een gewoon filter gefiltreerd en vergeleken bij de oorspronkelijke niet gefiltreerde olie volgens methode III¹⁾. Daar troebelingen van grooten invloed zijn op de metingen, werd tevens nagegaan welken invloed het filtreren als zoodanig had. Het bleek, dat 1 maal filtreren voldoende was; bij de tweede filtratie trad nog wel eene kleine verandering in de percentages doorgelaten energie op, maar deze is van weinig belang, vooral wanneer we in aanmerking nemen, dat filtreren door een gehard filter ook practisch dezelfde uitkomsten gaf en er altijd afwijkingen veroorzaakt kunnen worden door de bij deze metingen nog niet trillingvrije ophanging van den galvanometer.

De resultaten van de filtratie en de verhitting zijn samengevat in de tabel.

Beschouwen we deze tabel nader, dan zien we, dat bij verhitting in vacuum de kleur minder verandert dan bij verhitting aan de lucht, zooals trouwens ook te verwachten was. Typisch is, dat de bij 145—

155° in vacuum verhitte olie donkerder is dan de bij 195—205° in vacuum verhitte; de oorzaak is vermoedelijk gelegen in de boven reeds aangegeven veronderstelling, nl. het wegnemen van kleurstoffen ten gevolge van beginnende coagulatie van eitwitstoffen. Verder blijkt, dat eene verhitting aan de lucht of in vacuum tot een temperatuur van 100° zonder vrees voor eene sterke verandering der olie kan geschieden. De verhitting in vacuum is nog iets gunstiger.

Uit het bovenstaande zien we hoe gecompliceerd de studie van de bleiking is. Het komt niet alleen aan op de meting der kleurintensiteit, maar tevens moet men er zich rekenschap van geven, of de te onderzoeken stof behalve door het bleekmiddel ook nog veranderingen van anderen aard heeft ondergaan tengevolge van de verhitting en van andere factoren, die al of niet met de toepassing van het bleekmiddel verband houden. Dit laatste is niet alleen van belang voor de ontkleuringstechniek, maar ook zal het eene rol kunnen spelen bij tal van andere processen, waaraan de oliën in de industrie worden onderworpen. We denken hierbij in de eerste plaats aan de harding, waar de olie eveneens eene verhitting ondergaat en wel bij aanwezigheid van een katalysator, meestentijds fijn verdeeld nikkel op drager. De bovengenoemde veranderingen in kleurintensiteit blijken parallel te gaan met veranderingen in viscositeit, gelijk uit onderstaanden staat blijkt.

De in bewerking genomen sojaolie had de volgende constanten: zuurgetal 3.7; verzeepingsgetal 193; joodgetal (Wijs) 135.6; rhodaangetal 34; berekend als joodgetal (rhodaanjoodgetal) 74; D_4^{20} : 0.923; n_D^{20} : 1.4760; viscositeit (uitlooptijd Ostwald viscosimeter) 470 sec.

Verhitting gedurende twee uur van gefiltreerde,
geëxtraheerde sojaolie.

Temperatuur waarop werd verhit	Viscositeit bij 20° (Ostwald's viscosimeter) Uitlooptijd in sec.		Joodgetal (Wijs)
	voor verhitting	na verhit.	
oorspronkelijke olie	470		135.6
100—110° a/d lucht	"	470	135.0
100—110° vacuum	"	472	134.9
145—155° a/d lucht	"	486	135.0
145—155° vacuum	"	476	
195—205° a/d lucht	"	537	133.3
195—205° vacuum	"	485	135.3

We merken op, dat hoewel in het algemeen eene sterke toeneming in kleur samengaat met eene toeneming der viscositeit, er toch van eene volkomen analogie geen sprake is. De beide aan de lucht bij 145—155° en 195—205° verhitte monsters, die sterk in kleurintensiteit waren toegenomen, vertoonen ook

¹⁾ M. J. van Tussenbroek, Chem. Weekblad 26, (1929).

Tabel.

4% CuSO ₄ 5 aq + filter	Percentage doorgelaten energie								
	1 × gefiltreerd gewoon filter	2 × gefiltreerd gewoon filter	1 × gefiltreerd gehard filter	100—110° a/d lucht	100—110° vacuum	145—155° a/d lucht	145—155° vacuum	195—205° a/d lucht	195—205° vacuum
GG ₂ —GG ₂ '	82.9	82.0	82.4	86.5	85.0	100.0	92.2	116.7	87.8
GG ₅ —GG ₅ '	83.1	82.2	82.5	86.8	85.0	100.2	93.1	117.0	88.3
OG ₁ —OG ₁ '	84.3	83.0	83.0	87.8	85.9	100.4	94.0	117.2	90.1
OG ₂ —OG ₂ '	85.5	84.8	84.0	87.4	85.8	98.1	92.6	110.3	90.5
RG ₁ —RG ₁ '	86.8	85.6	85.4	87.2	87.0	94.9	91.1	99.5	90.0
RG ₅ —RG ₅ '	88.1	87.1	87.2	88.0	88.0	91.0	90.0	91.6	89.0

de grootste viscositeit, terwijl de analoge in vacuüm verhitte monsters eene naar verhouding kleinere viscositeitsverandering te zien gaven. Eene kleine daling van het joodgetal werd alleen geconstateerd bij die olie, die bij de hoogste temperatuur aan de lucht werd verhit.

In het bovenstaande waren dus reeds veranderingen geconstateerd, die sojaolie bij verhitting in vacuüm ondergaat. We hebben thans nagegaan of de verandering aanzienlijker wordt, indien de verhitting in vacuüm plaats vindt bij aanwezigheid van kieselguhr en van op guhr gepraecipiteerd nikkel. De sojaolie, die voor dit onderzoek werd gebezigd, was eene andere, de constanten waren: joodgetal (Wijs) 133.0, rhodaanjoodgetal 81, verzadigde vetzuren 14, n_D^{20} 1.4752, viscositeit 489 sec.²⁾

Bij deze proeven werd de olie van te voren in eene buis met eene oliepomp op vacuüm gebracht en dan dicht gesmolten, vervolgens werd in een glycerinebad gedurende eenige uren verhit. Het kieselguhr, dat bij eenige proeven werd toegevoegd, had volkomen dezelfde bewerking ondergaan als dat, hetwelk in den nikkelkatalysator aanwezig was. De nikkelkatalysator werd verkregen volgens eene elders beschreven methode³⁾, alleen werd de dubbele hoeveelheid nikkel gebezigd. Deze proeven zijn uitgevoerd bij 180°—185° gedurende 2 à 3 uur. De bij deze proeven gebruikte nikkelkatalysator was zelfs na afloop actief, gelijk bleek bij eenige contrôlebepalingen, waarbij versche sojaolie met den gebruikten katalysator in waterstofstroom snel werd gehard. Van het reactieproduct werd bepaald de viscositeit, de brekingsindex, joodgetal en rhodaanjoodgetal. De uitkomsten vindt men in onderstaand overzicht.

	Viscositeit uitlooptijd viscosimeter Ostwald in sec. bij 20°	n_D^{20}	Rhodaanjoodgetal ⁴⁾	Joodgetal (Wijs)
Sojaolie oorspronkelijk	489	1.4752	81	133.0
Sojaolie op 180—185° in vacuüm	502	1.4751	78	131.9
Sojaolie + kieselguhr op 180—185° in vacuüm	500	1.4751	78	132.6
Sojaolie + kieselguhr + actief nikkel in vacuüm op 180—185°	531	1.4761	78	131.5

Ook hier vinden we wederom bevestigd de stijging der viscositeit, in 't bijzonder bij eene verhitting met actief nikkel. Bij de proef met nikkelkatalysators was er zelfs eene stijging in brekingsindex waar te nemen. Verder kregen we den indruk, dat het joodgetal eene geringe neiging tot dalen vertoonde, evenals het rhodaanjoodgetal. Gezien de betrekkelijke onnauwkeurigheid der rhodaangetallen, vergeleken met de joodgetallen volgens Wijs, willen we omtrent de verandering van dit rhodaanjoodgetal bij deze proevenreeks geen conclusie trekken.

Teneinde grootere verschillen te kunnen constateeren, werd sojaolie gedurende ± 5 uur op ± 225° onder overigens gelijke omstandigheden verhit. De hierbij verkregen resultaten zijn wederom in tabelvorm samengevat.

²⁾ Vergelijkbaar met de boven aangegeven waarden.

³⁾ H. I. Waterman, Harden van oliën, Gorinchem 1923.

	Viscositeit uitlooptijd viscosimeter Ostwald in sec. bij 20°	n_D^{20}	Rhodaanjoodgetal ⁴⁾	Joodgetal (Wijs)
Sojaolie oorspronkelijk	489	1.4752	81	133.0
Sojaolie op ± 225° in vacuüm	518	1.4752	80	131.8
Sojaolie + kieselguhr op ± 225° in vacuüm	510	1.4752	80	133.5
Sojaolie + kieselguhr + actief nikkel op ± 225° in vacuüm	999	1.4798	80	113—118

We constateerden nu eene zeer belangrijke wijziging van de sojaolie onder invloed van den nikkelkatalysator op drager. We bemerken dit aan de enorme stijging der viscositeit, aan de stijging der refractie en aan de belangrijke daling van het joodgetal. Het joodgetal gaf voor het betreffende product wisselende uitkomsten, waarbij na drie uur inwerking 118 als maximum werd bereikt. Het rhodaanjoodgetal blijft vrijwel onveranderd, zoodat men geneigd zou zijn de verschijnselen, die hebben plaats gevonden, toe te schrijven aan eene verandering van die gedeelten der sojaolie, die wat hunne onverzadigdheid betreft, geen invloed hebben op het rhodaanjoodgetal. Meer dan eene hypothese is dit echter niet. In ieder geval is door dit onderzoek komen vast te staan, dat afgezien van eene bij de harding optredende hydroëering er tengevolge van de inwerking van hoogere temperatuur bij aanwezigheid van den katalysator belangrijke omzettingen plaats vinden. Wel is 225° eene temperatuur, die belangrijk hooger ligt dan de meestentijds in de hardingsindustrie gebruikelijke temperatuur, maar toch vond ook reeds bij 180°—185° eene omzetting plaats. Men zal dus de harding meer dan tot dusver in dit opzicht aan een nauwkeurig onderzoek moeten onderwerpen.

Ten slotte wijzen we nog op de volgende overeenstemming. Door de onderzoekingen van Kaufmann^{4a)} over de olieharding is aangetoond, dat de harding zeer selectief verlopen kan, hierdoor gekenmerkt, dat in het begin het joodgetal aanmerkelijk daalt, terwijl het rhodaanjoodgetal vrijwel onveranderd blijft. Kaufmann heeft dit aangetoond voor arachisolie en zonnebloemolie, terwijl ook voor sojaolie analoge resultaten verkregen zijn⁵⁾.

Nu vinden we ook hier bij de ontleding bij aanwezigheid van katalysator iets analoogs, een vrijwel gelijk blijven van het rhodaanjoodgetal, gepaard gaande met eene daling van het joodgetal. Men zou geneigd zijn tot de onderstelling, dat de activering, die onder invloed van den katalysator en de temperatuur tot uiting komt, zowel de oorzaak is van de in dit artikel beschreven ontledingsprocessen als van de bij de harding plaats vindende hydroëering.

Bij de bij 225° verrichte proeven werd geconstateerd, dat er water uit de olie verdampt, die in de koudere deelen van de buis, waarin de verhitting plaats vond, condenseerde, hetgeen een telkens terugvallen van waterdruppels veroorzaakte, dat samen-

⁴⁾ Bij deze proevenreeks waren deze bepalingen niet zeer nauwkeurig.

^{4a)} Ber. 60, 50 (1927).

⁵⁾ H. I. Waterman en S. H. Bertram, J. Soc. Chem. Ind., 48, 79T (1929).

ging met een heftig opkoken en stooten der olie. Reeds eerder hadden we overwogen, dat in de gebruikte sojaolie wellicht nog gassen konden zijn opgelost en om hiermee verbonden nevenreacties uit te schakelen, werd de olie in vacuum op $\pm 60^\circ$ verhit, waarbij tevens wat vocht werd uitgedreven.

De resultaten dezer proevenreeks zijn eveneens in onderstaande tabel samengevat.

	Viscositeit uitlooptijd viscosimeter Ostwald in sec. bij 20°	$n_C^{20^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	$n_F^{20^\circ}$	Joodgetal (Wj/s)
Sojaolie oorspronkelijk	489	—	1.4752	—	133.0
Sojaolie op $\pm 225^\circ$ in vacuum	536	1.4727	1.4755	1.4823	133.1
Sojaolie + kieselguhr op $\pm 225^\circ$ in vacuum	533	1.4728	1.4756	1.4824	133.4
Sojaolie + kieselguhr + actief nikkel op $\pm 225^\circ$ in vacuum	828	1.4756	1.4786	1.4858	119

Ook deze proeven wijzen op een analoog resultaat, de aanwezigheid van den nikkelkatalysator heeft eene belangrijke verandering van de sojaolie tengevolge, het joodgetal is niet onbelangrijk gedaald, de refractie gestegen, de dispersie $n_C - n_D$ belangrijk toegenomen, aanvankelijk was deze voor $(n_F - n_C) 10^4 : 96$, bij verhitting in vacuum met of zonder kieselguhr bleef ze constant, bij aanwezigheid van nikkel werd ze verhoogd tot 102. Daar ook bij deze proeven bleek, dat er nog water in de producten aanwezig was, hebben we eene nieuwe proevenreeks ingezet, waarbij de drie proeven (blanco, proef met kieselguhr en proef met kieselguhr + actief nikkel) van te voren gedurende circa 3 uur in een hoogvacuumapparatuur op $\pm 160^\circ$ werden verhit, alle drie proeven gaven de ontwikkeling van gasbellen, het merkwaardige verschijnsel werd geconstateerd, dat de proef met nikkel vooral in 't begin eene reusachtige gasontwikkeling vertoonde, welke pas aan het einde der verhittingsperiode ophield, blijkbaar vermag het actieve nikkel groote hoeveelheden gas vast te leggen. Hierbij moet men overigens wel bedenken, dat de uitgedreven gasvolumina meer schijnen dan ze in werkelijkheid zijn, in verband met het hoge vacuum. De olie, die bij deze drie proeven werd gebruikt, was om de overmaat van het hierin aanwezige vocht te verwijderen, van te voren gedurende circa 3 kwartier in vacuum met eene oliepomp op $\pm 160^\circ$ verhit tot geen dampbellen meer ontweken, de hierbij afgevoerde dampen gaven bij condensatie hoofdzakelijk water met eene kleine hoeveelheid vetzuur (circa 1 g waterig condensaat uit 500 g olie).

Door de genomen voorzorgen konden we er thans zeker van zijn, dat eventueel onder den invloed van actief nikkel optredende omzettingen inderdaad aan den invloed van dit element en niet aan nevenreacties tengevolge van aanwezigheid van lucht (zuurstof) of waterdamp waren toe te schrijven. Bij deze proeven vonden we een analoog resultaat als bij de vorige proevenreeks. Enkele der belangrijkste resultaten zijn in onderstaand overzicht verenigd.

⁶⁾ Bij deze proeven werd een andere viscosimeter gebruikt.

	Viscositeit uitlooptijd viscosimeter Ostwald ⁶⁾ in sec. bij 20°	$n_C^{20^\circ}$	$n_D^{20^\circ}$	$n_F^{20^\circ}$	$n_G^{20^\circ}$	Rhoöanjoedgetal	Joodgetal (Wj/s)
Sojaolie oorspronkelijk	498	—	1.4752	—	—	78	133.0
Sojaolie oorspronkelijk verhit op 160° in vacuum	508	1.4725	1.4752	1.4821	—	—	133.4
Sojaolie op 225° in vacuum	527	1.4725	1.4753	1.4821	1.4880	78	132.8
Sojaolie + kieselguhr op 225° in vacuum	511	1.4725	1.4754	1.4822	1.4880	78	132.3
Sojaolie + kieselguhr + actief nikkel op 225° in vacuum	791	1.4755	1.4785	1.4858	1.4919	78	119.3

Het met actief nikkel behandelde product bleek in smaak en geur belangrijk te zijn achteruitgegaan en herinnerde sterk aan de producten, zooals deze bij de harding ontstaan. Verder is de laatste reeks proeven eene bevestiging van de voorgaande, zoodat thans wel met groote waarschijnlijkheid kan worden aangenomen, dat bij de onder invloed van actief nikkel plaats vindende ontleding eene omzetting is waargenomen, die ten nauwste verband houdt met de verschijnselen, zooals we deze bij de harding aantreffen. Wat de aard der hier geconstateerde omzetting betreft, hadden we aanvankelijk gedacht aan het optreden van eene polymerisatie, die dan aanleiding zou geven tot eene verhooging der refractie, eene verlaging van het joodgetal en eene toeneming der viscositeit.

Zekerheid hieromtrent bestaat echter niet, indien we er rekening mede houden, dat er tengevolge van isomerisatie ook verhooging in refractie op kan treden en in sommige gevallen hiermede kan samengaan eene verlaging van het joodgetal bij korten inwerkingsduur⁷⁾.

We stellen ons voor meerdere zekerheid omtrent dit punt te krijgen door eenige proeven te doen met een zuiver linolzuurglyceride (9—10, 12—13). Tenslotte zouden we op enkele analogieën kunnen wijzen, die ons een dieper inzicht in de katalytische hydrearingsprocessen kunnen verschaffen. Onverzadigde verbindingen bijv. koolwaterstoffen of vetzuren, resp. glyceriden, addeeren in het algemeen geen waterstof bij afwezigheid van een katalysator. Zoo is vroeger reeds aangetoond⁸⁾, dat katoenolie zelfs onder zeer hoogen waterstofdruk geen harding ondergaat; bij toevoeging van een actief nikkelpraeparaat geschiedt dit echter reeds bij eene temperatuur van circa 30° . Eene onverzadigde koolwaterstof zooals een olefine te zamen met waterstof wordt bij gewone temperatuur niet verzadigd; indien een katalysator aanwezig is, vindt ook hier de hydree-ring reeds bij zeer lage temperatuur plaats. De katalysator toevoeging activeert de betreffende onverzadigde verbinding, die dan in staat is met de eveneens geactiveerde waterstof de verzadigde verbinding te vormen⁹⁾. Deze activeering is ook wel op andere manier te verkrijgen dan door toevoeging van kata-

⁷⁾ Bijv. de omzetting van allyl- in propenylverbindingen en in het algemeen van stoffen met twee dubbele bindingen in een soortgelijk systeem met geconjugeerde dubbele bindingen.

⁸⁾ H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, Hydrogenation in the petroleum industry, J. Inst. Petroleum Tech. 11, 36 (1925).

⁹⁾ Deze beschouwingen sluiten zich aan bij de dislocatietheorie van Böeseken (Zie o.m. Chem. Weekblad 25, 135 (1928)).

lysatoren; eene verhooging van de temperatuur, die zoo groot is, dat de betreffende verbinding begint te ontleden, heeft dezelfde uitwerking. Een nadeel hierbij is, dat tengevolge der beginnende ontleding een deel der onverzadigde verbinding zich aan de gewenschte hydreeering onttrekt, de plaatsvindende ontleding, die een gevolg is van de activeering, veroorzaakt door de temperatuurverhoging, moet liefst tot een minimum beperkt blijven. Aldus is het mogelijk stoffen als naphthaline en anthraceen voor een zeer groot percentage met waterstof van hoogen druk, maar bij afwezigheid van een katalysator in de overeenkomstige hydroaromaten om te zetten¹⁰⁾. Een mooi voorbeeld van de activeering, die door temperatuurverhoging wordt teweeggebracht, is bijv. het berginiseeren van paraffine, waarbij zonder aanwezigheid van een katalysator, eene in ontleding verkeerende stof waterstof opneemt¹¹⁾. Bij de soja-olie werd de omzetting bij aanwezigheid van een katalysator, maar bij afwezigheid van waterstof duidelijk geconstateerd. De aan deze omzetting voorafgegane activeering staat ons inziens op dezelfde lijn als die, welke men constateert bij koolwaterstoffen tengevolge van temperatuurverhoging. In beide gevallen zal gelijktijdige aanwezigheid van waterstof eene verzadiging kunnen teweegbrengen van de geactiveerde onverzadigde moleculen of molecuulbrokstukken. Het is in dit verband wel opmerkelijk, dat bij de katalytische harding van soja-olie eenzelfde soort selectie optreedt als bij de katalytische activeering van dezelfde olie, maar bij afwezigheid van waterstof, hierop wijst het gelijk blijven van het rhodaanjoedgetal, resp. de mindere daling hiervan in vergelijking met de aanzienlijke daling van het joodgetal.

Summary.

Investigations have been made on the influence of heat at different temperatures, both in the air and in a vacuum on the colour, viscosity and iodine value of soya bean oil. The colour and viscosity increased, whereas the iodine value remained practically unchanged.

In connection with the hardening process, it has also been ascertained whether the presence of active nickel on the support (infusorial earth) when heated in a vacuum intensified the differences in question. Indeed by heating at a temperature of 180°–185° and also at about 225° for a space of five hours, a considerable change was found to take place, the viscosity and refraction having greatly increased and the iodine value showing a considerable decrease, whereas the thiocyanogen iodine value showed hardly any fluctuation.

Similar experiments made with soya bean oil alone and in combination with infusorial earth showed but a slight difference so that the alterations referred to above must have taken place under the catalytic influence of the nickel.

In the chemical literature it has been stated that the hydrogenation of fatty oils under catalytic influence may occur even at very low temperatures

(as e.g. in the case of cotton oil exposed to hydrogen under high pressure at 30°), whereas, on the other hand, hydrogenation has also been brought about without any catalytic expedient, by heating at such a temperature that an incipient decomposition sets in (as e.g. in hydrogenating paraffin or naphthalene by the Bergius process). In both these cases of non-catalytic hydrogenation the increase in temperature evidently causes an activation of the molecules or molecular fragments, which we also found to take place in our experiments on soya bean oil with nickel, this activation being the cause of the changes observed in these experiments. The influence of the nickel catalyst here manifested itself clearly in the great changes in the constants of the oil. The fact that practically no change took place in the thiocyanogen iodine value indicates that the catalytic activation is attended by the same kind of selectivity as occurs in the catalytic oil hardening process in the presence of hydrogen.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie der Technische Hoogeschool, Juni 1929.

541.182.4.02 : 545.8

METHODE TER BEPALING VAN HET EMULSIE-TYPE

door

J. F. CARRIÈRE.

Er zijn, zoover mij bekend is, drie methoden ter bepaling van het emulsie-type, en wel:

1°. De oplosbaarheidsmethode van Pickering¹⁾. Een kleine hoeveelheid van eene emulsie, in aanraking met één van de beide fasen, waaruit de emulsie is samengesteld, zal zich daarin verdeelen, wanneer die fase de homogene fase der emulsie is.

2°. De kleurstof-methode van Robertson²⁾. Een kleurstof, welke oplosbaar is in één van de beide fasen, verspreidt zich door de emulsie, wanneer ze oplost in de homogene fase.

3°. De elektrische methode van Clayton³⁾. Eene emulsie geleidt den elektrischen stroom gemakkelijk, wanneer de homogene fase een goede geleider is.

Een bezwaar van deze drie methoden is, dat ze geen van drieën iets leeren omtrent de fijnere structuur der emulsie. Wel is waar leent zich de kleurstof-methode voor microscopisch onderzoek, doch wanneer men te doen heeft met zeer fijn verdeelde emulsies of mengsels van beide emulsietypen, dan is deze methode toch zeer onzeker.

Een grooter bezwaar van deze drie methoden is, dat men door het verdunnen van de emulsie in een van beide fasen of door toevoegen van een kleurstof, of door het onder stroom zetten van de emulsie er nooit zeker van is, dat de oorspronkelijke emulsie niet veranderd wordt door een van deze handelwijzen.

Een methode, welke zonder eenige kans op verandering der emulsie, direct in het microscopisch beeld het emulsietype laat bepalen, kan gebaseerd

¹⁰⁾ A. Kling en D. Florentin, zie o.m. D. Florentin, La synthèse des carburants, Chimie et industrie 19, 228 (1928).

¹¹⁾ H. I. Waterman en J. N. J. Perquin, l.c., J. N. J. Perquin, Bijdrage tot de kennis van het Bergius-proces, Dissertatie, Delft 1929.

¹⁾ Pickering, J. Chem. Soc. 91, 2002 (1907).

²⁾ Robertson, Kolloid-Z. 7, 7 (1910).

³⁾ Clayton, Brit. Assoc. Colloid. Rept. 2, 114 (1918).

worden op hetzelfde principe als de bepaling van de brekingsindices van mineralen volgens Schroeder van der Kolk.

Deze methode wordt ook wel gebruikt om brekingsindices van vezels, zetmeelsoorten enz. . . te bepalen, maar, voor zoover ik weet, is zij nooit aangewend bij de bepaling van het emulsie-type.

Voor de volledige theorie moet ik verwijzen naar de oorspronkelijke publicatie⁴⁾, doch voor goed begrip van het geheel geef ik hier een kort overzicht over de theorie der methode, toegepast op eene emulsie van water en olie.

Wanneer een druppel olie zich in water bevindt, dan zal een bundel evenwijdig licht, die door den druppel schijnt, convergeeren na het uittreden uit den druppel, omdat de brekingsindex van olie (± 1.45) grooter is, dan die van water (± 1.34).

Omgekeerd zal een waterdruppel, die in olie gedompeld is, een evenwijdigen bundel licht laten divergeeren. Bekijkt men zoo'n druppel onder het microscoop bij evenwijdige belichting, dan ziet men dus in beide gevallen den druppel met een zwarten rand, omdat zoowel bij het convergeeren als divergeeren van het licht, de uiterste stralen *niet* in het objectief komen.

Verlicht men echter, steeds met evenwijdig licht, den druppel *scheef*, door den spiegel geheel naar rechts of links te verplaatsen, dan wordt het voor beide gevallen anders:

Aangenomen, dat de druppel steeds van *rechts* verlicht wordt, dan zal van een convergeerenden lichtbundel (dus bij een oliedruppel in water) de links uit den druppel tredende lichtstralen wel in het objectief komen, dus zichtbaar zijn, terwijl de lichtstralen, die rechts uit den druppel komen, onzichtbaar blijven (Fig. a).

Een oliedruppel in water krijgt dus, bij een scheeve, rechtsche belichting, links een verlichten rand en rechts een donkeren rand (Fig. b.). Daar echter het microscoop het beeld omkeert, *ziet* men in dit geval den druppel rechts verlicht en links donker (Fig. c.).

Het andere geval, een waterdruppel in olie, geeft, door divergentie van de lichtstralen, een tegengesteld beeld, hetgeen zonder meer duidelijk is in fig. d, e en f.

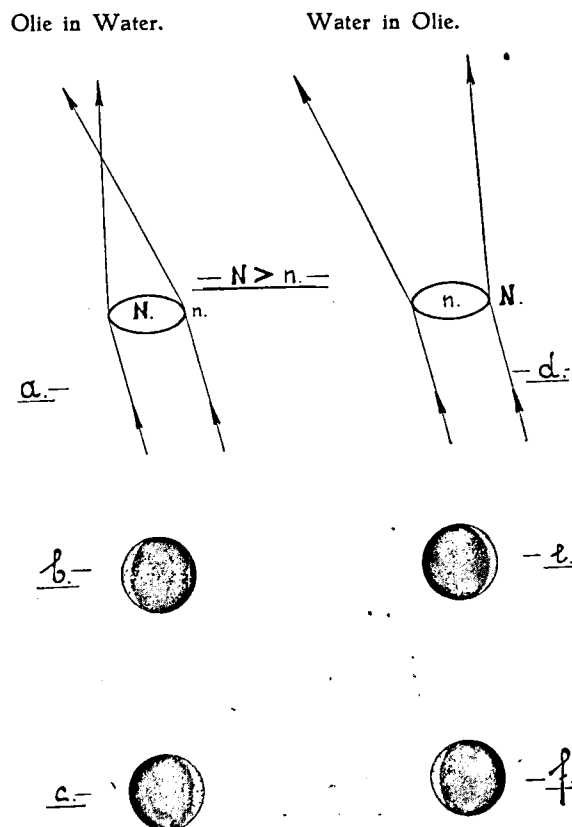
In het algemeen kan men dus zeggen, dat bij rechtsche, evenwijdige verlichting, men druppels met een grooteren brekings-index dan hunne omgeving rechts verlicht ziet in het microscoop (dus oliedruppels in water), terwijl men druppels met een kleineren brekingsindex dan hunne omgeving links verlicht ziet (dus waterdruppels in olie).

Daar een scheeve, evenwijdige verlichting praktisch soms moeilijkheden geeft, kan men evengoed met hollen spiegel en condensor werken zonder scheeve belichting, als men de rechter- of linkerhelft van de lichtstralen maar met een diaphragma tegenhoudt. Ik verwijs hiervoor naar de publicatie van Schroeder van der Kolk. Praktisch heeft men dus niets anders te doen dan het Irisdiaphragma van het microscoop geheel te openen en een halfvemaan-vormig diaphragma tusschen spiegel en condensor te schuiven en het

microscoop is gereed voor de bepaling van het emulsie-type.

Bij *rechtsche* belichting heeft men te doen met het type *Olie in Water* als men de *druppels rechts verlicht* en *links donker* ziet en met het *Water in Olietype* als men de druppels andersom verlicht ziet.

Om de fijnere structuren der emulsie's bij sterke vergrotingen te bestudeeren is het noodig meer licht af te schermen. Men kan dan gebruik maken van



een diaphragma met kleinere, sector-vormige opening. Bij microscopen, die eene inrichting hebben om het diaphragma over eenigen afstand heen en weer te schuiven kan men een geheel gesloten diaphragma gebruiken en daarmee de stralen min of meer zijdelings door laten gaan. Deze methode geeft de beste beelden.

Op deze wijze kan men dus zonder iets aan de emulsie te veranderen of toe te voegen, met volkomen zekerheid het type bepalen. Bij sterkere vergrotingen ziet men dikwijls de beide typen naast elkaar b.v. olie-druppels in water, doch in de oliedruppels weer kleinere waterdruppels, enz. . .

Er is nog één geval, waaraan gedacht moet worden, n.l. wanneer het praeparaat kleine luchtbelletjes bevat. Deze bevinden zich óf in olie óf in water, doch steeds in een medium met grooter brekingsindex. De luchtbelletjes gedragen zich daarom steeds als het type water in olie, waardoor ze voor waterdruppels aangezien zouden kunnen worden.

Daar echter het verschil in brekings-index tusschen lucht en water of olie grooter is dan tusschen water en olie onderling, ziet men de randen van de luchtbelletjes in het beeld steeds véél dikker dan van

⁴⁾ Schroeder van der Kolk, Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrem Brechungsindex 1906.

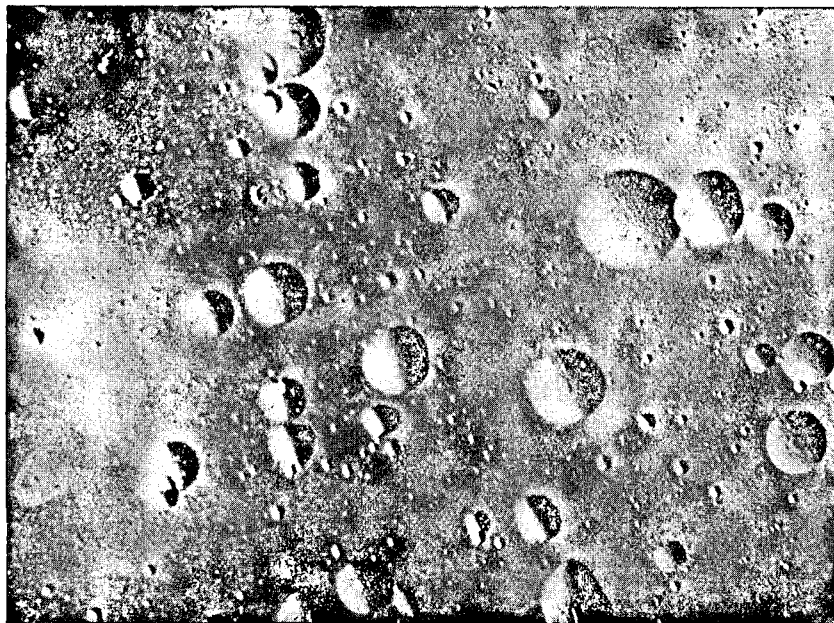


Fig. I.
Water in olie.
Verlichting rechts-onder.
Vergrooting 50 X.

Waterdruppels in olie. De kleine druppeltjes, welke op de groote druppels te zien zijn, geven hetzelfde beeld als de groote druppels (links-boven verlicht), hetgeen bewijst, dat de kleine druppels óók water in olie zijn en niet oliedruppeltjes in de groote waterdruppels.

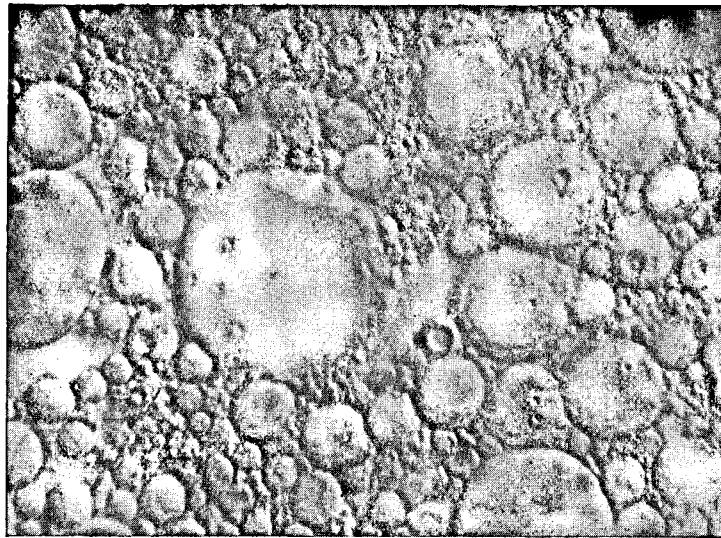


Fig. II.
Olie in water.
Verlichting rechts-onder.
Vergrooting 220 X.

Oliedruppels in water. Hier zijn er wél kleine waterdruppels verdeeld in de grotere oliedruppels. Ongeveer in het midden en recht daarboven ligt een groote waterdruppel in een iets grotere oliedruppel. Onderaan, middenin: een oliedruppel, daarin een waterdruppel, daarin een oliedruppeltje.

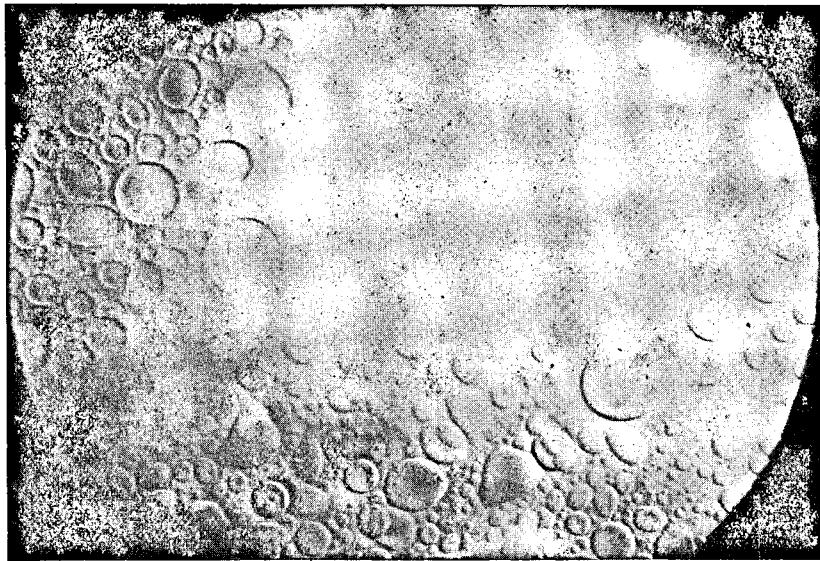


Fig. III.
Olie in glycerine.
Verlichting rechts-onder.
Vergrooting 50 X.

Oliedruppels in glycerine. De strook, waarin geen emulsiestructuur te zien is, gaat van rechts onder naar links boven door het praeparaat. Rechts er van bevinden zich de oliedruppels in waterrijge glycerine (druppels bovenaan verlicht), links er van in waterige glycerine (druppels, onderaan verlicht). De rand van het dekglas moet men zich links van de foto denken, parallel aan de strook met onzichtbare druppels.

olie- of waterdruppels. Wanneer men dus twijfelt of men met een luchtbel of met een waterdruppel te doen heeft, verwijdert men het speciale diaphragma en beschouwt men het beeld met geheel geopende iris. Het microscopische beeld is dan door te sterke verlichting bijna geheel verdwenen, alleen ziet men eventueel aanwezige luchtbellens zeer duidelijk door hun dikke zwarte randen.

Een demonstratief voorbeeld van het bovenstaande verkrijgt men, door een weinig plantaardige olie in waterrijke (of nagenoeg waterrijke) glycerine te verdeelen. De emulsie, die dan ontstaat, is wel niet langen tijd bestendig, doch de groote viscositeit van de glycerine voorkomt toch een spoedig samenvloeien der oliedruppels. Daar de brekingsindex van waterrijke glycerine bij kamertemperatuur 1.474 is, ziet men bij rechtsche belichting de oliedruppels in de glycerine links verlicht en rechts donker. Laat men nu het praeparaat onder een dekglasje eenige uren liggen, dan neemt de glycerine aan den rand van het dekglas water uit de lucht op, waardoor de brekingsindex afneemt en ten slotte daalt onder die van olie (± 1.45). Aan den rand van het praeparaat ziet men daarom het verlichtingsbeeld omgekeerd (oliedruppels rechts verlicht en links donker) terwijl in het midden het beeld hetzelfde gebleven is. Tusschen deze twee gebieden in is een strook, waarin de brekingsindices van glycerine en olie dezelfde zijn; daar ziet men nagenoeg niets van de emulsiestructuur. Begrijpelijk is, dat deze strook parallel loopt aan de randen van het dekglas.

Het spreekt vanzelf, dat de hier beschreven methode op alle emulsies toegepast kan worden, wanneer van de fasen de brekingsindices bekend zijn.

Delft, Mei 1929.

INGEKOMEN VERHANDELINGEN.

Voor het Chem. Weekblad:

- S. H. Meihulzen, Waterbepalingen in melkpoeder.
M. Jansen, Over het β -2.4.5.-trimethoxyphenylaethylamine.
A. H. W. Aten, L. Boerlage en S. Cannegieter, Het gebruik van trioden bij electrochemische metingen.
W. P. Jorissen en B. L. Ongkiehong, Over het uitdooven van vlammen.
A. E. van Arkel en J. H. de Boer, De chemische binding als electrostatisch verschijnsel. XI, XII, XIII.
P. Nebbeling, De omkeering volgens Walden.

Voor het Rec. trav. chim.:

- H. Gilman and A. P. Hewlett, A trap for carrying out reactions in an inert atmosphere.
H. Gilman and F. Schulze, Some quantitative studies with beryllium dimethyl.
J. van Alphen, Anisil. I.
W. F. Brandsma, On reaction velocities. III.
H. G. Roeberson, Ueber die Zersetzung von $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in anhydrißches CaCO_3 .
H. Gilman, and R. E. Brown, The distillation of magnesium-dimethyl from methylmagnesium chloride.
A. F. Holleman, Les acides sulfoniques des m- et p-xylènes et du mesitylène et quelques-uns de leurs dérivés.
H. I. Waterman and H. A. van Westen, Preparation of isoprene with a theoretical hydrogen value.
H. I. Waterman and E. B. Elsbach, Citronellal. III.
W. Reinders and A. Klinkenberg, Das ternäre System Strontiumoxyd—Saccharose—Wasser. I.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN.

- L. Maugé, Les industries de l'azote; Paris et Liège, Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1929, 684 blz.
J. Pollak, Makrochemische Untersuchungsmethoden der Pharmazie, E. Abderhalden, Handb. der biol. Arbeitsmethoden, Lief. 298; Berlin und Wien, Urban & Schwarzenberg, 1929, 679 blz.
M. Dolch, Betriebsmittelkunde für Chemiker Leipzig, Otto Spamer, 1929, 336 blz.
C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., 4. Band, Die Technologie der Fermente; Leipzig, Georg Thieme, 1929, 370 blz.
P. Debije, Polare Molekeln; Leipzig, S. Hirzel, 1929, 200 blz.
F. W. Küster, Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 35. bis 40. Aufl.; Berlin und Leipzig, W. de Gruyter & Co., 1929, 187 blz.
J. Schmidt, Jahrbuch der organischen Chemie, XIII. Jahrgang, Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1926; Leipzig und Wien, F. Deuticke, 1929, 256 blz.
P. H. Heijnen, Verbrandingsverschijnselen, scheikunde in verband met het leven van menschen, dieren en planten, 6e druk; Groningen, J. B. Wolters, 1929, 148 blz.
W. Reindersma en T. van Lohuizen, Nieuw leerboek der natuurkunde, eerste deel; Groningen, J. B. Wolters, 1929, 322 blz.
W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre; Hamburg, Henri Grand, 1924, 72 blz.
Fr. Nölke, Entwicklung im Weltall, Kosmogonische Probleme und Hypothesen; Hamburg, Henri Grand, 1926, 134 blz.
V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Band II; Leipzig, S. Hirzel, 1929, 669 blz.
K. Brass, Praktikum der Färberei und Druckerei, 2. Aufl.; Berlin, J. Springer, 1929, 104 blz.
H. T. Barnes, Ice engineering; Montreal, Renouf Publishing Co., 1928, 364 blz.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Gedurende Augustus lette men er goed op, de gecorrigeerde drukproeven terug te zenden aan het adres, dat daarop is aangegeven.

* * *

Niet gebruikt wordende jaargangen en afleveringen van het Chemisch Weekblad. In verband met eenige aanvragen, o. a. van Vlaamsche bibliotheken, wordt men vriendelijk verzocht jaargangen en afleveringen van het Chem. Weekblad, op het bezit waarvan men niet meer prijs stelt, begin September aan het Redactie-bureau, Hooge Rijn-dijk 11, Leiden, te zenden.

* * *

Wie kent een leverancier van Kothinsky-cement voor het bevestigen van messing aan glas?

* * *

Men wordt verzocht, mededeelingen voor „Personalia”, drukproeven en verdere, voor het Chem. Weekblad bestemde, stukken te zenden aan Mejuffrouw N. Joosting, Kruisstraat 11, Utrecht. Inkomende handschriften (ook die voor het Recueil) worden eerst van 2 September af beoordeeld.

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 aangeboden:

Chem. Weekblad 1911—1919 in afl.

Ter overneming gevraagd:

Pharm. Weekblad jaarg. 1—39 (1865—1902).

De hoofdredacteur (redacteur-administrateur) zal gaarne ontvangen: jaargangen en afleveringen van het Recueil, op 't bezit waarvan men niet meer prijs stelt.