

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Hoofdredacteur: Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18,
(part. adres: Hooze Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. R. T. A. Mees,
Dr. J. W. Terwen en Ir. F. G. Waller.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — 75^{ste} Algemeene Vergadering. — Aangeboden betrekkingen, werk, enz. — Dr. J. Hoekstra, Vormbaarheid en veerkracht, speciaal bij ongevulcaniseerde rubber. — Ing. D. J. W. Kreulen, Steenkoolbitumina, III. — Ing. D. J. W. Kreulen en Drs. H. P. den Otter, Steenkoolbitumina, IV. — Ir. P. S. Klunne, Laboratoriummededeeling. — Boekaankondiging. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Vergaderingen der Secties. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Candidaat-leden per 1 Januari 1935:

- 54: Lessen (Mej. J. W. van), cand. scheik. ing., den Haag, Frankenslag 329; voorgesteld door Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen te Delft en Dr. Ir. N. Vermaas te Schiedam.
- 55: Ottenhoff (Ir. P.), den Haag, Frankenslag 89; voorgesteld door Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen en Ir. Jac. Stuurman, beiden te Delft.
- 56: Diehl (Mej. J. M.), cand. scheik. ing., den Haag, Copernicusstraat 99;
- 57: Brobbel (Mej. L. M.), cand. scheik. ing., Dordrecht, van Bleijenburgstraat 18;
- 58: Bie (G. J. van der), cand. scheik. ing., den Haag, Tuin-fluiterlaan 30;
- 59: Groenou (H. Broese van), cand. scheik. ing., den Haag, Nieboerweg 211; allen voorgesteld door Prof. Dr. Ir. G. van Iterson Jr. en Mej. Dr. Ir. A. C. Sloep, beiden te Delft.
- 60: Vrijburg (Dipl.-Ing. R.), den Haag, Prins Mauritslaan 9; voorgesteld door Dipl. Ing. M. L. Goedkoop te Laren en Dr. Ir. F. Ph. A. Tellegen te Delft.
- 61: Pelt Jr. (A. J. van), chem. cand., Amsterdam-W., Surinameplein 7; voorgesteld door Dr. M. C. Geerling en Dr. L. M. F. van de Lande, beiden te Amsterdam.
- 62: Hartogensis (H.), chem. cand., den Haag, Valkenboschlaan 149.
- 63: Hartogensis (F.), chem. cand., den Haag, Valkenboschlaan 149 (lid-huisgenoot); beiden voorgesteld door Dr. W. B. van Horssen te Leiden en Dr. J. van Heiningen te Koudekerk a/d Rijn.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 24: Alphen (Dr. J. van), Leiden, de Mey van Streefkerkstraat 20.
 „ 25: Bastide (Dr. G. L. C. la), Laren (N.-H.), „Rondebosch“, tijdelijk, chem. adviseur Nima.
 „ 26: Bergen (Dr. L. A. van), Helmond, Aarle-Rixtelscheweg 17.
 „ 30: Brouwer (Dr. L. G.), Deventer, tijdelijk leeraar Handelsschool.
 „ 32: Bijl (Dr. H. C.), Amsterdam-Z., Harmoniehof 9.
 „ 42: Haarsma (Dr. M. J. F.), Genève (Suisse), Avenue de Miremont 1.
 „ 67: Reith (Dr. J. F.), Utrecht, Mr. Tripkade Oostzijde 1.
 „ 70: Samwel (Dr. P. J. P.), Modjokerto, Java (N.O.-I.), scheik. b/d Spir. fabriek „Wates“.

Wie kent het adres van:

- Ir. G. A. M. Heim, vroeger: Arnhem, Huyghenslaan 26 en W. L. C. Veer, chem. cand., vroeger: Leiden, Rijsburgerweg 181?
 Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

Aan de inzenders van verhandelingen, bestemd voor het Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Het Algemeen Bestuur heeft in overleg met de Redactie van het Recueil besloten, van 1 Januari 1935 af, *niét alleen het lidmaatschap van de Ned. Chem. Ver., maar bovendien het abonnement op het Recueil* voor inzenders van verhandelingen (bij verhandelingen, die onder de namen van 2 of meer auteurs verschijnen, voor één hunner) verplichtend te stellen, tenzij de verhandeling een uittreksel is uit een dissertatie, en alleen onder den naam van den promovendus verschijnt, in welk geval slechts het lidmaatschap van de Ned. Chem. Ver. van dezen zal worden geëischt.

75^{ste} ALGEMEENE VERGADERING

van de NEDERL. CHEMISCHE VEREENIGING

op VRIJDAG 28 DECEMBER 1934

te AMSTERDAM.

AGENDA: Zie de aflevering van 8 December 1934.

* * *

Het Algemeen Bestuur wekt de leden op, deze dubbele Jubileumsvergadering (immers de 75^{ste} Algemeene Vergadering en tevens die, waarin het feit, dat het in 1935 vijftig jaar geleden zal zijn, dat van 't Hoff zijn theorie van den osmotischen druk ontwikkelde, door Prof. Cohen ter plaatse, waar die theorie is ontstaan, zal worden herdacht) in grooten getale te bezoeken.

Voor hen, die zich niet aangetrokken gevoelen tot de sectie-vergaderingen en toch den middag op nuttige wijze willen passeeren, is een excursie georganiseerd naar het Koloniaal Instituut. Prof. Dr. L. P. de Bussy zal de deelnemers om half 2 ontvangen en hen rondleiden in laboratorium en museum. Dit belooft dus een zeer leerrijk bezoek te worden.

Wat de meer materiële genoegens op 28 December a.s. betreft, beveelt het Algemeen Bestuur den leden deelneming aan den kouden koffiemaaltijd in Restaurant Eik en Linde, Pl. Mid-denlaan 46, aan. (Prijs f 0.90 p. p., incl. dranken). In de ochtendvergadering zal gelegenheid bestaan, zich hiervoor aan te melden.

Tenslotte hoopt het Algemeen Bestuur, dat vele leden den dag zullen besluiten met een gemeenschappelijk middagmaal, dat, zooals gebruikelijk, in Restaurant Polmanshuis zal worden gehouden. Ook hiervoor zal men zich ter vergadering kunnen aanmelden.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadsingel 23f, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Voor de vergaderingen der Secties zie blz. 768.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.

Octrooibureau zoekt met 1 Febr. 1935 een scheik. ing. of doctor i. d. chemie. Vereischten: eenige jaren praktijk in de industrie en goede talenkennis. Zie verder de adv. in No. 49.

678 : 620.17

VORMBAARHEID EN VEERKRACHT, SPECIAAL BIJ ONGEVULCANISEERDE RUBBER

door

J. HOEKSTRA.

Wie zich heden ten dage enige tijd met de elastische en plastische eigenschappen van een plastisch-elastische stof zoals ongevulcaniseerde rubber heeft beziggehouden, moet wel tot de conclusie komen, dat een betrouwbare vaste basis van empirische kennis op dit gebied eigenlijk nog niet bestaat. Over de theorie der plasticiteit en ook over die van het samengaan van plasticiteit en elasticiteit heeft Prof. J. M. Burgers¹⁾ enige tijd geleden op de plasticiteitsdag van de Stichting voor Biophysica een zeer principiële en veelomvattende uiteenzetting gegeven. Voor den experimentelen onderzoeker op het gebied der plasticiteit was het hierbij echter opvallend, dat de grondslagen voor het elastisch en het plastisch gedrag of in het midden werden gelaten (eenvoudig voorgesteld als een, niet nader bepaalde, functie), of zo eenvoudig werden aangenomen, dat ze weer te geven zouden zijn door middel van een stelsel van stalen veren en zuigers met constante wrijving. De herkomst is hier al direct duidelijk: hydrodynamica en mechanica, grof gezegd de mechanische eigenschappen der anorganische materialen. Waar zou men ook een ander uitgangspunt vandaan moeten nemen? De hoogpolymere stoffen, waar het hier in de eerste plaats om gaat, hebben tot nu toe het geheim hunner mechanische grondeigenschappen nog kunnen bewaren. Een enkel aangrijpingspunt is er. Meyer, Susisch en Valkó²⁾ hebben in een algemene beschouwing over de elastische eigenschappen van hoogpolymere stoffen waarschijnlijk gemaakt, dat de elasticiteit van deze stoffen eigenlijk berust op de dwarsbeweging der lange moleculen en dus zeer analoog is aan de elasticiteit van gassen. Hun zeer sterke argument in deze is het opvallende feit, dat de elasticiteit van rubber b.v. een positieve temperatuurcoëfficiënt vertoont, welke ook wat de grootte-orde betreft, met de thermodynamische consequenties hunner onderstelling overeenstemt. Bedenken we nu, dat behalve deze zeer grote afwijking in het mechanisme van de elasticiteit bij rubber en bij metalen, ook het directe, empirische kracht-rek-diagram van rubber (de bekende S-kromme) met generlei waarnemingen van eenvoudige anorganische materialen overeenstemt, dan wordt het alles bijeen wel zeer onwaarschijnlijk, dat de in de beelden met zuigers en veren uitgedrukte grondeigenschappen bij een stof als rubber ook werkelijk zullen mogen worden toegepast. Voor andere hoogpolymere stoffen geldt precies hetzelfde.

Het feit dat, ondanks het voorgaande, de metingen van Scott³⁾, die van Peek⁴⁾ en die van Houwink⁵⁾, tenminste op een groot deel van de onderzochte gebieden van vloeijing, een verbluffende overeenstem-

ming met de theorie hebben opgeleverd, kan hierbij geen verwondering baren. Immers, die overeenstemming trad steeds op bij relatief grote schuifspanningen, d.w.z. schuifspanningen die groot geacht konden worden tegenover die intramoleculaire of thermokinetische krachten; de laatste vielen dus praktisch tegenover de eerste weg, er trad een vloeijing op, die meestal zuiver visceus genoemd kon worden. Bij kleinere schuifspanningen bleef echter het beeld van de vormveranderingen en vloeijingen, ondanks de analyse, door de genoemde auteurs op hun metingen toegepast, vrij onoverzichtelijk.

Komt men echter op het gebied der nog kleinere schuifspanningen, zo treedt bij de elastisch-plastische stoffen de wel zeer ingewikkelde elasticiteit-metrelaxatie op, waarbij ook vloeijing misschien nog iets aanwezig blijft, doch verwaarloosd mag worden. Op dit gebied, waartoe b.v. de gehele elasticiteit, de relaxatie, de elastische nawerking en de hysteresis in het kracht-rek-diagram van rubber en van vele vezelstoffen behoort, is (o.a. bij rubber) al heel wat theoretisch en experimenteel werk verricht, zonder dat het onderzochte quasi-elastische gedrag opgehelderd mag heten. Dit gebied, waar geen werkelijk blijvende vormverandering is, waar dus geen eigenlijke stroming optreedt, mag men niet meer bij de echte plasticiteit rekenen en blijft dus verder buiten beschouwing.

Tussen het gebied der viskeuze of quasi-viskeuze vloeijing en dat der „bizardere” elasticiteit, welke hoogmoleculaire stoffen vertonen, ligt nu dus het technisch zowel als wetenschappelijk buitengewoon belangwekkende traject, waar „viscositeit” en „elasticiteit” een even grote rol spelen, en op onontwarpbare, althans onontwarde, wijze in elkander grijpen. Onze kennis van dit gebied is kleiner dan men meent, ondanks het verdienstelijke werk van bovengenoemde onderzoekers. De redenen, die volgens mij voor dit gebrek aan kennis aansprakelijk moeten worden gesteld, zullen in het volgende nader aan de orde komen.

Tracht men het mechanische gedrag van een elastisch-plastische stof te analyseeren, zo zal men in de eerste plaats willen proberen, een scheiding te maken tussen die gedeelten der vervorming, welke na het wegnemen der vervormende krachten ook op den duur blijven bestaan en die, welke vanzelf weer verdwijnen, d.w.z. tussen de plastische en de elastische, of kwasi-elastische vervormingen. Is dit doel eenmaal bereikt, is het mogelijk door middel van een bepaalde methode alleen (quasi-)elastische- of alleen plastische vervormingen te bestuderen, dan komt onmiddellijk als tweede probleem aan de orde het onderzoek van de eigenlijke plasticiteit, naar de voor verschillende stoffen geldende grondvergelijkingen en het toepassen dezer vergelijkingen op verschillende gevallen van vervorming.

Ik wil in het volgende ten eerste de mogelijkheid ener dergelijke scheiding nader onder de ogen zien, vervolgens het eigenlijke plasticiteit-onderzoek globaal behandelen en ten slotte als conclusie de meest wenselijke richting voor verder onderzoek trachten aan te geven.

Het belang van een ontleding van het mechanische gedrag ener hoogpolymere stof in een elastisch en een plastisch deel blijkt m.i. wel uit het volgende

¹⁾ J. M. Burgers. *Nederl Tijdschr. Natuurkunde* 1, 209—24 (1934).

²⁾ K. H. Meyer, Susisch, Valkó, *Kolloid-Z.* 59, 208—16 (1932).

³⁾ J. R. Scott, *Trans Inst. Rubber Ind.* 7, 169—186 (1931—32).

⁴⁾ R. L. Peek Jr., *J. Rheology* 3, 345—72 (1932).

⁵⁾ R. Houwink, *Physikalische Eigenschaften u. Feinbau v. Natur u. Kunstharzen*, Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1934.

voorbeeld, dat ontleend is aan de wetenschappelijk-technische literatuur. Uit een onderzoek van Stamberger⁶⁾ is gebleken, dat geplasticeerde rubber, welke, naar bekend is, zijn „plasticiteit” (weekheid) onbepaald lang bijna onveranderd behoudt, dit niet meer doet, wanneer zij gemengd is met veel roet (gaszwart); dergelijke mengsels nemen in de loop van enkele dagen na het mengen zeer belangrijk in hardheid toe.

We zouden hier meer van willen weten, b.v. of deze toeneming in hardheid berust op een „aan elkander metselen” van de rubbermolekulen of „micellen” door het roet, waarvan dan een hoogere vloeigrens en wellicht een kleinere relaxatie een gevolg zouden kunnen zijn; dan wel of er beïnvloeding der elastische elementen van de rubber plaats vindt en dus vergroting der elasticiteit. Onze kennis van de grondvergelijkingen van de elastisch-plastische toestand niet alleen, maar vooral ook ons onvermogen, een behoorlijke scheiding tot stand te brengen tussen het elastische en het plastische deel der experimenteel veroorzaakte vormveranderingen, laten ons ten eenenmale niet toe, een oplossing van deze vragen zelfs maar te zoeken.

Niet alleen bij het researchwerk, dat zooals in het bovenstaande voorbeeld in dienst staat van scheikundige vraagstellingen, ook bij het zuiver technische en bij het mechanisch physische onderzoek, leidt een onjuiste scheiding vaak tot verwarring en foutieve conclusies.

Zo meet men in de praktijk van het rubberonderzoek en de fabriekscontrole vrij vaak de z.g. „recovery”. Het woord spreekt voor zichzelf en zou vertaald kunnen worden met: terugvering. Men perst hiertoe het materiaal een bepaalde tijd met een bepaalde kracht samen; ook kan men geen bepaalde kracht gebruiken, maar de vervormingssnelheid vastleggen. In fig. 1 is het laatste principe, dat enigszins met dat door Karrer⁷⁾ gebruikt overeenkomt, schematisch weergegeven. Een excentriek, door een syn-

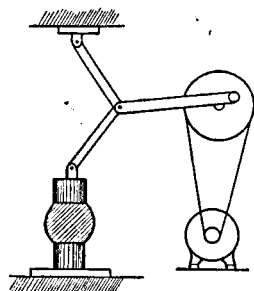


Fig. 1.

chrone motor gedreven, duwt door een hefboomstelsel een stempel omlaag, waardoor het materiaal wordt samengeperst; de stempel gaat daarna weer omhoog, waarbij het materiaal wordt losgelaten. Een inrichting tot meting van de dikte blijft echter met het samengeperste proefstukje in aanraking, en geeft de terugvering op deze wijze aan. Het vastleggen van de vervormingssnelheid in plaats van de vervormende kracht geeft ongetwijfeld een betere aansluiting aan wat in de meeste bewerkingsmachines met

het materiaal gebeurt, maar overigens maakt het met het oog op de volgende beschouwingen niet veel verschil. Dezelfde bezwaren blijven van kracht.

Een voorbeeld van een apparaat, dat geschikt is om de „recovery” na samenpersen met constante kracht te meten, is de op de Rijksrubberdienst te Delft ontworpen en gebruikte balans-plastometer⁸⁾. Hierbij wordt een rubberproefje tussen twee stempels A en B (zie fig. 2) samengeperst door een gewicht (op de fig. niet getekend), dat aan het juk D

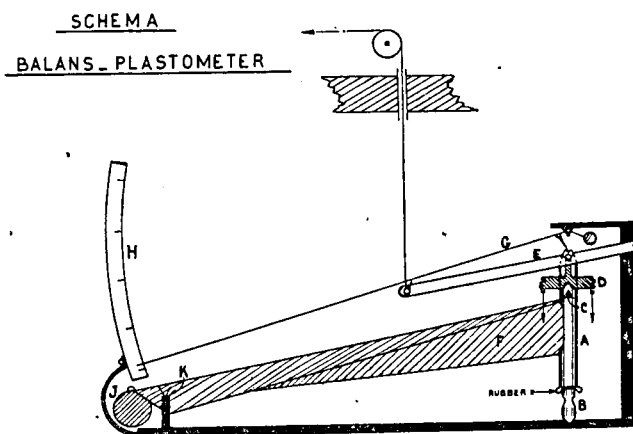


Fig. 2.

bevestigd is, en waarvan de kracht op het mes C, dat aan de stempel A is bevestigd, wordt overgebracht. Door middel van de hefboom E kan het gewichtdragende juk D van mes C worden afgeheven. Is dit gewicht afgeheven, dan is de balans F met de stempel A en het tegenwicht J (draaipunt in K) net in evenwicht. Onverschillig, of het gewicht in werking is of niet, kan de dikte van het rubberproefje elk moment door middel van naald G op schaal H worden afgelezen.

Een enkel stel cijfers, zooals er in de literatuur vele opgegeven worden, zij ter illustratie weergegeven. Het betreft een vermeende vrij grote invloed van benzidine op de *veerkracht* van ongevulcaniseerde rubber. Proefjes geplasticeerde rubber, waarin verschillende hoeveelheden van deze stof gemengd waren, werden 3 min samengeperst in een dergelijke plasticiteitspers; de bereikte dikte werd „flow-number” genoemd. Daarna werden de proefjes snel uit het apparaat genomen, 1 min gewacht, en de dikte weer bepaald; de toeneming van de dikte werd als „recovery” opgegeven. Het is zonder meer duidelijk, dat dit laatste getal opgegeven behoort te worden als het quotient van de toeneming van de dikte bij de recovery, gedeeld door de na persen bereikte dikte, dus b.v. als een percentage; dit „percentage van vering” is daarom aan de onderstaande cijfers uit „Vanderbilt News”⁹⁾ toegevoegd.

Invloed van benzidine op elasticiteit en plasticiteit van rubber.

	Geen benz.	1/16 dl. benz.	1/8 dl. benz.	1/4 dl. benz.
„Flow number”	364	434	454	445
„recovery”	14	30	48	32
percent van vering	4 %	7 %	10 %	7 %

Het effect, dat volgens de „recovery”-cijfers heel

⁶⁾ P. Stamberger, Kautschuk 7, 182-6 (1931).

⁷⁾ E. Karrer, Ind. Eng. Chem. An. Ed. 1, 158-9 (1929).

⁸⁾ J. Hoekstra, Physics 4, 285 (1933); Kautschuk 9, (1933).

⁹⁾ Anon., Vanderbilt News 1, 11-19 (1931).

groot schijnt, wordt na de aangegeven correctie al heel wat geringer.

Doch ook met de aangegeven correctie is nog geen „scheiding tussen plasticiteit en elasticiteit” tot stand gebracht! De bovenstaande cijfers, zowel die voor „recovery” als die voor %-vering, vertonen paralleliteit met die voor de weekheid (technisch „plasticiteit” genoemd). Dit is geen toeval. Karrer c.s.¹⁰⁾ geven b.v. aan de hand van een groot aantal bepalingen aan, dat de met zijn methode bepaalde waarde van de elasticiteit praktisch een functie is van de „plasticiteit”. Een dergelijke samenhang is echter bij het nader beschouwen der gebruikte meetmethoden *a priori* te verwachten, en mag niet als een materiaal-eigenschap opgevat worden. Wat toch is het geval? Men drukt een bepaalde tijd samen. Op deze wijze meent men een nauwe aansluiting met de meeste materiaalvervormende machines (kalanders, spuiten) te bereiken, waar eveneens het materiaal een bepaalde tijd lang wordt vervormd; de „terugvormingen”, die na zulk een technische bewerking optreden, wenst men nu juist te leren kennen. Maar met dit samendrukken gedurende een bepaalde tijd verdwijnt nu juist de mogelijkheid, een scheiding tussen plasticiteit en elasticiteit te maken! Niet alleen, dat een weker materiaal in die bepaalde tijd veel verder zal worden samengedrukt dan een harder, en dientengevolge ook minder zal terugkomen; dit bezwaar ware nog te ondervangen, door niet met een bepaalde kracht, maar eenvoudig met een bepaalde snelheid samen te persen. Wat hier de bedoelde scheiding onmogelijk maakt, is niet anders dan „relaxatie”: spanningen, opgeroepen in een plastisch-elastisch materiaal, verdwijnen van zelf en dit verschijnsel is des te sterker, verloopt des te sneller, naarmate het materiaal weker is. Deze samenhang ligt wel in de rede, is echter niet *a priori* gegeven; zij zal ook bij het vergelijken van verschillende materialen wel niet steeds opgaan. In het algemeen echter, en zeker bij een stof als ongevulcaniseerde rubber, kan men zeggen, dat de relaxatie toeneemt met de „plasticiteit”. M.a.w., wanneer men gelijke tijden samendrukt, en daarna het gewicht opheft, dan zijn bij het wekere materiaal de in den aanvang opgewekte spanningen al weer veel verder verdwenen, dan bij het hardere. Het geweldige verschil in terugvering, dat men bij deze wijze van meten tussen een week en een zacht materiaal van dezelfde soort vindt, is dus in de eerste plaats toe te schrijven aan het verschil in plasticiteit (vergel. fig. 4).

Er is nu echter m.i. wel een methode te vinden, waarbij zodanig gemeten wordt, dat deze door relaxatie veroorzaakte bezwaren tot een minimum worden teruggebracht. Deze methode, welke ik bij het werken met de balansplastometer steeds gebruik, berust op het volgende:

De relaxatiesnelheid, de snelheid waarmee de opgeroepen spanningen in het vervormde proefstuk weer verdwijnen, is in hoge mate afhankelijk van de weekheid van het onderzochte materiaal. Laten we nu eens aannemen, dat deze snelheid bij eerste grove benadering omgekeerd evenredig is, niet aan wat we bij de gebruikelijke plastometrische bepalingen noemen de „plasticiteit” (d.i. de dikte, welke het proef-

stukje na een bepaalde tijd persen bereikt heeft), maar aan de tijd, nodig om door middel van een bepaald gewicht het proefstukje tot een bepaalde dikte samen te persen. Het is me niet mogelijk, deze onderstelling in een exactere vorm te gieten, maar het schijnt redelijk, te onderstellen, dat aan de ene kant inwendige spanningen even snel verdwijnen, als aan de andere kant uitwendige krachten vermogen, met die spanningen corresponderende vormveranderingen op te wekken; alles bij een en hetzelfde materiaal en bij een en hetzelfde proefstukje.

We komen nu bij deze vooronderstellingen tot een eenvoudige meetmethode, zo niet van de elasticiteit zelf, dan toch van een grootheid, die in de eerste plaats van die elasticiteit afhangt. We moeten daartoe *niet een bepaalde tijd*, maar *tot een bepaalde dikte samenpersen*, alvorens we het gewicht opheffen en het verloop der „recovery” gaan volgen. Indien de hiervoor gegeven onderstelling ten naastenbij juist is, geven we daarmee de relaxatie in beide gevallen a.h.w. gelijke kansen. Het weke materiaal zal sneller samengedrukt worden, de sterkere relaxatie zal korter tijd kunnen werken. Bij het hardere materiaal juist andersom.

Een en ander zij aan enkele metingen, in fig. 3 neergelegd, gedemonstreerd. Hier geven vooreerst de

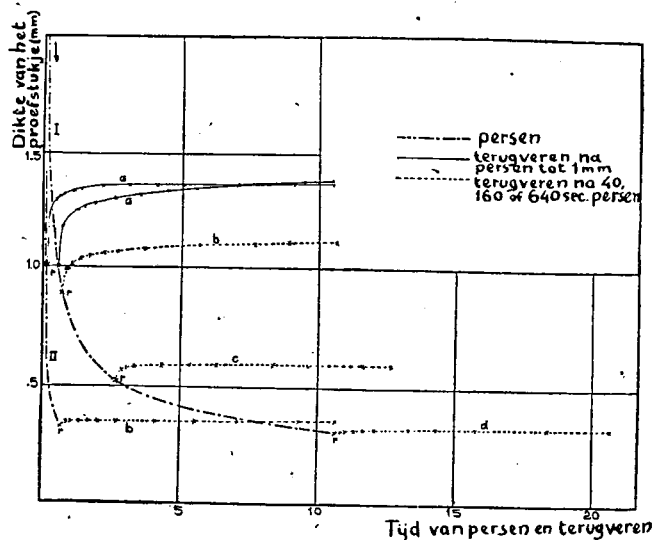


Fig. 3.

lijnen I en II het verloop aan van het samendrukken in de balansplastometer van 2 monstertjes rubber, waarvan de een zeer kort, de ander zeer lang geplasticeerd was. Telkens bij de punten „r” werd het samendrukken onderbroken en verder de „recovery” vervolgd. De lijn I met zijn 4 zijtakken a, b, c en d geeft zodoende het resultaat van 4 recovery- of veringmetingen weer aan het hardere materiaal, de lijn II met zijn zijtakken a en b die van 2 aan het zachtere. Vergelijkt men nu de veringen, welke bij het hardere materiaal na verschillende tijden samenpersen optreden, zo blijkt, naar ook volgens de voorgaande overwegingen noodzakelijk moet optreden, deze vering bij langer voorafgaande samenpersing buitengewoon sterk af te nemen. Vergelijkt men verder de vering van het hardere en het zachtere materiaal, beide na 40 sec persen bepaald (dus I b en II b), zo schijnt weer het wekere een veel geringere elasticiteit te bezitten. Heel anders wordt het resul-

¹⁰⁾ E. Karrer, J. M. Davies, E. O. Dieterich, Ind. Erg. Chem Anal. 2, 96 (1930).

taat echter, wanneer men proefjes van beide materialen vooraf niet gelijke tijden, maar beide tot 1 mm comprimeert; uit Ia en IIa blijkt, dat dan de vering vrijwel gelijk is!

Natuurlijk moet ook bij deze methode in het oog gehouden worden, dat feitelijk geen elasticiteit gemeten wordt, maar een vormverandering. Deze vormverandering is echter wel direct een gevolg van de opgewekte elastische spanningen. Daar de terugvering zelf een langzaam proces is (langzamer, naarmate het materiaal harder is, tenminste bij ongevulcaniseerde rubber), zal ook gedurende de terugvering relaxatie optreden; ook hier zal echter weer de kortere duur van de bij het weke materiaal snellere terugvering aan de door deze weekheid sterkere relaxatie minder kans geven, zodat men in de uiteindelijke terugvering inderdaad een maat mag zien voor de elasticiteit.

We zien dus, dat het treffen van een enigermate doelmatige scheiding tussen de twee soorten van vormverandering nog wel mogelijk mag heten; dat echter een werkelijk exacte scheiding nog niet kan worden bereikt.

Beschouwen we nu hierna de studie der eigenlijke plasticiteit (dus van de stromingsverschijnselen en hun grenzen), zo moeten we vooreerst wijzen op de samenhang hiervan met de hiervóór genoemde scheiding. Immers, plastische stoffen zijn gekenmerkt door een *vloeigrens*; hoe sterker deze vloeigrens bij de mechanische beproeving naar voren treedt, met des te meer recht mag men het mechanische gedrag der stof als plastisch bestempelen¹¹⁾. Zolang nu deze vloeigrens niet bereikt is, zijn de vervormingen der plastische stof alleen elastisch of quasi-elastisch. In de grondvergelijking voor de plastische stroming zal dus de vloeigrens f moeten voorkomen; kent men nu experimenteel het verband tussen de

schuifspanning τ en de schuifsnijheid $\frac{dv}{dx} = D$ (zie fig. 4), zo moet het mogelijk zijn, hieruit de grondvergelijking op te stellen; meet men dan ook de grens, waartoe de vervorming gebracht kan worden, voordat er stroming optreedt (d. i. de vervorming bij de voor het elastisch gedrag maximale schuifspanningen, bij de vloeigrens), zo is de mogelijkheid gegeven, de elasticiteit te bepalen en de zo gevonden elastische vervorming bij de bij groter schuifspanningen optredende plastische stromingen van de totale vervorming af te trekken, waardoor een scheiding tussen plasticiteit en elasticiteit tot stand gebracht zou zijn. Deze werkmethode, die op zichzelf al niet eenvoudig is, omdat men steeds met quasi-elasticiteit te doen heeft, waarbij een tijdfactor optreedt, is nu echter in werkelijkheid nooit toegepast kunnen worden, daar het onmogelijk blijkt, uit de experimenteel gemeten krachten en vervormingen (of vervormingssnelheden) samenhang van τ en D te bepalen. Men is genoodzaakt, uit te gaan van een

bepaalde grondvergelijking, deze te integreren voor een bepaald type van vervorming (stroming) en het resultaat te vergelijken met de resultaten, verkregen met een apparaat, waarin dit type vervorming min of meer verwezenlijkt is. Een enkel voorbeeld moge deze „omweg” en zijn bezwaren verduidelijken.

Beschouwen we het schijnbaar zo eenvoudig proces der samendrukking van een proefje tussen parallelle platen, door middel van een constant gewicht. Door Scott en onafhankelijk van deze door Peek (l.c.) is de vloeiging, die hierbij optreedt, mathematisch geanalyseerd, waarbij zij dus uitgingen van een bepaalde, hypothetische grondvergelijking, en bovendien enkele benaderingen toepasten, welke niet geheel zeker zijn. De betrekkelijk eenvoudige grondformule van Bingham

$$D = \mu (\tau - f),$$

waarin τ de schuifspanning (zie fig. 4 links), D de schuifsnijheid $\frac{dv}{dx}$, μ de „bewegelijkheid” en f de vloeigrens voorstelt, leidt dan reeds tot een vrijwel onoverzichtelijke eindvergelijking. Erger wordt de zaak nog, wanneer men de controverse Peek-Scott onder de loupe neemt, waaruit blijkt, dat juist het trekken van de grens tussen dat deel van het vervormde materiaal, dat elastisch en dat deel, dat vis-

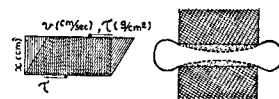


Fig. 4.

keus vervormd wordt, tot moeilijkheden aanleiding geeft. Bij het vervormen van een materiaal door samendrukken tussen parallelle platen zullen n.l. tegelijkertijd in hetzelfde proefje op verschillende punten geheel verschillende waarden van τ moeten optreden en diensgevolge zal het gedeelte, dat aan de samendrukkende platen grenst, alleen elastisch vervormd worden en niet gaan vloeien (tenzij glijden langs die platen optreedt, maar hier wordt in de plastometrie altijd speciaal voor gewaakt). Een toestand, als in fig. 1 rechts geschetst zal dus optreden. De moeilijkheid, welke in de bovengenoemde controverse tot uiting kwam, is principieel. We behoeven in het geheel niet de mathematische beschouwingen van de genoemde auteurs te volgen, maar kunnen ons beperken tot de grondformule: het gaat om de vloeigrens f . Deze f is enerzijds de aanleiding tot de grote gecompliceerdheid der uit de grondformule voortkomende vergelijkingen, anderzijds echter een factor, die bij ietwat grotere vervormingen ook wel weggelaten kan worden, vooral wanneer men uitgaat van de formule voor de quasi-viskeuze stroming volgens de Waele:

$$D = \mu' \tau^n \quad \text{of:} \quad \tau = \eta' D^{\frac{1}{n}}$$

Men kan het dus persé onmogelijk noemen, dat men uit de vergelijking van het resultaat der integratie met dat van het experiment betrouwbare conclusies omtrent de formule van Bingham, of welke andere dan ook, aan de berekening ten grondslag gelegde afhankelijkheid van τ en D , zou kunnen trekken. Men zal die verhouding nog steeds heel algemeen moeten schrijven:

$$D = \mu (\tau - f(D, t))$$

¹¹⁾ Schr. sluit zich hierbij geheel aan bij een opmerking van Dr. R. Houwink op de plasticiteitsdag der sectie voor bedrijfschemie, waar deze zei, dat het beter is, niet van plastische stoffen te spreken, maar alleen het gedrag van bepaalde stoffen onder bepaalde omstandigheden de naam „plastisch” te geven. Het is dus in het geheel niet uitgesloten, dat wat in dit stuk en ook in het algemeen als plastisch gedrag wordt bestempeld, later, bij een nauwkeuriger beschouwing der details, de naam quasi-viskeus—quasi-elastisch zal krijgen.

en de vorm der hierin voorkomende functie f aan verder experimenteel onderzoek moeten overlaten.

Het bovenstaande lijkt een poging om onze kennis van het mechanische gedrag der hoogpolymere stoffen nog kleiner te doen schijnen dan hij is. Inderdaad ben ik van mening, dat deze kennis kleiner is, dan hij schijnt: het was mijn doel, aan te tonen, dat het onbekende, de grote moeilijkheid bij het onderzoek van hoogpolymere plastische stoffen niet ligt in de overgang van de te bezigen grondvergelijking naar het gedrag der stof bij samengestelde vervormingen (naar men uit de geciteerde literatuur zou willen denken), maar in de grondvergelijking zelve. Anders gezegd, de hoofdmoeilijkheid is niet mechanisch, maar fysisch-chemisch van nature. Het zij dan met enige moeite, en met gebruikmaking van enkele verwaarlozingen, toch kan de mathematicus de verschillende, voor de plastische vervorming voorgestelde grondvergelijkingen bij niet te gekke vervormingen nog wel integreren; de keuze tussen deze verschillende grondvergelijkingen wordt echter door de tussengeschatte berekeningen uiterst moeilijk, zo niet onmogelijk gemaakt.

We willen met dit alles natuurlijk in genedele ontkennen, dat de plastometrie, zoals we die tegenwoordig kennen, speciaal die met parallele platen, technisch reeds van het grootste belang is; doch voor het oplossen van de hier aan de orde gekomen vragen is de moeilijke en ook niet volkomen zekere tussenweg van de integratie van grondeigenschappen tot samengestelde stroming een vrijwel onoverkomelijke hinderpaal. Een hinderpaal, welke nochtans gemakkelijk te overkomen lijkt, door het gebruik van een nieuwe meettechniek. Men zal immers alle bezwaren, welke aan het doen van elementaire waarnemingen over het mechanische gedrag van elastisch-plastische stoffen in de weg staan, in één klap overwinnen, wanneer men eenvoudig een proefstukje op zulk een wijze vervormt, dat D en τ ieder op elk punt in de massa gelijk zijn. Dan kunnen stroming en elastische vervorming hier niet meer op verschillende plaatsen van het proefstukje gelijktijdig optreden, dan kunnen ongelijke vervormingen en ongelijke relaxaties op verschillende punten van dezelfde proef niet meer tot onoverzichtelijke verwringingen van het stromingsbeeld aanleiding geven. Dan zal men, kennende de empirische grondvergelijking, welke het stromingsgedrag van een elastisch-plastische stof beheerst, de niet-blijvende, dus elastische- of quasi-elastische, vormveranderingen van de stromingen leren onderscheiden, dus komen tot een werkelijke differentiatie tussen plasticiteit en elasticiteit, tussen vormbaarheid en vering.

Bij wijze van illustratie van deze methodiek zijn in fig. 5 enkele uitvoeringsvormen geschetst van instrumenten, waarmee het gestelde doel te bereiken zou zijn. Bij het éne instrument heeft de materiaalproef de vorm van een ring, bij het andere is het een plaatje; terwijl in het eerste geval D en τ niet volmaakt gelijk zijn in elk punt van het vervormde lichaam, zijn in het tweede alleen totale verschuivingen te meten, welke klein zijn ten opzichte van de lengte van het plaatje. Door het opleggen en afnemen van gewichten kan men met instrumenten volgens deze principes gebouwd, stroming (weekheid), elastische vervorming en relaxatie onderzoeken bij al zulke materialen,

welke zich min of meer laten vervormen. Natuurlijk zou ook bij het gebruik van deze apparaten zekere voorzorgen in acht moeten worden genomen; b.v.

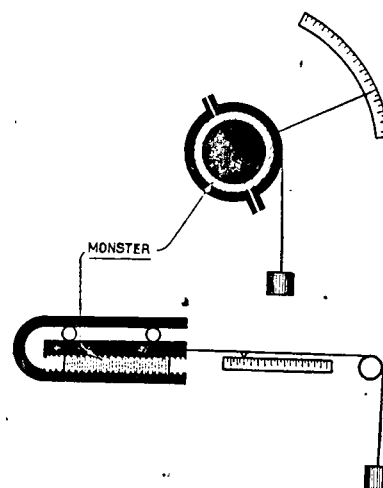


Fig. 5.

moet men toezien, dat de proefstukjes de inwendige spanningen, welke zij door het inspannen in het apparaat verkregen hebben, weer volledig kwijt zijn, vóór met meten wordt begonnen (b.v. door verwarming); ook moet men zeker zijn, dat geen glijding optreedt. Maar principiële bezwaren schijnen overigens niet aan een verdieping op deze wijze van onze kennis van het mechanische gedrag van hoogpolymere stoffen in den weg te staan.

Amsterdam, Histologisch Laboratorium der Universiteit.

Delft, Rijksrubberdienst, 12 Nov. 1934.

552.574

STEENKOOLBITUMINA.

III: Extracties van verschillende kooltypen met dioxaan bij gewonen druk
door

D. J. W. KREULEN.

In Steenkoolbitumina 2¹⁾ is er op gewezen, dat wij in dioxaan een zeer werkzame stof bezitten voor het uitvoeren van extracties van steenkool bij gewonen druk. Daarom leek het ons van belang, verschillende steenkooltypen onder dezelfde omstandigheden met dioxaan te extraheeren. De kooltypen werden dusdanig gekozen, dat zij, naast elkaar geplaatst, typische stadia der inkolingsreeks weergaven. Het onderzoek werd daarom zowel met bruinkool, weinig ingekoolde vlamkool, gaskool, vetkool als met esskool uitgevoerd. Naast de genoemde inkolingsreeks, die carbonische steenkool omvatte, werd ook een inkolingsreeks van de jong-tertiaire (plioceen) Tandjoeng-Enim steenkool uit het Boekit-Asem kolenveld²⁾ onderzocht. Ter aanvulling werd, naast deze humusgesteenten, ook het typische sapropelith

¹⁾ Chem. Weekblad 31, 663 (1934).

²⁾ Chem. Weekblad 30, 387 (1933).

bogheadkool onderzocht. Voor het verstrekken hiervan betuigen wij Prof. Dr. G. Stadnikoff ten zeerste onzen dank.

Bij extracties van steenkool, met welk oplosmiddel dan ook, behoren wij er ons rekenschap van te geven dat, naast oplossing der bitumina, dispersie van — door bitumina beschermde — humusbestanddeelen optreedt. Het verkregen extract bestaat dus eenerzijds uit opgeloste bitumina, anderzijds uit een gedispergeerde micelphase. Een scheiding is te bewerkstelligen door toevoeging van oplosmiddelen met lage oppervlaktespanning. Dan treedt uitvlokken der gedispergeerde micelphase op.

Bij de genomen proeven werd van deze opvatting gebruik gemaakt. Behalve de totale hoeveelheid extract werd de opbrengst aan opgeloste bitumina en gedispergeerde micelphase bepaald. Als uitvlokkingsvloeistof werd bij deze proeven aether gebruikt.

Bij extracties van steenkool kan de toestand, waarbij verdere extractie geen effect meer heeft, slechts na zeer langen tijd worden benaderd. Daarom werd, om het vergelijkend onderzoek praktisch mogelijk te maken, de extractietijd beperkt tot 48 uur. Deze 48-urige extractie werd in 2 bewerkingen, elk van 24 uur, gesplitst; elk der extracten werd afzonderlijk gescheiden in bitumina en micelphase. Hierdoor was het verloop der extractie bij de verschillende kooltypen vergelijkend te beoordeelen.

Werkwijze: 10 g kool, gepoederd op fijnheid B50, werd gedurende $\frac{1}{2}$ uur op 105–110° C gedroogd en in een extractiehuls gebracht. Daarna werd gedurende 24 uur met gezuiverde dioxaan (zie Steenkoolbitumina 2) geëxtraheerd in het extractieapparaat, weergegeven in fig. 1 (zie Steenkoolbitumina 1). Overhevelen vond 1 $\times$ per 4-5 min. plaats. Na beëindigen der extractie werd met verse dioxaan nogmaals gedurende 24 uur geëxtraheerd. De verkregen extracten werden, afzonderlijk, als volgt verwerkt:

Het dioxaan werd afgedampt in een oliebad ($T = 110\text{--}120^\circ\text{C}$) tot een volume van ongeveer 1 cm³. Na toevoeging van 150 cm³ aether werd gedurende 1 uur aan een terugvloeikoeler gekookt. Daarna bleef het geheel gedurende 15–20 uur bij kamertemperatuur staan; vervolgens werd afgefiltreerd door een gewogen filter in een gewogen kolf. De uitgevlokte stof werd op het filter 3 $\times$ met aether uitgewassen. Het filter werd gedroogd en gewogen (gewicht A). Van het filtraat werd de aether afgedestilleerd en de kolf gedurende 4 uur in een luchtbad op 50° C geplaatst (gewicht B).

Opnieuw werd 150 cm³ aether toegevoegd en thans $\frac{1}{2}$ uur aan een terugvloeikoeler gekookt; hierbij gingen geringe hoeveelheden niet in oplossing. Deze werden op een gewogen filter afgefiltreerd en uitgewassen met aether. De gewichtsvermeerdering van het filter werd na drogen bepaald (gewicht C). Als bitumina is opgegeven B—C en als micel A + C. Alle waarden hebben betrekking op reinkool. De bepalingen vonden tot op 2 decimalen plaats, daarna werden de waarden voor de opbrengst aan extract, bitumina en micelphase tot op 1 decimaal afgerond, die voor de opbrengst aan bitumina percentisch op extract echter op eenheden.

Voor de verkregen resultaten zij verwezen naar tabel 1.

Bespreking der verkregen resultaten: Naar aanleiding van het op deze wijze verzamelde cijfermateriaal kan het volgende worden opgemerkt:

1e. De geringe opbrengst aan extract en bitumina der bogheadkool is merkwaardig, daar deze kool de meeste bitumina van alle onderzochte koolsoorten bezit (zie Steenkoolbitumina 4). Hieruit volgt, dat de opbrengst bij een extractie, bij kolen van verschillende geaardheid, geen maat behoeft te zijn voor de hoeveelheid der aanwezige bitumina.

2e. Bruinkool onderscheidt zich, zooals te verwachten was, van steenkool door een sterkere dispergeerbaarheid der humusbestanddeelen. Dit blijkt uit de opbrengst aan bitumina percentisch op extract: deze is bij bruinkool verreweg het laagst.

3e. Over het algemeen is de opbrengst aan bitumina bij deze extracties een functie van den bereikten inkolingsgraad. Dit geldt zoowel voor de inkolingsserie der carbonische steenkool als voor de inkolingsserie der onder typische omstandigheden²⁾ ingekoolde Tandjoeng-Enim steenkool. Indien wij beide inkolingsseries onderling vergelijken, valt het op dat, bij overeenkomstig gehalte aan vluchtige bestanddeelen, de Tandjoeng-Enim steenkool een hogere opbrengst aan bitumina geeft dan de carbonische steenkool. Over het algemeen is ook de hoeveelheid bitumina percentisch op extract hoger. Dit wijst op een, relatief, geringere dispergeerbaarheid van de humusbestanddeelen. Of deze veroorzaakt wordt door een minder sterke bescherming van het micel of door een verder gevorderde inkolings der humusbestanddeelen zal later onder oogen worden gezien.

4e. De onderzochte serie omvat verder eenige kooltypen, waarvan ons bekend is, dat de humusbestanddeelen een relatief hooger inkolingsgraad hebben bereikt dan met het percentage vluchtige bestanddeelen overeenkomt.

Dit zijn de kolen 5, 8 en 12.

Op kool 5 is reeds vroeger³⁾ de aandacht gevestigd. Deze kool bleek zich, in weerwil van haar gehalte aan vluchtige bestanddeelen van 32,4 %, volgens hare initiaaltemperatuur, humuszuurkromme, verbrandingswarmte en praktische eigenschappen te gedragen zooals van een kool met 26–27 % vluchtige bestanddeelen kon worden verwacht.

Ook volgens de bij deze extractieproeven verzamelde gegevens is deze kool te plaatsen tusschen kool 6 en 7. Dus ook volgens hare extractie-eigenschappen is zij een vetkool.

Kool 8 is volgens het gehalte aan vluchtige bestanddeelen (19,2 %) een vetkool. Haar cokesvormende eigenschappen (afwezig) doen haar echter, evenals haar humuszuurvormende eigenschappen, als een magerkool kennen. Ook bij deze extractieproeven is zij duidelijk te plaatsen na kool 9. Dit bevestigt dus haar magerkool-natuur.

De eigenschappen van kool 12 werden reeds vroeger (Studies Broei 16) uitvoerig vergeleken met die van kool 11. Hoewel beiden een volkomen gelijk gehalte aan vluchtige bestanddeelen bezitten, bleek kool 12, uitgesproken verder te zijn ingekoold dan kool 11. De thans uitgevoerde proeven stemmen met deze waarnemingen overeen.

³⁾ Broei 4. Chem. Weekblad 29, 400 (1932).

Tabel I. Extracties met dioxaan.

No.	Kool	Water %	Asch (droog) %	Vluchtig (rein- kool) %	Cokesvormende eigenschappen bij laboratorium- proef	Extractie 1e $\times$ 24 uur				Extractie 2e $\times$ 24 uur				Totale extractie (48 uur)			
						Op- brengst	Bitumen	Micel	Bitumen percentisch op extract	Op- brengst	Bitumen	Micel	Bitumen percentisch op extract	Op- brengst	Bitumen	Micel	Bitumen percentisch op extract
1	Boghead (Chachareysky)	2.4	5.9	81.7	gesinterd	2.3	1.9	0.4	82	0.3	0.2	0.3	69	2.6	2.1	0.5	81
2	Bruinkool	14.3	10.8	58.8	poeder	7.0	4.4	2.6	62	0.6	0.3	0.3	58	7.6	4.7	2.9	61
3	Vlamkool	9.5	2.6	45.6	gesmolten	4.9	4.0	0.9	82	1.2	0.9	0.3	75	6.1	4.9	1.2	81
4	Gasvlamkool	1.7	4.0	35.1	gezwollen	2.4	1.8	0.6	75	0.8	0.6	0.2	71	3.2	2.4	0.8	74
5	Schijnbare gasvlamkool	1.5	4.6	32.4	gezwollen	1.0	0.7	0.4	65	0.2	0.1	0.1	43	1.2	0.7	0.5	62
6	Gasvlamkool	1.9	6.1	30.7	gezwollen	1.6	1.2	0.4	74	0.3	0.2	0.1	75	1.9	1.4	0.5	74
7	Vetkool	0.5	5.5	23.0	gezwollen	0.7	0.5	0.2	76	0.1 ³	0.1	0.0 ³	74	0.8	0.6	0.2	75
8	Schijnbare vetkool	2.0	5.5	19.2	poeder	0.4	0.3	0.1	77	0.1 ⁴	0.1	0.0 ⁴	73	0.5	0.4	0.1	76
9	Es-kool	0.9	5.2	17.9	gesmolten	0.5	0.4	0.1	79	0.1 ³	0.1	0.0 ³	81	0.6	0.5	0.1	79
10	Tandj.-Enim C7	8.3	5.5	50.4	smelting	8.5	6.8	1.7	80	2.9	2.0	0.9	69	11.4	8.8	2.6	77
11	Tandj.-Enim C8	10.3	2.1	44.7	smelting	6.1	4.9	1.2	82	2.5	1.4	1.1	55	8.6	6.3	2.3	74
12	Tandj.-Enim C9	5.4	1.6	44.7	gesmolten	8.0	6.7	1.3	84	1.1	0.6	0.5	56	9.1	7.3	1.8	80
13	Tandj.-Enim C5	2.5	1.5	41.7	gezwollen	4.3	3.9	0.4	90	0.9	0.7	0.2	81	5.2	4.6	0.6	89
14	Tandj.-Enim C11	2.2	2.0	39.9	gezwollen	4.2	3.8	0.4	90	0.6	0.5	0.1	83	4.8	4.3	0.5	89
15	Tandj.-Enim C14	1.6	2.1	34.1	gezwollen	3.2	3.0	0.2	96	0.4	0.3 ⁵	0.0 ⁵	87	3.6	3.4	0.2	95
16	Tandj.-Enim C15	1.7	1.6	30.1	gezwollen	2.3	2.2	0.1	95	0.3 ⁷	0.3 ⁵	0.0 ⁵	88	2.7	2.5	0.2	94
17	Tandj.-Enim A4	1.1	2.0	25.8	gesmolten	1.2	1.0	0.2	89	0.4	0.3	0.1	91	1.6	1.3	0.3	89
18	Tandj.-Enim A5	1.5	1.3	14.8	poeder	0.3	0.2 ⁹	0.0 ¹	96	0.1	0.0 ⁹	0.0	86	0.4	0.3 ⁹	0.0 ²	93

Dit onderzoek leert, dat het gehalte aan vluchtige stoffen, ook hier weer, de eigenschappen der steenkool niet laat voorspellen.

5e. Tenslotte is, bij vergelijking van de resultaten, verkregen na de eerste en tweede extractie, op te mer-

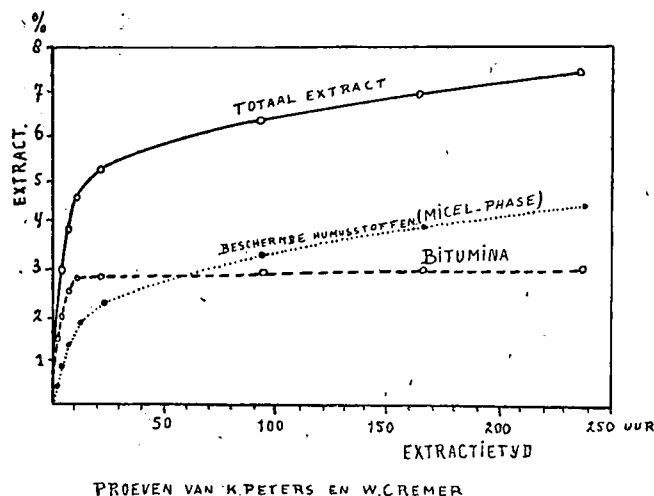


Fig. 1.

ken dat, bij langdurige extractie, de gedispergeerde phase in het extract over het algemeen toeneemt. Hierop werd reeds vroeger (Steenkoolbitumina 2) de aandacht gevestigd.

In verband hiermede zouden wij hier ook willen wijzen op het onlangs gepubliceerde onderzoek van K. Peters en W. Cremer 4): Ueber lösliche Bestandteile der Steinkohle.

Zij extraheeren μ -kool 5) met benzeen. Het verband tusschen opbrengst en extractietijd wordt door hen graphisch weergegeven. Bovendien bepalen zij voor elken extractietijd de hoeveelheid der in pentaan oplosbare en in pentaan onoplosbare „bitumina”. In

4) Angew. Chem. 47, 576 (1934).

5) d. i. op korrelgrootte van max. 0.001 m gebrachte steenkool.

aanmerking nemende, dat de oppervlaktespanning van pentaan 13.5 bedraagt, bepalen zij volgens onze opvatting voor elken extractietijd in het verkregen extract de hoeveelheid bitumina en gedispergeerd micel. In fig. 1 zijn de door hen verkregen resultaten weergegeven, wij plaatsten hierbij echter de o. i. juistere benamingen.

Men ziet uit de graphiek zeer fraai, dat, bij langdurige extracties, primair zoowel een oplossen der bitumina als een dispersie van door bitumina beschermde humusbestanddeelen optreedt. Na eenigen tijd komt echter de oplossing der bitumina tot een einde. De vermeerdering aan extractopbrengst is daarna nog slechts toe te schrijven aan een relatieve toeneming der micelphase in het extract, d.w.z. een dispersie van beschermde humusbestanddeelen.

Summary.

Data are given of dioxan extractions under ordinary pressures of a series of carboniferous coals forming a series of various degrees of coalification, and of a series of tertiary coals (Tandjoeng-Enim) derived from the same seam and coalified round nodules of andesiet). The extract was separated into a bitumen and a micelle phase by flocculation with ether. The results (Table I) show that.

1. The quantity of extract obtained by extracting comparative types of coal is not a measure of the bitumen present. (see for example, the results on boghead coal).

2. The humic constituents of brown coal are more dispersible than those of ordinary coal.

3. The yield of extract is to a large extent a function of the degree of coalification reached.

4. Coals 5—8 and 12, which previous investigations had shown to have reached another stage of coalification than would be judged from the percentage of volatile matter, also behaved differently as regards the values found by extraction than would have been expected from the percentages of volatile

matter obtained. Coal 5 is apparently a gas coal, but actually, (from all its properties) it is a fat coal; coal 8 is apparently an ess-coal, in actuality, however, (according to all its properties) it is a meager coal. Coal 12, although it has a similar percentage of volatile matter to coal 11, is coalified considerably further. This is also apparent in the extraction experiments.

Finally reference is made to the experiments of Peters and Cremer ⁴⁾ on the connexion between time and yield of extract. They are discussed from our standpoint, in which it is assumed that along with dissolution of the bitumen (soluble in pentane) there always occurs dispersion of protected humic compounds (insoluble in pentane).

Rotterdam, Laboratorium voor Brandstof- en Olie-onderzoek „Glückauf“.

552.574

STEENKOOLBITUMINA IV.

(BEPALING VAN HET GEHALTE AAN BITUMINA VAN VERSCHILLENDE STEENKOOLTYPEN EN VAN HET GEHALTE AAN BITUMINA DER MICELPHASE, AANWEZIG IN DE ONDER DRUK MET XYLEEN VERKREGEN EXTRACTEN DEZER STEENKOOLTYPEN).

door

D. J. W. KREULEN en H. P. DEN OTTER.

Een van ons ¹⁾ gaf een werkwijze aan, die het mogelijk maakt om het gehalte aan bitumina eener steenkool te bepalen. Daarbij wordt de kool aan een extractie onder druk onderworpen. Het verkregen extract wordt door uitvlokkings, met behulp van een oplosmiddel met lage oppervlaktespanning, gescheiden in micelvrij bitumen en gedispergeerde micelphase. Uit de teeropbrengsten bij de destillatie bij lage temperatuur, zoowel van het zuivere bitumen als van de oorspronkelijke kool, is het bitumengehalte der steenkool te berekenen.

Op dezelfde wijze kan men, nadat men de teeropbrengst van de uitgevlokte micelphase bepaald heeft, het gehalte aan bitumina (resp. de bescherming) van deze micelphase berekenen.

Als oplos- en dispersievloeistof bij de extracties onder druk gebruikten wij xyleen, dat, zooals vroeger is uiteengezet ¹⁾, eenige belangrijke voordeelen boven benzeen bezit.

Onze oorspronkelijke bedoeling was om de uitvlokkings met behulp van aether te bewerkstelligen. Het bleek echter, dat volledige uitvlokkings beter te benaderen is, indien petroleumaether (40—60° C) wordt gebruikt. Daarom vlokten wij bij deze proeven met petroleumaether uit.

De berekening van het gehalte aan bitumina uit de teeropbrengsten van het zuivere bitumen en van de oorspronkelijke kool mag alleen plaats vinden, indien de, uit de kool verkregen, teer uitsluitend van de bitumina afkomstig is. Dit is echter niet het geval. Steenkoolteer bevat eenerzijds bestanddeelen van paraffineachtige gaardheid, anderzijds phenolen. De

paraffineachtige bestanddeelen worden algemeen beschouwd afkomstig te zijn van de bitumina; als phenolleverende bestanddeelen beschouwt men vrij algemeen de humusbestanddeelen der steenkool. Naar aanleiding van het heden door ons uitgevoerde onderzoek kunnen wij met deze opvatting instemmen. Daaruit volgt echter dat het, voor het aanbrengen van een correctie bij de berekening wegens het phenolgehalte der oerteer, noodzakelijk was om het phenolgehalte der verkregen teeren te bepalen.

Als phenolen werden bij dit onderzoek alle in loog oplosbare bestanddeelen der oerteer beschouwd. Het verschil van oerteer en phenolen werd als paraffinen opgegeven. Deze benamingen zijn natuurlijk niet geheel juist. Zoo zullen in de loog zeker niet alleen phenolen oplossen maar ook, eventueel aanwezige, organische zuren. Verder is de opvatting, dat het niet in loog oplosbare gedeelte der oerteer uitsluitend uit paraffinen zou bestaan, ook voor bestrijding vatbaar.

Het ware juist te spreken van in loog oplosbare en in loog onoplosbare verbindingen. Wij hebben echter de, bij brandstofchemische onderzoekingen, algemeen gangbare benamingen gebruikt.

Bij het nagaan van de in de literatuur voorkomende voorschriften voor de bepaling van het phenolgehalte van oerteer troffen wij geen enkel voorschrift aan, dat ons geheel voldeed. Wij stelden nl. als eisch een voldoende reproduceerbaarheid (1%) bij bepalingen uit te voeren met betrekkelijk geringe (soms 0.5 g) hoeveelheden oerteer.

Over het algemeen werkt men als volgt:

Het bij de destillatie verkregen mengsel van teer en water wordt aan een destillatie met xyleen onderworpen, ter verwijdering van het aanwezige water. De resten xyleen worden voorzichtig afgedampt en daarna het gewicht der teer, waarvan men uitgaat, bepaald. Daarna wordt opgenomen in aether en met waterige loog uitgeschud. Na scheiden destilleert men den aether af en bepaalt het gewicht der, nu phenolvrije, teer opnieuw. Het verschil in gewicht beschouwt men als phenolen. Onze bezwaren tegen deze wijze van werken zijn de volgende:

1e. Met het water gaan bij de destillatie met xyleen (140° C.) teerbestanddeelen over.

2e. Het voorzichtig afdampen der xyleen is niet quantitatief uitvoerbaar zonder de temperatuur zeer hoog op te voeren. Daarom blijft, bij deze werkwijze, of xyleen in de teer achter, of teerverliezen treden op.

3e. Meestal vormt zich, bij het uitschudden der aetherische oerteeroplossing, op de grenslaag een vlokkelig, donkerbruin tot zwart, neerslag.

Daardoor is scherp aflaten, na het uitschudden, niet mogelijk.

Zoowel door 1e, 2e als 3e kan de bepaling, procenten foutief uitvallen.

Bij de voorproeven, die ten doel hadden de bepaling te verbeteren, kwamen wij tot het inzicht, dat de onder 1e en 2e genoemde bezwaren slechts waren te ondervangen, indien wij bij de destillatie teer en water gescheiden in handen kregen. In dit geval kon de destillatie met xyleen vervallen en daarmee de genoemde bezwaren.

Nu vangt Jenkner ²⁾ bij zijn methode voor de destillatie van steenkool bij hoge temperaturen, teer en

¹⁾ Steenkoolbitumina II, Chem. Weekblad 31, 663 (1934).

²⁾ Bestimmung des Ausbringens an Gas, Koks und Nebenprodukten im Laboratorium. Glückauf 68, 274 (1932).

water afzonderlijk op. Hij gebruikt daartoe een teerbuisje, dat gedeeltelijk met watten is gevuld en dat in een aluminium blok is geplaatst, hetwelk op 110°C . wordt gehouden. In dit buisje zet zich de teer af; resten teer worden door de wattenprop tegengehouden. Het water condenseert echter niet, maar wordt in een achter geschakeld apparaatje opgevangen. De door hem verkregen resultaten waren zeer bevredigend.

In navolging van Jenkner hebben wij een soortgelijke, voor ons doel eenigszins gemodificeerde, werkwijze toegepast. Ook deze voldeed zeer goed en is in het voorschrift beschreven. Behalve een vergrooting der nauwkeurigheid verkregen wij op deze wijze een aanmerkelijke tijdsbesparing. Een waterbepaling in

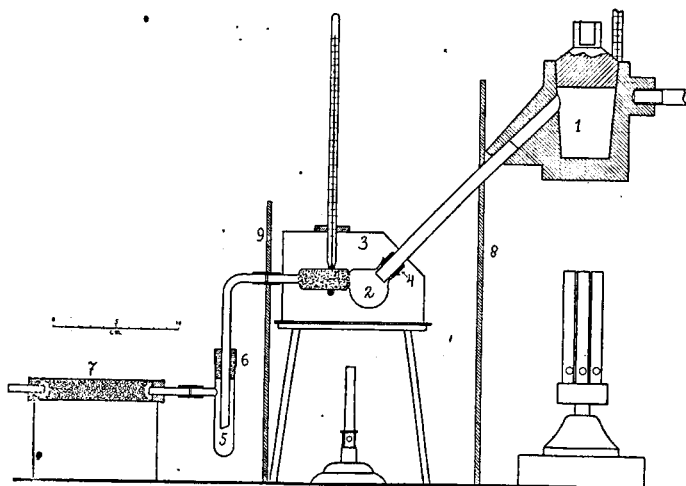


Fig. 1.

oorteer volgens de destillatiemethode met xyleen is nl. betrekkelijk tijdroovend en onaangenaam. Zij vereischt een nauwlettend toezicht bij de destillatie, terwijl het volkomen ontvetten der opvangbuis moeilijkheden gaat opleveren, indien deze eenigen tijd in gebruik is geweest. In dit geval neemt men bij het aflezen, tegen den wand der buis in het vernauwde gedeelte onder het waterniveau, altijd eenige afzetting van xyleen waar. Daardoor vindt men het watergehalte dikwijls iets te hoog (tabel 1). Al deze moeilijkheden vervallen bij toepassing van de beschreven methode.

Het bezwaar, genoemd onder 3e bleek te onder-
vangen te zijn door de aetherische oorteeroplossing door een gewogen filter in den schudtrechter te brengen. De stoffen, die de vlokke grenslaag vormden, bleven dan op het filter achter. Na drogen werd dit gewogen en de geconstateerde correctie aangebracht.

Voorschrift voor de uitvoering der destillatie bij lage temperatuur en der phenolbepaling.

De benodigde apparatuur is, op schaal, in figuur 1 aangegeven.

Hierin is 1 de aluminium „Schwel“-retort volgens Fischer en Schrader, en 2 de teerbuis, in de vernauwing voorzien van een wattenprop, die zich in den aluminium oven 3 bevindt. De teerbuis wordt met behulp van een stukje caoutchouc slang 4 aan de destillatiebuis van de „Schwel“-retort verbonden. Aan het andere einde is de teerbuis bevestigd aan een omgebogen buisje, dat het destillatiewater in buisje 5 voert. 6 is een gummi stop. Om de laatste resten

water tegen te houden, is buisje 5 met het chloorcalciumbuisje 7 verbonden. 8 en 9 zijn asbestschermen, die ongewenste verhitting door straling tegen-
gaan.

Teerbuis 2 wordt, op de wijze zooals is aangegeven in de tekening, met watten gevuld (niet te los) en tot constant gewicht gedroogd. Tijdens het afkoelen wordt zij, met genummerde kurkjes, aan beide einden gesloten. Gelijktijdig droogt men een horlogeglas, een vetkolfje en een filtertje in een weegfleschje en weegt het waterbuisje 5 (met gummi stop en omgebogen glasbuisje) en het chloorcalciumbuisje 7. Ook deze zijn met genummerde kurkjes gesloten. Nadat ook nog de retort is gewogen, plaatst men het toestel in elkaar, zooals op de figuur is aangegeven. Daarna brengt men den aluminium oven op temperatuur ($110\text{--}115^{\circ}\text{C}$). Ondertusschen droogt men de te onderzoeken kool (fijnheid B20) gedurende $\frac{1}{2}$ uur bij 105°C . Men weegt daarna van de kool snel 20 g af (bij sterk zwellende kolen werd van 15 g uitgegaan). Daarna verhit men de „Schwel“-retort met een snelheid van $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$ per minuut. Nadat de temperatuur van 520°C is bereikt, wordt de temperatuur gedurende $\frac{1}{2}$ uur tusschen 520 en 515°C gehouden.

De destillatie wordt dan beëindigd en het toestel uit elkaar genomen. Men weegt het chloorcalciumbuisje 7 (gewichtstoename is slechts zeer gering = A g) en het waterbuisje (gewichtsvermeerdering = B g) na even doorzuigen van droge lucht. Soms is de inhoud van het waterbuisje troebel, door de aanwezigheid van een weinig lichte olie, die bij de temperatuur van $110\text{--}115^{\circ}\text{C}$ niet door de wattenprop werd tegengehouden.

Men laat het buisje in dit geval, na weging, eenige uren staan. Dan heeft volledige scheiding plaats gevonden en de overgedestilleerde olie drijft, als een scherp afgescheiden laag, op het onderliggende water. Men kleeft dan een stukje millimeterpapier aan het buisje en bepaalt, door water uit een buret bij te laten vloeien, het volume der lichte olie. Gegevens, die in de literatuur werden aangetroffen, deden ons het s.g. dezer lichte olie aannemen op 0.93. Daarmee is het gewicht C der lichte olie te berekenen. Bij de destillatie werd dus $A + B - C$ g water verkregen.

Door eenige malen opbrengen van een paar cm^3 aether en voorzichtig roeren met een platina draad is de olie (gewicht C) volledig van het wateroppervlak af te pipetteeren. Zij wordt later aan de teer toegevoegd.

Teerbuis 2 wordt gewogen nadat zij in evenwicht is gekomen met de lucht (gewichtsvermeerdering D). Om resten teer, die zich in de destillatiebuis bevinden, te verzamelen, wordt de retort, na afkoelen, geopend en 10 cm^3 benzeen ingebracht. Daarna wordt de benzeen langzaam op het gewogen horlogeglas overgedestilleerd, waarbij gelijktijdig de destillatiebuis wordt schoongespoeld. Het horlogeglas wordt drooggedampt op de droogstof en daarna, gedurende korten tijd, in de droogstof geplaatst. Gewichtsvermeerdering = E.

Bij de destillatie werd dus $C + D + E$ g teer verkregen.

Nadat de benzeen is overgedestilleerd, wordt de retort nogmaals op 520°C gebracht en daarna de destillatiebuis met een kurk gesloten. Na afkoelen wordt de retort gewogen. Uit de gewichtsvermeer-

dering volgt de opbrengst aan halfcokes. Men brengt daarna de afzonderlijke hoeveelheden teer (C, D en E) met aether quantitatief tezamen in oplossing in een kolfje. De wattenprop uit het teerbuisje, die men liefst uit een aantal afzonderlijke stukjes samenstelt, doet hierbij goede diensten (met een haakje stuk voor stuk verwijderen en gebruiken voor het in oplossing brengen der teer). Daarna filtreert men door een filter in het gewogen vetkolfje en extraheert het filter met inhoud, met aether in een extractieapparaat (zie fig. 1 Steenkoolbitumina 1), tot volkomen kleurloos. Het extract wordt bij het filtraat gevoegd, de aether in een waterbad afgedestilleerd en het kolfje, gedurende 1 uur, in de droogstoof op 105° C geplaatst. Nadat het in evenwicht gekomen is met de lucht wordt het gewogen (gewicht teer = F g).

Men brengt nu de teer opnieuw in oplossing in aether, door even aan een terugvloeiakoeler te koken en filtreert daarna, door een gewogen filttertje, in een schudtrechter. Het filttertje wordt met aether uitgewassen, gedroogd en gewogen (gewichtvermeerdering = G g). Vervolgens schudt men 2 × uit met het halve volume 10 %-ige loog. Onder 1 × uitschudden wordt verstaan 1 minuut schudden (60 ×) en laten staan tot goede afscheiding. Na de laatste maal aflaten verwijdt men de aetherische oplossing door de vulopening in de gewogen kolf en spoelt 2 × na met aether. Men destilleert daarop den aether in een waterbad af en plaatst de kolf gedurende 1 uur in de droogstoof bij 105° C.

Nadat zij in evenwicht is gekomen met de lucht wordt zij teruggewogen (gewicht der teer = H g).

Bij de destillatie werden dus F — (H + G) g phenolen verkregen.

Het verschil tusschen teergewicht en phenolen wordt als paraffinen beschouwd. Het gehalte aan oergas is het verschil tusschen alle bepaalde waarden en de ingewogen hoeveelheid kool. Deze grootte omvat dus tevens alle waarnemingsfouten.

Eenige vergelijkende bepalingen, verricht volgens de oude en de nieuwe methode.

Een 5-tal verschillende steenkoolmonsters, waarvan vroeger door een van ons³⁾ de opbrengst aan oer-teer en water volgens de methode door destilleeren met xyleen was bepaald, werden thans volgens de nieuwe methode nogmaals onderzocht.

Het verkregen cijfermateriaal is in tabel 1 weergegeven.

Tabel I.

Kool	Oude methode			Nieuwe methode		
	Water	Oerteer	Oerteer + water	Oerteer + water	Water	Oerteer
C 5	3.9	17.7	21.6	21.5	3.3	18.2
C 11	3.2	16.7	19.9	20.1	3.1	17.0
C 14	2.1	13.1	15.2	15.3	2.0	13.3
C 15	1.6	9.2	10.8	11.0	1.5	9.5
A 4	1.1	7.2	8.3	8.3	0.9	7.4

Naar aanleiding hiervan valt op te merken, dat een zeer goede overeenstemming tusschen de waarden werd geconstateerd, vooral indien in aanmerking wordt genomen, dat beide onderzoeken door verschillende personen werden uitgevoerd. Wij zon-

deren hierbij uit het watercijfer van kool C5, waarbij een niet toelaatbare afwijking werd geconstateerd. Wij voor ons achten de watercijfers, geconstateerd volgens de nieuwe methode, meer betrouwbaar dan die volgens de oude methode. Voor verdere beschouwingen zij verwezen naar hetgeen hierover in den aanvang dezer publicatie werd opgemerkt.

Voorschrift voor het winnen van bitumina en micelphase uit de extracten der onderzochte steenkooltypen, verkregen met xyleen onder druk.

Een hoeveelheid van 100 g droge kool (fijnheid B20, gedroogd gedurende 1 uur bij 105° C) werd met 200 cm³ xyleen in een roterende autoclaaf gebracht.

Daar Wheeler en medewerkers⁴⁾ bij zeer nauwkeurige onderzoeken over de ligging van de ontledingstemperatuur van steenkool en bruinkool in vacuo, de waarden, verzameld in tabel 2 constateerden en wij in ieder geval ontledingsverschijnselen wilden ontgaan, werd de temperatuur in 1 uur op

Tabel II.

% C der kool	82.8	81.2	78.3	77.0	73.2	68.9	67.2
Ontledings-temp.	315/20	305/10	295/300	290/300	285/90	250/55	225/30 °C

275° C gebracht en daarna gedurende 4 uur constant gehouden.

Na openen der autoclaaf werd door een zuigtrechter gefiltreerd en uitgewassen met 2 maal 50 cm³ xyleen.

Het residu werd daarna opnieuw geëxtraheerd met 150 cm³ xyleen. In verband met de proeven van Pott en Broche⁵⁾, waaruit bleek, dat de ontledingstemperatuur van het, na een extractie achterblijvende, residu hoger ligt dan de ontledingstemperatuur der oorspronkelijke kool, werd de temperatuur der autoclaaf bij de 2^e extractie in 1 uur op 300° C gebracht en daarna gedurende 4 uur constant gehouden. Weer werd gefiltreerd en met 2 maal 50 cm³ xyleen uitgewassen.

De vereenigde filtraten werden daarna afgedestilleerd tot klein volume (begin spatten) en nogmaals heet gefiltreerd. Met zeer weinig xyleen (5 cm³) werden kolf en filter nagespoeld.

Aan het filtraat (volume max. 50 cm³) werd vervolgens 150 cm³ petroleumaether (40—60°) toegevoegd onder voortdurend schudden en bij kleine hoeveelheden tegelijk. Hierbij vlokke het grootste gedeelte van het gedispergeerde micel uit. Na een nacht staan werd gefiltreerd. Het micel op het filter werd vervolgens, na uitwassen met een weinig petroleumaether, in een grooter dubbel filter gebracht en na toebinden van dit filter in een extractieapparaat⁶⁾ met petroleumaether geëxtraheerd. Van tijd tot tijd werd de extractie onderbroken en het micel met een spateltje fijngedrukt. Extractie vond plaats totdat de geëxtraheerde vloeistof nog slechts zwak geel gekleurd overhevelde. Hetgeen dan overblijft is het micel.

Van het, bij de filtratie in oplossing gebleven, bitumen werd de petroleumaether zoo goed mogelijk

⁴⁾ J. Chem. Soc. 1928, 3197; 1934, 474.

⁵⁾ Zie fig. 1 Steenkoolbitumina I.

⁶⁾ Glückauf 69, 903 (1933).

³⁾ Studies Broei 13, Chem. Weekblad 30, 504 (1933).

afgedestilleerd, daarna de temperatuur verhoogd en de xyleen afgedestilleerd tot niets meer overging. Om laatste resten xyleen te verwijderen werd de kolf daarna gedurende $\frac{1}{4}$ uur open in een oliebad op 160° C geplaatst. Vervolgens werd, terwijl het bitumen nog dunvloeibaar was, uit een pipet onder voortdurend roeren met een roerstaaf, 200 cm^3 petroleumaether toegevoegd. Opnieuw had uitvlok-

king plaats en wel van resten micel die, door de aanwezigheid van xyleen, bij de eerste uitvlokking in dispersie waren gebleven. Na een nacht staan werd gefiltreerd. Het filtraat bestond nu uit een, praktisch micelvrije, oplossing van bitumina. Na afdestilleeren der petroleumaether werd het vloeibare bitumen in een schaalte overgegoten en, ter verwijdering van laatste resten petroleumaether, gedurende 1 uur in

Tabel III.

No.	Kool	Water %	Asch (droog) %	Vluchtig (rein- kool) %	Cokes- vormende eigenschappen bij laborato- riumproef	REINKOOL								
						Oerteer	Water	Oergas	Halfcokes	Paraffinen	Phenolen	Phenolen percentisch op oerteer	Oerteer met phenolgehalte der bitumen	Percentage bitumen
0	Balchaschit	1.9	4.3	98.3	—	61.8	11.5	12.4	14.3	61.7	0.1	0.1	—	—
1	Boghead (Chachareysky) bitumen	2.4	5.9	81.7	gesinterd	52.9 81.3	4.7 4.0	12.2 4.9	30.2 9.8	47.5 81.2	5.4 0.1	10.3 0.1	47.5	57.4
2	Bruinkool micel bitumen	14.3	10.8	58.8	poeder	11.0 68.4 84.8	14.8 6.4 2.1	17.9 9.2 9.6	56.3 16.0 3.5	7.3 43.7 82.0	3.7 24.7 2.8	38.2 36.1 3.3	7.5 45.0	8.8 53.0
3	Vlamkool micel bitumen	9.5	2.6	45.6	gesmolten	18.2 30.9 78.7	4.6 9.0 2.9	6.7 21.1 1.7	70.5 39.0 16.7	13.3 24.1 73.2	4.9 6.8 5.5	26.8 22.1 7.0	14.1 25.5	17.9 32.4
4	Gasvlamkool micel bitumen	1.7	4.0	35.1	gezwollen	15.0 15.8 74.1	1.3 7.0 2.1	5.8 6.1 4.5	77.9 71.1 19.3	10.3 13.5 72.8	4.7 2.3 1.3	31.3 14.5 1.7	10.4 13.7	14.0 18.5
5	Schijnbaar gasvlamkool micel bitumen	1.5	4.6	32.4	gezwollen	11.2 17.2 79.6	1.4 3.6 1.5	4.9 13.1 3.3	82.5 66.1 15.6	9.6 17.1 79.5	1.6 0.1 0.1	13.9 0.6 0.1	9.6 17.1	12.1 21.5
6	Gasvlamkool micel bitumen	1.9	6.1	30.7	gezwollen	12.2 19.3 77.8	0.7 5.6 2.4	4.9 9.8 4.2	82.2 65.3 15.6	10.2 17.5 74.8	2.0 1.8 3.0	16.5 9.5 3.8	10.5 18.0	13.5 23.1
7	Vetkool micel bitumen	0.5	5.5	23.0	gezwollen	7.8 13.2 81.2	0.2 6.9 1.6	4.0 5.4 3.4	88.0 74.5 13.8	7.2 12.1 80.0	0.6 1.1 1.2	8.2 8.0 1.5	7.3 12.2	9.0 15.1
8	Schijnbaar vetkool micel bitumen	2.0	5.5	19.2	poeder	2.6 19.6 82.6	1.1 5.3 1.9	0.9 15.6 2.1	95.4 59.5 13.4	2.5 18.6 82.5	0.1 1.0 0.1	4.3 4.9 0.1	2.5 18.6	3.0 22.5
9	Esskool micel bitumen	0.9	5.2	17.9	gesmolten	3.9 12.7 82.3	0.7 8.6 2.7	2.8 13.1 0.1	92.6 65.6 14.9	3.6 12.5 81.3	0.3 0.2 1.0	6.6 1.6 1.2	3.6 12.6	4.4 15.3
10	Tandj.-Enim C 7 micel bitumen	8.3	5.5	50.4	smelting	20.9 39.8 87.2	5.9 6.6 4.9	6.6 4.0 0.3	66.6 49.6 7.6	14.7 37.7 85.9	6.2 2.1 1.3	29.6 5.2 1.5	14.9 38.2	17.1 43.7
11	Tandj.-Enim C 8 micel bitumen	10.3	2.1	44.7	smelting	14.3 39.5 79.1	6.3 11.4 4.1	7.6 20.1 6.8	71.8 29.0 10.0	9.2 30.0 75.8	5.1 9.5 3.3	35.7 24.1 4.2	9.5 31.0	12.0 39.2
12	Tandj.-Enim C 9 micel bitumen	5.4	1.6	44.7	gesmolten	18.1 46.2 81.1	4.7 6.1 2.9	6.4 0.1 6.9	70.8 43.6 9.1	13.5 43.6 79.6	4.6 2.6 1.5	25.6 5.7 1.8	13.7 44.3	16.9 54.7
13	Tandj.-Enim C 5 micel bitumen	2.5	1.5	41.7	gezwollen	18.2 17.1 85.5	3.3 5.6 2.1	5.0 8.4 4.1	73.5 68.9 8.3	14.8 15.6 84.3	3.4 1.5 1.2	18.8 8.9 1.4	15.0 15.8	17.5 18.5
14	Tandj.-Enim C 11 micel bitumen	2.2	2.0	39.9	gezwollen	17.0 20.7 86.5	3.1 6.3 1.1	4.6 6.6 1.9	75.3 66.4 10.5	14.2 18.9 86.1	2.8 1.8 0.4	16.6 8.6 0.5	14.3 19.0	16.5 22.0
15	Tandj.-Enim C 14 micel bitumen	1.6	2.1	34.1	gezwollen	13.3 11.0 82.5	2.0 4.9 2.1	5.1 12.7 2.9	79.6 71.4 12.5	11.5 10.6 81.6	1.8 0.4 0.9	13.5 3.2 1.1	11.6 10.7	14.1 13.0
16	Tandj.-Enim C 15 micel bitumen	1.7	1.6	30.1	gezwollen	9.5 9.9 83.1	1.5 8.5 2.1	5.3 7.0 3.0	83.7 74.6 11.8	8.3 9.6 82.4	1.2 0.3 0.7	12.2 3.0 0.8	8.4 9.7	10.0 11.7
17	Tandj.-Enim A 4 micel bitumen	1.1	2.0	25.8	gesmolten	7.4 9.1 83.4	0.9 5.8 1.1	5.7 7.2 5.4	86.0 77.9 10.1	6.7 8.8 83.1	0.7 0.3 0.3	9.9 2.8 0.4	6.7 8.8	8.0 10.5
19	Hars (Loa-Boa)	0.4	0.0	99.9	poeder	86.5	3.8	8.2	1.5	84.2	2.3	2.7	—	—
20	Humuszuren	13.1	7.7	60.2	poeder	6.1	15.4	23.4	55.1	5.4	0.7	11.2	—	66*)
21	Humuszuren (Merck)	10.1	4.1	—	—	9.4	29.7	9.6	51.3	5.9	3.5	37.4	—	72*)

*) Berekend in de veronderstelling dat de bitumina, die geadsorbeerd zijn aan de humuszuren, dezelfde eigenschappen bezitten als die der bruinkool onderzocht onder No. 2.

de droogstoof bij 105° C geplaatst. Met het aldus verkregen bitumen werden de proeven verricht.

De onderzochte kooltypen.

Dezelfde kooltypen werden onderzocht als beschreven in Steenkoolbitumina 3. Daarom zij hier naar verwezen. Zij zijn overeenkomstig genummerd.

Verder werden, als typische vertegenwoordigers der sapropelithen, balchaschit (No. 0) en bogheadkool (No. 1) onderzocht. Balchaschit vertegenwoordigt het turfstadium der bogheadkool. Beide kooltypen werden door Prof. Dr. G. Stadnikoff verstrekt.

Aan Ir. N. A. A. Smets danken wij de hars (Loa-Boa) No. 19. Deze komt in groote stukken voor in de kool der mijn met overeenkomstigen naam, gelegen in de nabijheid van Samarinda. In deze kool komen soms snoeren hars voor, die 2 à 3 cm dik zijn.

De humuszuren (No. 20) werden door Ir. W. P. M. M. van Gennip voor dit onderzoek afgestaan. Zij zijn door hem verkregen door turf te koken met 25 %-ige NaOH en het alkalisch extract aan te zuren. Daarna werden zij afgefilterd en met water uitgewassen, totdat het doorlopende water neutraal op lakmoes reageerde.

Zoowel de heeren Stadnikoff, Smets als van Gennip betuigen wij ten eerste onzen dank voor het verstrekken der monsters.

De onderzoekingen werden uitgevoerd met resp. 20 g der kool, 2 g micel en 1 g bitumen, gedurende ½ uur gedroogd bij 105° C. De geaardheid van de oerteer der bitumina werd als maatstaf genomen voor de omrekeningen. Bezat de oerteer der bitumina b.v. 2 % phenolen, dan werd de oerteer verkregen uit de kool, resp. micel, eerst omgerekend op oerteer met 2 % phenolen. Vervolgens werd, met de aldus berekende oerteeropbrengst, de hoeveelheid bitumina aanwezig in kool, resp. micel, berekend.

De verzamelde resultaten zijn in tabel 3 gegeven.

Bespreking der verkregen resultaten.

De resultaten zijn als volgt samen te vatten:

1e. Het volgende percentage bitumina werd bij verschillende kooltypen geconstateerd: bruinkool 9 %; vlamkool 18 %; gasvlamkool 14 %; vetkool 10 %; esskool 5 %; magerkool 3 %. Daarnaast staat de bogheadkool met 57 %.

2e. De opbrengst aan oerteer van bitumina van verschillende inkolingsgraad verschilt slechts weinig. Zij bedraagt gemiddeld 80 %.

3e. De oerteer der bitumina bezit slechts geringe hoeveelheden phenolen, meestal niet meer dan 1—2 %. Wij zijn geneigd dit phenolgehalte, gecombineerd, aan de aanwezigheid van resten gedispergeerd micel en aan de aanwezigheid van organische zuren toe te schrijven.

4e. De phenolen der oerteer zijn klaarblijkelijk afkomstig van de humusbestanddeelen. Vandaar het meestal hoge phenolgehalte van de oerteer van het micel.

Wij kunnen ons niet onttrekken aan den indruk, dat de phenolopbrengst der humusbestanddeelen in verband staat met het bereikte inkolingsstadium.

5e. De teeropbrengst van het micel is in overeenstemming met de voorstelling, die wij ons van zijn constitutie maken.

6e. Bij de destillatie wordt meer water verkregen uit het micel dan uit de bitumina. De waarden verkregen bij de kool staan hiertusschen in, of zijn lager. Klaarblijkelijk is het water afkomstig uit de humusbestanddeelen, die het minst zijn ingekoold.

7e. Een soortgelijk verschijnsel neemt men bij de gasopbrengst waar, hetgeen tot dezelfde conclusie voert. Het lijkt ons van belang, dat nadere onderzoekingen worden verricht over de geaardheid van het teervijze gas, dat verkregen wordt uit kool, micel en bitumen.

8e. Voor beschouwingen over kool 5, die in weerwil van haar gehalte aan vluchtige bestanddeelen van 32.4 % vetkooleigenschappen bezit, kool 8, die in weerwil van haar gehalte aan vluchtige bestanddeelen van 19.2 % magerkooleigenschappen bezit en kool 12, die, in weerwil van een gelijk gehalte aan vluchtige bestanddeelen als kool 11, uitgesproken verder is ingekoold, verwijzen wij naar Steenkoolbitumina 3. Zij blijken ook bij deze proeven de plaats in te nemen die hen, volgens de geconstateerde eigenschappen, met uitzondering van het gehalte aan vluchtige bestanddeelen, toekomt.

9e. De Tandjoeng-Enim steenkolen, ontstaan door inkoling om andesiet-doorbraken, onderscheiden zich van de onderzochte carbonische steenkolen door de volgende kenmerken:

- a. De kleur van het micel, die varieert tusschen lichtbruin en donkerbruin, is bij de Tandjoeng-Enim steenkool over het algemeen donkerder.
- b. De cokes der micellen van de Tandjoeng-Enim steenkool is zoo sterk opgezwollen, dat het gehele apparaat hierdoor gevuld is. Dit was bij geen der andere micellen het geval. Deze vertoonden een zeer geringe, of geen, zwelling.
- c. De Tandjoeng-Enim-kolen geven over het algemeen een oerteer, waarin minder phenolen (percentisch op teer) aanwezig zijn dan bij de andere kolen.
- d. Opvallend is het betrekkelijk lage bitumengehalte van de meeste micellen der Tandjoeng-Enim kool. Deze micellen moesten ook langer met petroleumaether worden geëxtraheerd om een zwak geel gekleurde overheveling te bewerkstelligen. Dit wijst op een zwak adsorptieverband, want is dit verband sterk, dan is na een korte extractie reeds alles geëxtraheerd, wat oppervlakkig te extraheeren is. Ook bij de uitvloeking namen wij verschijnselen waar, die in dezelfde richting wezen. In Steenkoolbitumina 3 werd er de aandacht op gevestigd, dat, bij extracties met dioxaan, de hoeveelheid verkregen bitumina, percentisch op extract, bij de Tandjoeng-Enim steenkool hooger is dan bij de carbonische kooltypen. Toen werd betoogd, dat dit wijst op een relatief geringere dispergeerbaarheid van de humusbestanddeelen. Wij lieten in het midden, of dit werd veroorzaakt door een minder intensieve bescherming van het micel, of door een verder gevorderde inkoling der humusbestanddeelen. Thans kunnen wij concludeeren, dat hierbij in ieder geval ook de geringere bescherming van het micel een rol speelde.

7) Broei 15. Chem. Weekblad 30, 606 (1933).

10e. Wij vestigen de aandacht op het feit, dat bij de onderzochte koolsoorten, de bitumina, tijdens de verkoking bij lage temperatuur, geen zwellende eigenschappen demonstreerden, evenmin het micel (uitgezonderd dat der Tandjoeng-Enim kooltypen) en het residu der extractie. Dikwijls vertoonde de kool zelf echter wel uitgesproken zwelling. Hieruit blijkt, dat de humusbestanddeelen een grooten invloed hebben op de cokesvormende eigenschappen der kool. Dit bevestigt de onderzoeken van een van ons⁷⁾, waarbij geconcludeerd werd, dat de ligging der humuszuurkrommen, d.i. de gemiddelde inkolingsgraad der humusbestanddeelen, een maat is voor de cokesvormende eigenschappen der steenkool.

Wat het micelvrije bitumen betreft, de eigenschappen hiervan schijnen tamelijk gelijkvormig te zijn; in hoofdtrekken schijnt slechts de hoeveelheid, waarin het in de kool voorkomt, te varieren.

Nadere onderzoeken zullen hierover worden uitgevoerd.

Het onderzoek werd uitgevoerd met steun van het Bataafsch Genootschap der Proefondervindelijke Wijsbegeerte te Rotterdam.

Summary.

A modified recipe for carrying out low temperature distillation with phenol determination is given. Tar and water are collected separately, thus eliminating the xylene distillation and the determination is more accurate.

A recipe is also given for carrying out a pressure extraction with xylene and separating the extract obtained into bitumen and disperse phase (protected humic constituents = micelle).

A number of types of coal have been examined by these methods, and calculations made of the bitumen contents of coal and the micelle obtained by a pressure extraction with xylene, from the true tar yields corrected to the same phenol content as the true tars from the corresponding bitumens. The following conclusions are drawn from the collected data (Table 3).

1. Brown coal, contains 9, long flame coal 18, gas coal 14, fat coal 10, ess-coal 5, meager coal 3 and boghead coal 57 % of bitumens

2. The true tar yields from bitumens from various degrees of coalification differ but slightly and amount to about 80 %.

3. True tar from bitumens contains very little phenols. Probably they are derived from residues of dispersed micelle or they may also be ascribed to the presence of organic acids (not determined separately).

4. The phenols in the true are derived from humus constituents. The yield is probably connected with the degree of coalification reached.

5. The yield of tar from the micelle is in agreement with the supposition we make regarding its constitution (protected humic compounds).

6. More water is obtained on distillation from the micelle than from the bitumens. Obviously, as regards the yield of water from the coal, the water is derived from the humic constituents, which are least coalified.

7. A similar phenomenon is observed in the yield of gas.

8. Coals 5—8 and 12 are abnormal. Contrary to their contents of volatile matter, coal 5 is a fat coal and coal 8 a meager coal (according to their properties). Coal 12 is coalified considerably further than coal 11 with the same content of volatile matter. In these experiments they take the place one would expect from their properties (except as regards volatile matter).

9. The micelle in Tandjoeng-Enim coals is not so well protected as that in the carboniferous types of coals examined. This was revealed in various properties and is also in agreement with the observations published in „Steenkoolbitumina 3”

10. The coke-forming properties, determined successively for the whole coal, the bitumen, the isolated micelle and the residue remaining after extraction, determined by the low temperature distillation method, indicate that the humic constituents of the coal have a great effect on the coke forming properties. This is in agreement with previous investigations⁶⁾ in which it was concluded that the position of the humic acid curves, i.e. the average degree of coalification of the humic constituents, is a measure of the coking properties. As regards micellefree bitumen, its properties appear to be fairly uniform, only the quantity present in the coal varies to any extent.

Rotterdam, Laboratorium voor Brandstof- en Olie-onderzoek „Glückauf.”

LABORATORIUMMEDEDELING.

Vervanging van beker glazen door kannen van geëmailleerd ijzer.

Ondanks het gebruik van glas, dat beter tegen stoot en verwarming bestand is, vormt het gebroken glaswerk nog steeds een belangrijke post op de onkostenrekening van vele laboratoria. Zou het glas door een minder breekbaar materiaal vervangen kunnen worden, dan zou dit in vele gevallen een niet te onderschatten bezuiniging beteekenen.

Blijkens hier opgedane ervaringen is geëmailleerd ijzer in een aantal gevallen, in sterke mate afhankelijk van den aard der werkzaamheden, in staat beker glazen te vervangen. De geëmailleerde kannen (die liefst voorzien moeten zijn van een oor en een gemakkelijk schenkende tuit) zijn hier niet gebruikt voor zuiver analytisch werk en konden uiteraard evenmin gebruikt worden als het vaatwerk doorzichtig moest zijn, maar overigens hebben deze kannen — van een gunstig bekend staande Nederlandsche fabriek — gedurende 1½ jaar haar bruikbaarheid ten volle bewezen, zoowel bij lage temperatuur (—20°) als bij hogere (300°). Volgens onze ervaring is het zoo gevreesde afspringen van het email tot een minimum beperkt gebleven, waarbij stellig de geringe dikte van de email laag een gunstige factor is geweest.

De kannen zijn in verschillende maten verkrijgbaar, ten minste van 50 tot 2000 cm³. Gewoonlijk zijn zij voorzien van een schaalverdeling, maar deze is hier slechts in enkele gevallen van nut geweest.

Een nadeel is stellig, dat de kannen veel zwaarder zijn dan normale bekgelazen, zoodat reeds de kan van 100 cm³ nauwelijks bruikbaar is op de gewone analytische balans.

De chemische aantastbaarheid is hier buiten beschouwing gelaten. Deze zou bepaald kunnen worden b.v. op dezelfde wijze als glassoorten wel zijn vergeleken: wellicht een onderwerp voor een werkloozen chemicus, waarbij de fabrikanten wel hun medewerking zullen willen verleenen.

Delft, Scheikundig Laboratorium der Aseptafabriek, 8 Decemhr 1934.

P. S. KLUNNE.

BOEKAANKONDIGING.

668.1(022)

R. Krings, Die Herstellung der Feinseifen und Toiletseifen. Berlin-Lichterfelde, Allgem. Industrie-Verlag, 1933, 146 pp., 13 × 20 cm, RM. 5.—.

Dit boekje is het 3e en laatste deeltje van een serie, waarvan „Die zeitgemässe rationelle Herstellung der Schmierseifen“ en „Flüssige Seifenerzeugnisse und deren Herstellung“, ook beide van bovengenoemden schrijver, resp. het eerste en het tweede deeltje vormen.

Het is geschreven voor zeepzieders en als zodanig zal het zeer zeker nuttig kunnen zijn. In handen van een chemicus voldoet het boekje echter niet, omdat er in het geheel geen literatuur is aangehaald en ook omdat in het geheel niet op de chemische zijde van het probleem wordt ingegaan. Het boekje is niet erg systematisch ingedeeld terwijl bij de opsomming van de verschillende stookmethodes de schrijver het doet voorkomen alsof ze compleet is, hetgeen bij lange na niet het geval is.

Bij het afwerken der zeep noemt het boekje de verouderde tongproef. Dit is voor een chemicus absoluut minderwaardig, evenals het feit, dat in het boekje de berekening van de hoeveelheid alkaliën niet op chemische gegevens, zoals het verzepingsgetal, doch op primitieve recepten, gebaseerd is.

Op blz. 57 beweert de schrijver, dat bij het drogen van toiletzeep 1/3 verloren gaat. Dit is onjuist, het verlies bedraagt slechts 16%. Verder geeft het boekje in het geheel niet aan waaruit de verschillende ontvettingsmiddelen bestaan, die er in aangeraden worden.

De blz. 72 t/m 95 en de blz. 133 t/m 146 zouden uit prijscouranten van fabrikanten van zeepmachines kunnen zijn gehaald. Op blz. 95 staat geheel onjuist vermeld, dat een koud geroerde zeep 15% onverzeepte cocos-olie bevat (dit is 3 tot 5%) en zo zijn er nog meer onjuistheden te citeren.

Schrijver begrijpt verder ook weinig van de grote woorden die hij gebruikt. Zo meent hij nog steeds, dat de waswerking berust op het in het water uit elkaar vallen van zeep in vetzuren en alkaliën. Zijn mededelingen over Pears-Soap zijn evenmin juist als zijn mededelingen over Glycerine-zeep.

Toch zal het voor menig een goed zijn dit boekje door te lezen, omdat men daardoor weer eens attent gemaakt wordt op verschillende feiten, waarvan de kennis dikwijls van groot nut kan zijn in het bedrijf. Men moet zich echter niet voorstellen, dat men door het lezen van dit boekje een inzicht krijgt in de methoden, volgens welke toiletzeep gemaakt worden; het is daarom alleen geschikt voor personen, die reeds met de praktijk van het zeep maken bekend zijn. Wij kunnen het dan ook zeepzieders sterk aanbevelen.

Voor chemici zijn wel betere werken te vinden.

P. Dobbmann.

CHEMISCHE KRINGEN.

Bosscie Chemische Kring. Op 21 Decemhr, des avonds te 8 uur precies, zal Ir. M. W. Hoogenboezem (Eindhoven) een voordracht houden over „Het opsporen en de winning van aardolie“. Na deze voordracht zal de film vertoond worden van de Bataafsche Petroleum-Maatschappij.

* * *

Delftsche Chemische Kring. In de bijeenkomst van 28 Nov. heeft Dr. D. Mac Gillavry gesproken over: „Zware waterstof“. Spreker begon met het schetsen van de door Urey, Brickwedde & Murphy verrichte onderzoekingen, welke geleid hebben tot de ontdekking van de zware waterstofisotoop.

Daar men moest verwachten, dat de zware isotoop duizenden malen zeldzamer is dan de reeds lang bekende lichte waterstofisotoop, was het noodzakelijk de zware isotoop te concentreren. Brickwedde heeft dit gedaan door gefractioneerde destillatie van vloeibare waterstof. Met de zoo verkregen monsters konden Urey en Murphy de te verwachten nieuwe Balmerlijnen fotografeeren.

Daarna vermeldde spreker de verschillende methodes, die aangewend zijn in de hoop deuterium in chemisch zuiveren toestand te verkrijgen. Door electrolyse is het aan G. N. Lewis en medewerkers gelukt 99.9% zuiver zwaar water te verkrijgen, waaruit gemakkelijk deuteriumgas vrijgemaakt werd. Om het concentreren te kunnen controleren, heeft men natuurlijk dringend behoefte aan analysemethodes. Van een vijftal methodes heeft men bij verschillende onderzoekingen gebruik gemaakt. Deze analyse- en scheidingsmethodes berusten alle op de verschillende eigenschappen van deuterium en protium in waterstof zelf, of op de afwijkende eigenschappen van deuterium- en protiumverbindingen. Voor de chemie is van het meeste belang de dubbele massa van deuterium en de „spin“ van het deutron.

De bijzondere eigenschappen van zwaar water werden kort besproken. Zoovele onderzoekingen zijn er reeds gedaan, dat men voor een overzicht genoodzaakt is te classificeeren. In de eerste plaats heeft men bestudeerd de uitwisseling van deuterium, welke plaats heeft bij het samen brengen van twee waterstofverbindingen. Heel fraai heeft men zoo bijv. het zure karakter kunnen demonstreeren van acetyleen in alkalische oplossing. Een tweede belangwekkend hoofdstuk vormen de dampdrukmetingen van vloeibare en vaste waterstofverbindingen. Opvallend is dat bij azijnzuur en fluoorwaterstofzuur de deuteriumverbinding den hoogsten dampdruk heeft.

Voorloopig kan men dit geheel toeschrijven aan de sterke neiging tot associatie, die bij deze twee stoffen bestaat in de dampfase. Het is te hopen, dat nauwkeuriger metingen bovendien meer licht zullen werpen op de eigenschappen van de vloeistoffase.

De wel zeer merkwaardige ontdekking van Lewis, dat een heel bevredigende scheiding der isotopen verkregen kan worden door electrolyse met groote stroomdichtheid, heeft aanleiding gegeven tot een lange reeks artikelen met metingen en bespiegelingen. De experimentele resultaten zijn quantitatief nog slecht reproduceerbaar. De theoretische speculaties beloven sterk stimulerend te zullen werken op de verdere ontwikkeling van de electro-chemie.

Een eers'e begin is gemaakt met het benutten van deuterium in het zoo moeilijke gebied van de reactiesnelheden. Men heeft reeds gevonden dat het explosiegebied der knalgasreactie een weinig verwijd is, indien deuterium genomen wordt. Wellicht kan men uit dergelijke experimenten gevolgtrekkingen maken omtrent kettingreacties.

In oplossing zijn metingen verricht over de mutarotatie van glucose en de inversie van rietsuiker. De laatste reactie verloopt sneller in zwaar water. De inwerking van onedele metalen op water of verdunde zuren onder waterstofontwikkeling hangt ten nauwste samen met de waterstofontwikkeling bij electrolyse en de uitwisselingsreactie tusschen waterstofgas en water bij aanwezigheid van katalysatoren.

Heel in het kort werden nog vermeld de onderzoekingen over het evenwicht $H_2 + D_2 = 2HD$, die over het evenwicht ortho-para-deuterium, en die over de transmutaties van lichte elementen door het bombardeeren met snelle deutronen.

* * *

Leidsche Chemische Kring. De derde voordracht van Prof. Dr. A. E. van Arkel over „Bouw en eigenschappen van anorganische moleculen“ zal plaats vinden op Donderdag 20 Decemhr des avonds te 8 uur in het Anorg.-chem. Laboratorium, Hugo de Grootstraat 27.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 18 December 1934, des avonds te 8 uur, in Diligentia, Lange Voorhout 5. Voordracht van Dr. W. F. Hesselink, over: „Het voedingsvraagstuk”. Introductie tot deze vergadering aan te vragen aan den 1sten secretaris, Neuhuyskade 78. Adresveranderingen s.v.p. op te geven aan de 2de secretaresse.

PERSONALIA, ENZ.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Toepassing van absorptiespectra bij chemisch-technisch onderzoek”, de heer L. J. N. van der Hulst, scheik. ing., geboren te Haarlem.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoraal examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer G. J. B. van der Wijs en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde L de heer J. L. Westerwijk Bosdijk.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Perezon, het chinon van Radix Pereziae” de heer A. G. Boer, geboren te Kampen en, op proefschrift „Physische isomerie bij pikraten”, de heer H. G. S. Snijder, geboren te Winterswijk.

Sectie voor analytische chemie.

Daar twee sprekers zich teruggetrokken hebben, wordt de bijeenkomst van 28 Dec. uitgesteld tot de zomervergadering.

Ir. R. MALOTAU^v, secretaris.

* * *

Sectie voor organische chemie.

Vergadering op Vrijdag 28 December 1934 om 2¼ uur in het Laboratorium voor Organische Scheikunde, Nieuwe Achtergracht 129 te Amsterdam.

Programma:

1. Dr. I. J. Rinkes: De substitutie in de pyrrolkern.
2. Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade: Nieuwe methoden voor de synthese van glyceriden.
3. Dr. J. van Alphen: >C=N-
4. Dr. H. J. Prins: Kamfer- en muskusgeuren in verband met den vorm der moleculen (met demonstraties).

* * *

Sectie voor kolloïdchemie.

Zie blz. 738.

Sectie voor physische Chemie.

Zie blz. 661.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- G. Jander und K. F. Jahr, Massanalyse I, Sammlung Göschen. W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig, 1935, 139 pp., RM. 1.62. Ibid. II, 138 pp., RM. 1.62.
- Report of the "Water Pollution Research Board" for the year ended 30th June 1934. H. M. Stationery Office, London, 1934, 44 pp., 9/—.
- E. Brennecke, K. Fajans, N. H. Furman und R. Lang. Neuere massanalytische Methoden. Die chemische Analyse, Band 33. F. Enke, Stuttgart, 1935, 209 pp., RM. 18.—, geb. RM. 19.80.
- A. W. Thomas. Colloid chemistry. McGraw-Hill Publ. Co., London, 1934, 512 pp., geb. 24/—.
- H. Joly, Technisches Auskunftsbuch für das Jahr 1935, 40ter Jahrgang. Auskunftsbuch-Verlag, Kleinwittenberg a. E., 1934, 1463 pp., RM. 6.50.
- L. Kenworthy und J. M. Waldram, A reflectivity method for measuring tarnishing of highly-polished metals. London. Techn. Publ. Int. tin research and developm. council, 1934, Series A. No. 11, 10 pp.
- S. G. Clarke, A rapid test of thickness of tin coatings on steel. London. Techn. Publ. Int. tin research and developm. council, 1934, Series A No. 12, 4 pp.

E. W. J. Mardles, The beneficial use of tin compounds in lubricants. London, 1934, Techn. Publ. Int. tin research and developm. council, Series C No. 2, 4 pp.

L. Beille, Précis de botanique pharmaceutique, tome sec., prem. partie, deux. éd. Edit. médic. Norbert Maloine, Paris, 1935, 1240 pp., 625 fig. Ibid., tome sec., deux. partie, deux. éd., 550 pp., 239 fig., prix des 2 parties fr. 150.—, geb. fr. 170.—.

A. Astruc, Traité de pharmacie galénique, tome prem., partie, générale, trois. éd. Edit. médic. Norbert Maloine, Paris, 1934, 905 pp. Ibid., tome sec., partie pharmacologique, trois éd., 647 pp., prix des 2 tomes fr. 180.—.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Wie kan literatuur of andere inlichtingen geven over het alkaloid *anabasin*?

* * *

Wie kan inlichtingen geven over samenstelling, eventueel vervaardiging van P. H. Geiger's 'photoceel'?

* * *

Men vraagt, waar hier te lande melkzuur wordt gefabriceerd?

* * *

Wie levert kunsthars, onoplosbaar in water en alcohol, oplosbaar in amylacetaat e.d.?

* * *

In welke bibliotheek kan men raadplegen: Silk and Rayon, July 1934; Rayon Synthet. Yarn J. 14 29 (1934); Wool Rec. Text. World 45, 1433 (1934).

* * *

Afleveringen *Rec. trav. chim. en Chem. Weekblad*. Afleveringen (en deelen) van deze tijdschriften, welke men niet wenschte te bewaren, gelieve men te zenden aan het Redactie bureau, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18.

VRAAG EN AANBOD.

(correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door).

Ter overneming gevraagd:

Microscoop, voorzien van tafel met nonius.
Biochem. J. XI, afl. 1 en XIII, afl. 4 of geheele deelen of een reeks, waarin zij voorkomen,
Rec. trav. chim. 1—38 of gedeelten daarvan.
Bakhuys Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte.

Ter overneming aangeboden:

Z. Untersuch. Lebensm., band 42 t/m 60 met reg. 1909—1925.
Grafe's Handb. d. organ. Warenkunde, 10 dln., 1927—1930.
Eucken—Jacob, Der Chemie-Ingenieur, 8 dln., 1932—1934.
J. Liebig, Chem. Briefe, 1851, geb.
J. Girardin, Leçons de chimie élément. appl. aux arts industr., 5 deelen, 1872, geb.
G. Dragendorff, Die gerichtl. chem. Ermitt. von Giften in Nahr.-mitt., etc., 1895, geb.
W. Kirchner, Handb. d. Milchwirtschaft, 1891, geb.
A. Mayer, Bodenkunde, 1895, geb.
A. Mayer, Die Ernährung d. grünen Gewächse, 1895, geb.
R. Ahrens, Handb. der Elektrochem., 1896, geb.
Vereinh. v. Nahr.- u. Genussm. sowie Gebrauchsgegenst., I, 1897, g.
Leo Grunmach, Physikal. Erscheinungen u. Kräfte, 1899, geb.
W. Ostwald, Grundriss. d. allgem. Chem., 1899, geb.
H. Behrens, Anl. z. mikrochem. Analyse, 1899, geb.
J. H. van 't Hoff, Vorles. ü. theoret. u. physik. Chem. III, 1903, geb.
F. P. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chem., 1905, geb.
S. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, 1906, geb.
E. Cohen u. P. van Romburgh, Vorl. ü. anorg. Chem., 1906, geb.
O. Loew, Chem. Energie d. lebenden Zellen, 1906.
H. Röttger, Lehrb. d. Nahr.-mittelchem., 1907, geb.
Nederlandsche Apotheek, 1872, geb.
Pharmacop. Nederl. Ed. Tert., 1889, geb.

Het aangeboden en gevraagde wordt driemaal geplaatst. Wenschte men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf noodig. Men wordt dringend verzocht, dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer noodig is.