

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, M. D. Rozenbroek, Prof. Dr. Jan Smit en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

Redactie-bureau: 's-Gravenhage, van Alkemadeaan 9, telefoon 776480.

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Hoogewerff-Fonds. — Oproep voor het Analystexamen Diploma C, te houden in Juni—Juli 1942. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. Ir. J. J. Leendertse, Dr. Ir. J. C. Vlugter, Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman en Dr. Ir. H. A. van Westen, Eenige grafisch-statistische methodes, gericht op de bepaling van de chemische samenstelling van natuurlijke koolwaterstofmengsels. — Dr. H. A. Boekennoogen, Absorptiemethodes in de chemie en technologie der vette oliën. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Ontvangen boeken. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Stichting voor Biophysica. — Correspondentie, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod. — Verbetering.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 28 Maart 1942 onder 139 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-leden.

- 147: Asten (W. J. J. M. van), techn. stud., Delft, Binnenwatersloot 15; voorgesteld door Ir. J. P. W. Houtman en Ir. E. A. M. F. Dahmen, beiden te Delft.
148: Waateringe (F. van), chem. cand., Amsterdam-Z., Kribbestraat 13¹¹; voorgesteld door Dr. H. W. Deinum te Amsterdam en Dr. R. Schmidt te Naarden.
149: Lindeboom (Ir. J.), Tilburg, Langestraat 102a, scheik. ingenieur bij N.V. Franken—Donders; voorgesteld door Mej. Dr. Ir. A. E. Korvezee te Delft en Ir. S. A. Posthumus, den Haag.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 40: Dijkman (Dr. A. J.), Bennekom, Heerdlaan 6, scheik. b. d. A.K.U. te Ede.
„ 45: Gitsels (Dr. H. P. L.), Winschoten, Kastanjelaan 7, scheik. b. d. N.I.M.A.F.
„ 88: Strube (R. E.), chem. cand., den Haag, Edisonstraat 111, ass. i. d. organische chemie a. d. T.H.
„ 95: Vos (Ir. A. S.), Huizum (Leeuwarden), Jacob Marisstraat 16, ing. bij N.V. Benninga's Friesche Margarine Fabrieken.
„ 97: Went (Ir. N. B. van), Apeldoorn, Jachtlaan 12.

* * *

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9.30—12 en van 2—4.30, des Zaterdags van 9.30—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 30 Mei. Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen (Arnhem): Dr. Hasse, Vervangingsmiddelen op het gebied der textieldrukkerij. Zie Chem. Weekblad, pg. 279.
30 „ Nederl. Natuurk. Ver. (Amsterdam): Sprekers: A. Klinkenberg, J. A. Prins, A. N. Gerritsen en S. R. de Groot. Zie Chem. Weekblad, pg. 265.
30 „ Nederl. Ver. tegen water-, bodem- en luchtverontreiniging (Amsterdam): Moeilijkheden bij het kiezen en exploiteeren van vuilstortplaatsen, in verband met de omgeving. Zie Chem. Weekblad, pg. 279.
1 Juni. Bond voor Materialenkennis (Arnhem): Ir. E. L. Ritman, Waarop berust de sterkte van papier. Dr. Ir. V. E. Gonsalves, Een physische meetmethode in het textiellaboratorium. Zie Chem. Weekblad, pg. 280.
6 „ Groningsche Chemische Kring (Groningen): Excursie naar de Coöperatieve Fabriek van Melkproducten. Zie Chem. Weekblad, pg. 295.
6 „ Stichting voor Biophysica (Utrecht): Symposium over electrophysiologie. Zie Chem. Weekblad, pg. 296.
20 „ Nederl. Natuurk. Vereeniging (Arnhem): J. C. van Staveren, Inleiding tot het bezoek aan de laboratoria N.V. Kema. R. F. Goosens, Stootspanningsonderzoek. Zie Chem. Weekblad, pg. 296.

Hoogewerff-Fonds.

De Commissie van beheer van het Hoogewerff-fonds maakt bekend, dat aanvragen om **steun voor wetenschappelijk chemisch-technisch onderzoek** volgens art. 2, derde lid, der Statuten, luidende: „Hem of haar, die een bepaald onderzoek wenscht te ondernemen, kan op aanvraag steun worden verleend, zoowel om zich, gedurende dat onderzoek, daaraan onbezorgd voor levensonderhoud te kunnen wijden, als om de kosten te bestrijden, die voor het onderzoek worden vereischt”, worden ingewacht bij den Secretaris van het Fonds, Prof. Ir. G. A. Brender à Brandis, Cremerweg 2, 's-Gravenhage. De aanvragen moeten vóór 15 Augustus 1942 aan dit adres zijn ingekomen. Het strekt in het belang van een aanvraag, om daaraan c.q. toe te voegen afdrucken van vroegere publicaties van de hand van aanvrager of aanvraagster, voor zoover die publicaties met het onderwerp der aanvraag verband houden.

Oproep voor het Analystexamen Diploma C, te houden in Juni—Juli 1942.

De aandacht van belanghebbenden wordt er op gevestigd, dat de termijn van aanmelding voor de klinische analystexamens (I en IIC) is gesloten.

Voor den volledigen oproep zie Chemisch Weekblad van 2 Mei 1942.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.**)

Bij industrieel concern op onderzoekings-instituut in Duitschland (omgeving Berlijn) kunnen geplaatst worden eenige chemici en technologen. Zie verder de advertentie in No. 20.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

543.862.34 : 665.5

EENIGE GRAPHISCH-STATISCHE METHODEN, GERICHT OP DE BEPALING VAN DE CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN NATUURLIJKE KOOLWATER- STOFMENGSELS

door

J. J. LEENDERTSE, J. C. VLUGTER, H. I. WATERMAN
en H. A. v. WESTEN *).

Inleiding.

Verreweg de belangrijkste groep van natuurlijke koolwaterstofmengsels wordt gevormd door de aardolieproducten. Het is een opmerkelijk feit, dat ondanks het enorme technische en economische belang van de uit ruwe aardolie verkregen producten, in feite nog zoo weinig bekend is over de chemische samenstelling ervan. Dit geldt in het bijzonder voor de relatief hoog-moleculaire producten van het gas- en smeerolietype, asphalt, enz.

Een bijzondere moeilijkheid bij de bepaling van de chemische samenstelling der aardolieproducten is enerzijds gelegen in het zeer complexe karakter dezer producten, anderzijds in het onvoldoende aantal beschikbare gegevens voor individuele karakteristieke koolwaterstoffen, welke als vergelijkings-object of als basis voor de ontwikkeling van analyse-methodes moeten dienen.

Een sprekend bewijs voor het complexe karakter der aardolieproducten levert het werk, dat door het National Bureau of Standards te Washington onder leiding van Dr. Rossini voor een Mid-Continent olie is verricht¹⁾ (American Petroleum Institute, project 6).

Het complexe karakter der producten, met als gevolg de onmogelijkheid om practisch bruikbare analysemethodes te ontwikkelen, welke zijn gebaseerd op een volledige splitsing der koolwaterstofmengsels in de componenten, is oorzaak geweest dat men is gaan zoeken naar methodes voor de bepaling van de chemische samenstelling, waarbij een voorafgaande, ver doorgevoerde scheiding der componenten niet noodig is. Ook methodes, zooals bijv. de bekende extractie van oliën met geconcentreerd zwavelzuur ter onderscheiding en bepaling van „aromatische” en „niet-aromatische” moleculen, kunnen onmogelijk een afdoend inzicht verschaffen in den chemischen bouw der koolwaterstofmengsels, onder meer al omdat veelal in één olie-molecuul naast elkaar aromatische, naphtenische en paraffinische structuren aanwezig zijn.

Bij het zoeken naar bruikbare analysemethodes richtte men zich dan ook niet op de individuele koolwaterstoffen in de producten, maar veel meer op de hierin optredende karakteristieke koolstof- (resp. koolstof-waterstof-) groepeerings (bijv. aromaaringen, naphteenringen met 3, 4, 5, 6 of meer koolstofatomen per ring, tertiaire en quaternaire, koolstofatomen, enz.).

Methodes, welke op deze basis een gedeeltelijke karakterisering van de chemische samenstelling

toelaten, zijn de „ringanalyse”²⁾, de „parachoor-methode”³⁾ en de „dispersie-methode”⁴⁾, waarvan de laatste als een variant op de ringanalyse is te beschouwen. Een methode, die eveneens geheel in dit kader past, is de onlangs door Kurz en Lipkin⁵⁾ gepubliceerde bepaling van het gemiddelde aantal koolstofatomen per ring in verzadigde naphteenhoudende koolwaterstofmengsels.

De ringanalyse van koolwaterstofmengsels met molecuulair gewicht hooger dan 150.

De ringanalyse is ontwikkeld door Vlughter, Waterman en van Westen en is voor het eerst beschreven in 1932⁶⁾; in 1935 volgde een gedeeltelijke herziening en uitbreiding der methode²⁾. De methode was in eerste instantie bedoeld voor de analyse van aardoliefracties, welke zooals bekend, vrijwel geheel zijn opgebouwd uit verzadigde en aromatisch onverzadigde bestanddeelen en zelden meer dan sporen andere onverzadigde koolwaterstoffen bevatten.

Het uitgangspunt bij de ringanalyse is het onderzoek van volledig verzadigde producten met behulp van de specifieke refractie (volgens Lorentz—Lorentz) en het gemiddelde molecuulair gewicht. Oorspronkelijk werden onverzadigde producten (aromaten) door hydreeing overgevoerd in de overeenkomstige verzadigde producten. De in 1935 gepubliceerde uitbreiding der methode²⁾ opende echter de mogelijkheid om ook zonder werkelijk uitgevoerde hydreeing de voor de analyse benodigde fysische constanten van het volledig gehydreerde product te voorspellen op grond van eenige fysische constanten der onverzadigde olie. (Behalve de specifieke refractie en het molecuulair gewicht behoeft men dan hiertoe ook het aniliepunt der producten). Om zijn eenvoud wordt deze laatste uitvoeringsvorm in de practijk verreweg het meest toegepast.

De resultaten van de ringanalyse kunnen op verschillende wijzen worden uitgedrukt:

1. voor verzadigde producten kan uit de specifieke refractie direct het gemiddelde koolstof- en waterstofgehalte worden afgeleid;
2. zowel voor verzadigde als voor aromaathoudende producten is op grond van de ringanalyse het aantal ringen aan te geven dat in de oliën gemiddeld per molecuul aanwezig is;
3. tenslotte kan de gemiddelde samenstelling der oliën ook worden uitgedrukt in het percentage van het totale aantal aanwezige koolstofatomen, dat zich in paraffine-, naphteen- en aromaatstructuur bevindt.

²⁾ J. C. Vlughter, H. I. Waterman en H. A. van Westen, J. Inst. Petroleum Tech. 21, 661 (1935).

³⁾ H. I. Waterman en J. J. Leendertse, J. Inst. Petroleum Tech. 24, 16 (1938); zie ook J. J. Leendertse, Proefschrift Delft 1938, blz. 131—157.

⁴⁾ W. J. C. de Kok en H. I. Waterman, Chem. Weekblad 37, 454 (1940); zie ook proefschrift W. J. C. de Kok, Delft 1940.

⁵⁾ S. S. Kurz en M. R. Lipkin, Papers presented before the Petroleum Division of the American Chemical Society, Boston Meeting, September 1939 en Detroit Meeting, September 1940.

⁶⁾ J. C. Vlughter, H. I. Waterman en H. A. van Westen, J. Inst. Petroleum Tech. 18, 735 (1932); Chem. Weekblad 29, 226 (1932); J. C. Vlughter, Proefschrift Delft 1932.

*) Naar een lezing gehouden door eerstgenoemde op het symposium voor organische chemie op 4 October 1941 te Amsterdam. Figuren verstrekt door de schrijvers.

¹⁾ Zie bijv. F. C. Rossini, Refiner 17, 557 (1938).

Voor de volledige beschrijving der methode kan overigens worden verwezen naar de in 1935 verschenen publicatie²⁾. Hier moge alleen nog melding worden gemaakt van eenige aanvullingen en wijzigingen, welke reeds geruimen tijd geleden door Vlughter, Waterman en van Westen zijn aangebracht en welke tot heden niet door hen werden gepubliceerd.

De eerste verandering bestaat in de uitbreiding van de vroeger gegeven grafiek, welke het verband aangeeft tusschen specifieke refractie, mol. gewicht en anilinepunt voor verzadigde producten. Vroeger was de benedengrens van het mol. gewicht in deze grafiek 250, thans is zij uitgebreid tot mol. gewicht 150 (zie fig. 1).

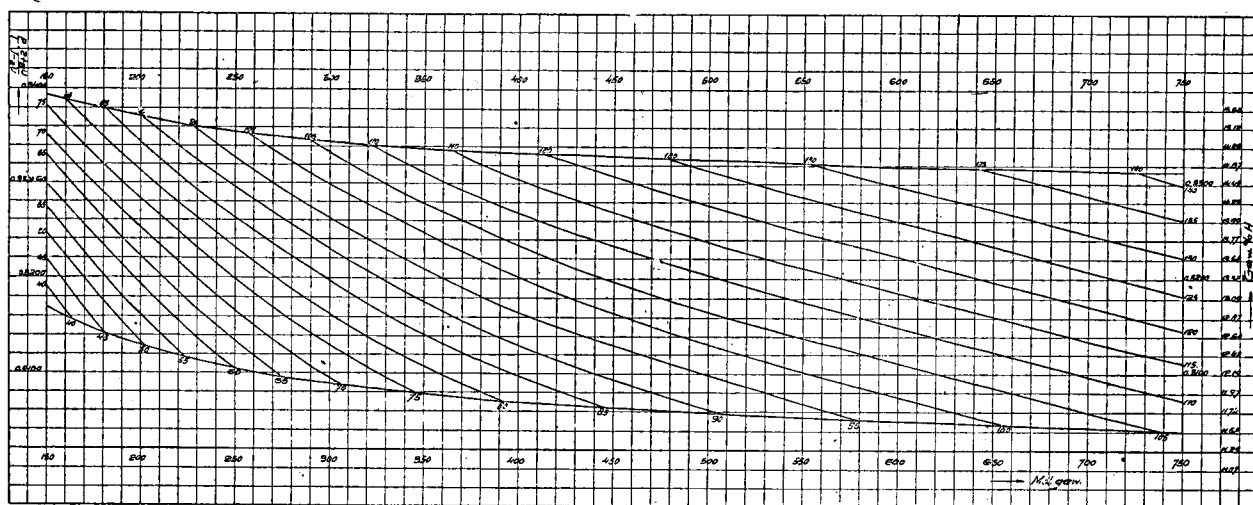


Fig. 1. Verband tusschen specifieke refractie, moleculair gewicht en anilinepunt van verzadigde koolwaterstof-mengsels.

Een tweede wijziging bestaat in de vervanging van de vroeger gebruikte wijze van uitdrukken der resultaten als „percentage aromaatring, naphteenring en paraffinische zijketen” door „percentage der koolstofatomen in aromaat-, naphteen- en paraffinestructuur”. Ter toelichting van het verschil dat hieruit kan ontstaan, willen wij normaal hexylbenzeen beschouwen. Deze verbinding, die 12 C-atomen per molecuul bevat, bezit 6 dezer C-atomen in aromaatstructuur en 6 in paraffinestructuur, derhalve 50 % der koolstofatomen in aromaatstructuur, en evenveel in paraffinestructuur. Het percentage aromaatring in deze verbinding bedraagt echter

$$\frac{C_6H_5}{C_{12}H_{18}} \times 100 = 47.5 \%$$

Op dezelfde wijze bevat het isomere hexamethylbenzeen echter slechts 44.5 % aromaatring, hoewel ook hier het percentage der C-atomen in aromaatstructuur 50 % bedraagt. M.a.w. dient men om nauwkeurig het percentage aromaatring te kunnen opgeven, over uitgebreider gegevens te beschikken (nl. betreffende de waterstofverdeling over de moleculen) dan om het percentage der C-atomen in aromaatstructuur te kunnen berekenen; dit geldt evenzeer voor het naphteengehalte der producten. Daar men echter bij den huidige stand van ontwikkeling der analysemethodes op dit gebied, zelden of nooit over de desbetreffende gegevens zal beschikken, is het logischer de analysesresultaten weer te

geven als percentage der C-atomen in paraffine-, naphteen- en aromaatstructuur⁷⁾.

De derde verandering heeft betrekking op de wijze van berekening van deze percentages koolstof in paraffine- en naphteenstructuur in verzadigde producten.

Nam men vroeger bij de berekening aan, dat de producten enerzijds uit zuiver paraffinische moleculen bestonden en voor de rest uit vergroeide zesringnaphtenen zonder paraffinische zijketens („100 % ring-naphtenen”), thans wordt op dit punt een meer logische onderstelling gemaakt: vindt men bij de ringanalyse voor het ringenaantal per molecuul een waarde inliggend tusschen 0 en 1, dan wordt bij de berekening van het percentage der C-

atomen in paraffine- en naphteenstructuur ook inderdaad ondersteld, dat slechts paraffinen en monocyclische naphtenen aanwezig zijn; vindt men 1—2 ringen per molecuul, dan onderstelt men, dat slechts mono- en dicyclische verbindingen aanwezig zijn, enz. Hoewel ook deze onderstelling wel niet steeds geheel met de werkelijkheid zal overeenstemmen, is er toch alle reden om aan te nemen, dat zij dichter bij de waarheid staat dan de onderstelling dat slechts paraffinen en naphtenen zonder eenige zijketen aanwezig zijn. Dat het genoemde verschil in aangenomen ringtype ook een niet onbelangrijk verschil met zich kan brengen voor de uitkomsten der analyse volgt uit de onderstaande tabel 1, geldend voor gemiddeld juist monocyclische mengsels met verschillend mol. gewicht.

Deze verschillen vinden hun oorzaak in het feit, dat bij het overgaan van een paraffine op een monocyclisch en vervolgens op een di-, tri-, tetracyclisch naphteen, enz. met hetzelfde mol. gewicht, wel steeds de specifieke refractie met een gelijk bedrag afneemt, echter niet het totale aantal C-atomen in ringstructuur met een constant bedrag stijgt (voor de eerste ring zijn 6 C-atomen in ringstructuur gebonden, voor elke volgende ring komen hier slechts 4 bij). De grootste verschillen in de uitkomsten bij

⁷⁾ Nadat door Vlughter, Waterman en van Westen de besproken wijziging voor intern gebruik was ingevoerd, is ook door Kreulen, J. Inst. Petroleum Tech. 23, 253 (1937) op de wenschelijkheid van een dergelijke wijziging gewezen.

Tabel I.

Mol. gewicht		200	400	800
Percentage der koolstof in	Monocyclisch naphteen	41	20	10
naphteenstructuur	Mengsel van paraffinen en dicyclische naphtenen	35	17.5	8.8
bij berekening als:	Mengsel van paraffinen en „100% ring-naphtenen“	32	15	7

toepassing van de vroegere wijze van werken in vergelijking met de hier beschrevene, zullen dan ook optreden bij de gemiddeld monocyclische producten.

Teneinde de herleiding der analyse-uitkomsten te vergemakkelijken is door *Vlugter, Waterman en van Westen* op den zoo juist beschreven grondslag een grafiek geconstrueerd, waarin het verband is weergegeven tusschen de specifieke refractie, het mol. gewicht en het percentage der C-atomen in naphteenstructuur. Hierin zijn lijnen van gelijk percentage C-atomen in naphteenstructuur getrokken (10, 20, 30, enz. tot 100 %); vindt men bij de analyse een punt tusschen deze lijnen, dan kan het gezochte percentage der C-atomen in naphteenstructuur worden berekend door lineaire interpo-

(brekingsindex, soortelijk gewicht, mol. gewicht en anilinepunt) is goed; zonder groot bezwaar is bij gebruik van den *Abbe*-refractometer een reproduceerbaarheid van ± 0.0002 in den brekingsindex te bereiken; ook de meting van het soortelijk gewicht en het anilinepunt tot op resp. ± 0.0002 en 0.2°C levert veelal geen bijzondere moeilijkheden. Alleen de bepaling van het mol. gewicht kan soms zekere moeilijkheden opleveren, hoewel daartegenover staat, dat men bij de bepaling van deze constante ten behoeve van de ringanalyse, met een reproduceerbaarheid van ca. 2 % genoeg zal kunnen nemen. De ervaring heeft geleerd, dat men in de practijk bij uitvoering der ringanalyse zonder groot bezwaar het percentage koolstofatomen in aromaat-, naphteen- en paraffinestructuur kan meten met een reproduceerbaarheid van 1 à 1.5 %; de hiermee overeenkomende reproduceerbaarheidsfout bij het uitdrukken der analyse-resultaten in het aantal ringen per mol. bedraagt ca. 0.05 (mol. gewicht 200) — ca. 0.2 (mol. gewicht 800); die in het koolstof- en waterstofgehalte ca. 0.03—0.04 %.

Niet steeds even zeker is echter de overeenstemming tusschen de gevonden cijfers en de werkelijke samenstelling van het mengsel. Bij uitdrukken van de resultaten in het aantal ringen per mol., resp. het koolstof- en waterstofgehalte bij verzadigde produc-

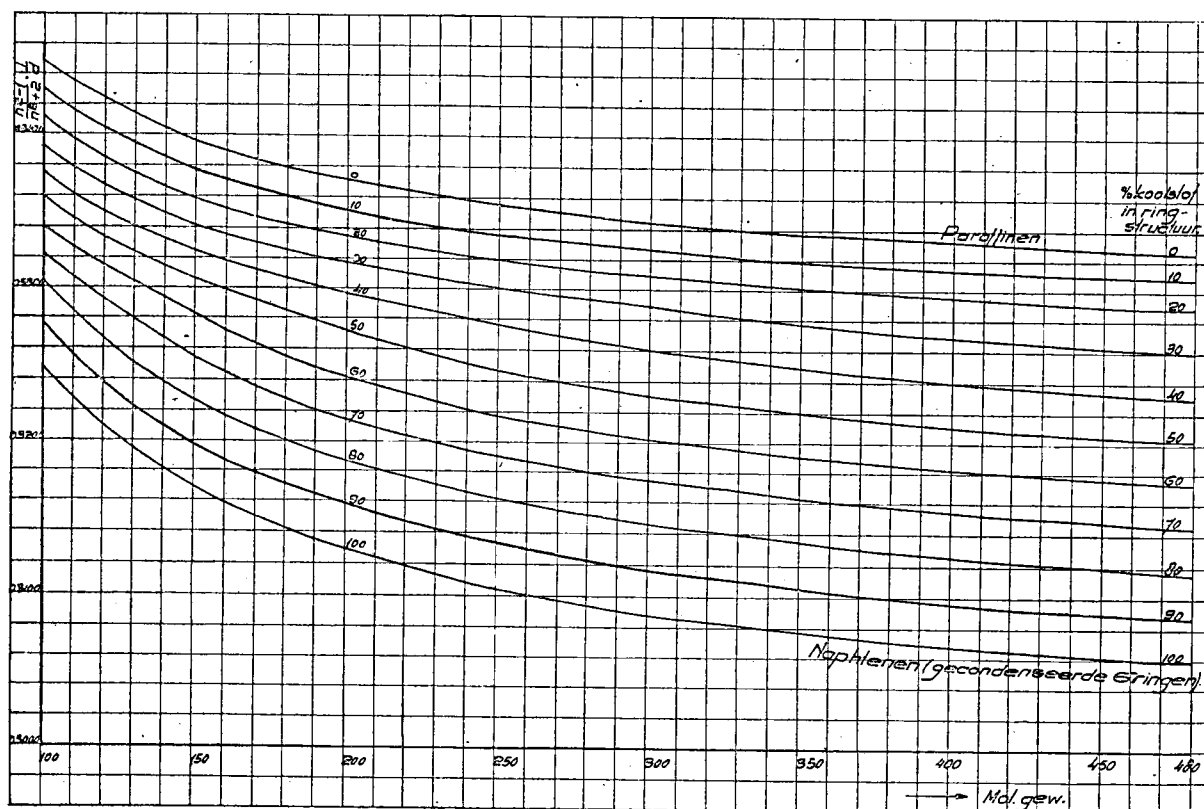


Fig. 2a. Verband tusschen specifieke refractie en percentage koolstof in naphteenring-structuur voor aromaatvrije oliën.

latie (bij constant mol. gewicht). De desbetreffende grafieken zijn hier opgenomen als fig. 2a en 2b.

Tenslotte willen wij nog zeer kort eenige opmerkingen maken, betreffende de *reproduceerbaarheid* en de *betrouwbaarheid* der analyse-uitkomsten.

De reproduceerbaarheid van de meting der fysische constanten, die voor de ringanalyse noodig zijn

ten, zal men in het algemeen door uitvoering der ringanalyse de werkelijkheid zeer dicht benaderen. Een duidelijk bewijs hiervoor geeft fig. 3, waarin voor de in de literatuur beschreven verzadigde koolwaterstofmengsels, waarvan zoowel spec. refractie als koolstof- en waterstofgehalte, met voldoende nauwkeurigheid zijn vastgesteld, het waterstofge-

halte is afgezet als functie van de specifieke refractie. Zijn de grondslagen der ringanalyse als analyse-methode voor *mengsels* van verzadigde koolwaterstoffen juist, dan moet een lineair verband bestaan

analyse zijn gebruikt), dat deze laatste als gemiddelde atoomincrementen goed bruikbaar zijn, al doen de resultaten in fig. 3 vermoeden, dat een kleine revisie dezer incrementen de nauwkeurigheid der

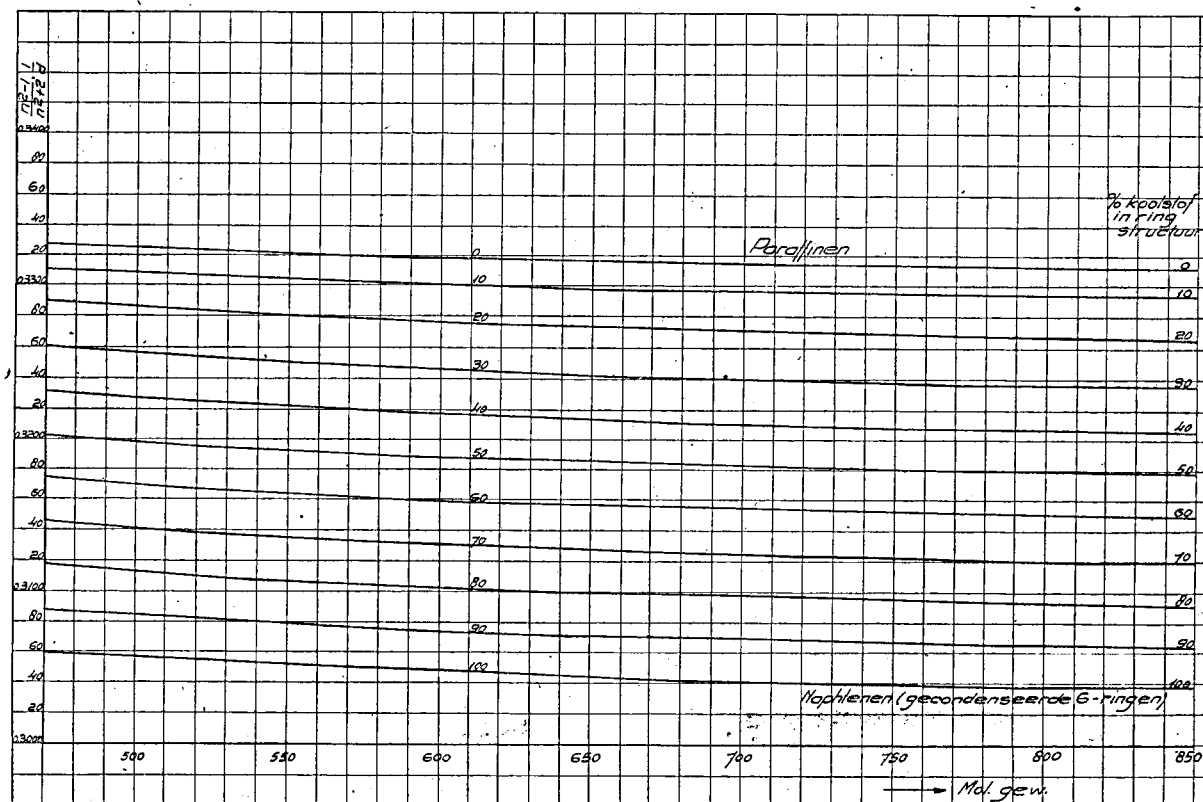


Fig. 2b. Verband tusschen specifieke refractie en percentage koolstof in naphteenring-structuur voor aromaatvrije oliën.

tusschen spec. refractie en waterstofgehalte. Inderdaad is voor de beschouwde producten binnen de grenzen der waarnemingsfouten, een dergelijk verband aanwezig. Tevens volgt uit de ligging van de punten voor de koolwaterstofmengsels ten opzichte van de getrokken lijn, welke het verband tusschen specifieke refractie en waterstofpercentage aangeeft onder aanneming van de atoomrefracties van Eisenlohr (welke bij de ontwikkeling der ring-

ringanalyse nog iets zou vergrooten. De door van der Hulst¹⁰⁾ en Wibaut en Langedijk¹¹⁾ uitgevoerde herberekeningen der atoomrefracties voor C en H brengen ons in dat opzicht echter niet dichter bij het doel (zie stippellijnen in fig. 3), eerder het tegendeel.

Veel minder zeker is men van de betrouwbaarheid der analysecijfers bij uitdrukken van de resultaten in percentages koolstof in paraffine-, naphteen- en aromaatstructuur. Een belangrijke bron van fouten kan o.m. zijn gelegen in de bij deze wijze van uitdrukken gemaakte onderstelling, dat de oliën slechts vergroeiende zeringen bevatten (het type voorkomend in decaline, perhydroanthraceen, enz.); ook is de bij de berekening van het percentage C-atomen in aromaatstructuur gebruikte factor 0.85 zeer onzeker en zelfs hoogstwaarschijnlijk fout. Men diene zich bij de interpretatie der analyse-uitkomsten steeds bewust te blijven van hun slechts betrekkelijke waarde, temeer omdat de zoo juist genoemde niet de eenige bronnen van onzekerheid zijn. Ook houde men rekening met de mogelijkheid, dat de aanwezigheid van belangrijke percentages vreemde elementen als zuurstof, zwavel en stikstof in de oliën, gemakkelijk aanleiding kan geven tot groote verschillen tusschen de werkelijke samenstelling en de samenstelling, welke men op grond van de ringanalyse vindt.

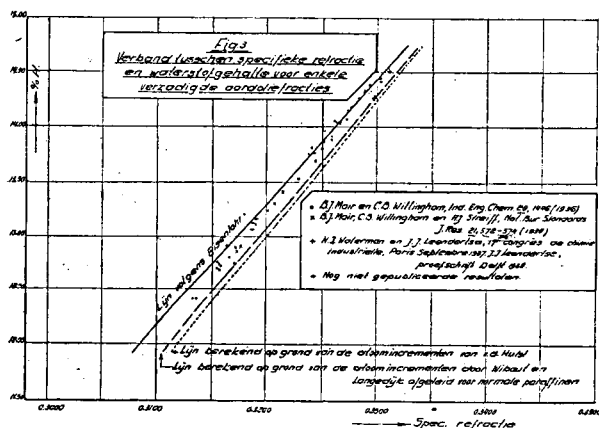


Fig. 3.

⁸⁾ S. A. Mumford en J. W. C. Phillips, J. Chem. Soc. (1929), 2112.

⁹⁾ Zie o.m. J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Overhoff en J. Smittenberg, Rec. trav. chim. 58, 329 (1939).

¹⁰⁾ L. J. N. van der Hulst, Rec. trav. chim. 54, 518 (1935).

¹¹⁾ J. P. Wibaut en S. L. Langedijk, Rec. trav. chim. 59, 1220 (1940).

In het algemeen moet bijzondere voorzichtigheid worden betracht bij de toepassing van de ringanalyse op oliën, welke afwijken van het gewone type der natuurlijke aardoliefracties, zooals de zeer aromatische en soms zwavelrijke extracten, producten die zeer veel normale paraffinen bevatten, enkelvoudige koolwaterstoffen, enz.

Het bovenstaande neemt echter niet weg, dat men toch ook in verschillende gevallen waar men slechts zeker is van een oriënteerende benadering van de werkelijke samenstelling door de analyseuitkomsten, de ringanalyse met vrucht zal kunnen gebruiken; zoo zal zij in vele gevallen kunnen dienen voor het *vergelijken* van gelijksoortige producten, bijv. bij de bestudeering van een bepaald proces, waarbij men uitgaande van een bepaalde grondstof verschillende reactieproducten verkrijgt door systematisch de reactie-omstandigheden te wijzigen. In dat geval is de goede reproduceerbaarheid van veel betekenis.

Overigens hoede men zich voor de veel voorkomende fout een verband te willen leggen tusschen de uitkomsten der ringanalyses en eigenschappen der producten, welke niet in de eerste plaats worden beheerscht door het cyclisch karakter, resp. door de paraffine-naphteen-aromaatverhouding in de olie; men vergete niet dat de ringanalyse de oliën slechts in laatstgenoemden zin kan karakteriseren. De ringanalyse moet in de eerste plaats worden gezien als hulpmiddel bij de research op koolwaterstofgebied, van geval tot geval de bruikbaarheid ervan overwegend in verband met het gestelde doel.

Tenslotte kan worden medegedeeld, dat in verband met de verschillende onzekere punten in deze analysemethode, een grondige kritische bestudeering der methode is ter hand genomen, waaruit ongetwijfeld een revisie op sommige punten zal voortvloeien.

De dispersiemethode.

De in de inleiding genoemde dispersiemethode streeft in hoofdzaak hetzelfde doel na als de ringanalyse en brengt nog geen nieuwe mogelijkheden op het gebied der koolwaterstofanalyse. Wij willen daarom de behandeling ervan hier achterwege laten, temeer omdat deze methode minder gefundeerd is dan de ringanalyse.

Het is echter niet onwaarschijnlijk, dat de dispersie in de toekomst zal kunnen worden gebruikt ter bepaling van het type der aromatische systemen in de oliën (bijv. vergroeide ringen tegenover losliggende aromatringen). In dat geval zou een uitbreiding der ringanalyse zijn verkregen.

De parachoormethode.

Het doel van de parachoormethode is het vaststellen van den gemiddelden vertakingsgraad van verzadigde koolwaterstofmengsels, d.w.z. het aantal tertiaire koolstofatomen dat gemiddeld in de koolwaterstofmengsels per molecuul aanwezig is (hierbij quaternaire C-atomen als twee tertiaire C-atomen berekenend).

Deze methode is te beschouwen als een verlengstuk van de ringanalyse van verzadigde mengsels. Had nl. de ringanalyse tot uitgangspunt, dat de specifieke refractie van de verzadigde koolwaterstofmengsels alleen afhankelijk is van de elementaire

samenstelling der mengsels, de parachoormethode heeft als uitgangspunt dat de specifieke parachoor der mengsels, behalve van de elementaire samenstelling, ook nog afhangt van den vertakingsgraad. Bepaalt men derhalve het koolstof- en waterstofgehalte van een verzadigd koolwaterstofmengsel (resp. het aantal ringen per mol.) zoowel met behulp van de specifieke refractie als met behulp van de specifieke parachoor, in het laatste geval een bepaalden vertakingsgraad aannemend, en vindt men hierbij verschillen, dan moeten deze verschillen in theorie zijn terug te voeren op een onjuistheid in de juist genoemde onderstelling voor den vertakingsgraad. In de practijk bepaalt men voor het te onderzoeken mengsel eerst het aantal ringen per molecuul met behulp van de specifieke refractie en vervolgens met behulp van de specifieke parachoor, hierbij den laagst mogelijken vertakingsgraad aannemend. Het verschil in het aantal ringen per molecuul volgens de twee methodes, is dan een directe maat voor den vertakingsgraad. Het ringenverschil vermenigvuldigd met 10 geeft ongeveer het aantal tertiaire koolstofatomen, dat gemiddeld per molecuul aanwezig is. Voor verdere toelichting en de volledige beschrijving der methode zij overigens verwezen naar de desbetreffende publicaties³⁾.

Wel willen wij ook hier nog eenige opmerkingen maken betreffende de *reproduceerbaarheid der uitkomsten en de werkelijke betrouwbaarheid dezer cijfers*.

Evenals de specifieke refractie is ook de specifieke parachoor met groote nauwkeurigheid te meten (in ieder geval tot op ca. $\pm 0.2\%$). De reproduceerbaarheid van de einduitkomsten der methode wordt echter ongunstig beïnvloed door het feit, dat men het aantal vertakkingen vindt uit een ringenverschil, en dit nog wel door vermenigvuldiging met een factor 10. Het gevolg is, dat men bij een reproduceerbaarheid der metingen van specifieke refractie, specifieke parachoor, enz. als boven is genoemd, ongeveer rekening moet houden met een reproduceerbaarheidsfout van ca. 1 vertakking bij mol. gew. 200 tot ca. 4 vertakkingen bij mol. gewicht 800.

Wat betreft de reële betekenis der uitkomsten kan worden opgemerkt, dat in wezen dezelfde factoren, die de reproduceerbaarheid tegenwerkten, ook een ongunstigen invloed op de werkelijke betrouwbaarheid der uitkomsten uitoefenen: kleine afwijkingen van de als basis gebruikte correlaties tusschen specifieke refractie en elementaire samenstelling, resp. tusschen de specifieke parachoor enerzijds en de elementaire samenstelling en vertakingsgraad anderzijds, geven bij toepassing van de parachoormethode spoedig aanleiding tot fouten van verscheidene vertakkingen. Hierbij komt, dat indertijd bij de ontwikkeling der parachoormethode gebruik moest worden gemaakt van het door M u m f o r d en P h i l l i p s⁸⁾ afgeleide verband tusschen elementaire samenstelling, vertakingsgraad en moleculaire parachoor. Deze onderzoekers beschikten slechts over een zeer beperkt aantal betrouwbare gegevens voor zuivere koolwaterstoffen. Door dit laatste is een zekere twijfel mogelijk ten aanzien van de betrouwbaarheid van de basis van de parachoormethode. Weliswaar is later een belangrijk grooter aantal gegevens bekend geworden, welke voor het

grootste deel steun gaven aan het werk van Mumford en Phillips⁸), maar toch is het aantal beschikbare gegevens, vooral voor cyclische koolwaterstoffen, nog te beperkt om hierop een alleszins gefundeerde analyse-methode op te bouwen. Ook zal naar alle waarschijnlijkheid in de naaste toekomst het tot heden voor de ringanalyse gebruikte verband tusschen specifieke refractie en elementaire samenstelling nog een kleine verandering moeten ondergaan. Deze wijziging zal waarschijnlijk zoo klein zijn, dat zij voor de ringanalyse zelf van slechts ondergeschikte betekenis is; om de bovenaangegeven redenen is echter ook een kleine wijziging op dit punt voor de parachoormethode van grooter belang.

In verband met het bovenstaande is dan ook de parachoormethode in de eerste plaats te beschouwen als een methode, welke een oriënteerend beeld geeft van den gemiddelden vertakkingsgraad der producten.

Dat zij als oriënteringsmethode zeer goed is te gebruiken, is voldoende bewezen door toepassing op een aantal synthetische koolwaterstofmengsels, welke door polymerisatie van enkelvoudige laag moleculaire olefinen waren bereid³). De aard der grondstof liet in dat geval zekere voorspellingen toe betreffende den vertakkingsgraad der reactieproducten.

Ook hier geldt dat een toepassing der methode op individueele koolwaterstoffen eerder aanleiding zal geven tot fouten dan toepassing op complexe mengsels van koolwaterstoffen.

De methode ter bepaling van het gemiddelde aantal koolstofatomen per ring in verzadigde producten.

Deze methode is door Kurz en Lipkin in een tweetal publicaties beschreven, en is evenals de parachoormethode te beschouwen als een verlengstuk en aanvulling van de ringanalyse. Is voor een verzadigd product het aantal ringen per molecuul vastgesteld (waarvoor de ringanalyse kan dienst doen), dan kan met behulp hiervan in combinatie met het soortelijke gewicht en het mol. gewicht van het product, het aantal C-atomen per ring worden afgeleid.

Voor een volledige beschrijving van de ontwikkeling en toepassing der methode kan worden verwezen naar de oorspronkelijke publicaties van Kurz en Lipkin⁵). In het kort willen wij hier echter eenige belangrijke conclusies vermelden.

De methode is gebaseerd op een additieve berekening van het moleculair volume V (= mol. gew./soort. gew.), op grond van de volgende vergelijking:

$$V = 16.28 n_1 + 13.15 n_2 + 9.7 n_3 + 31.2 \text{ (cm}^3\text{/mol.)}$$

Hierin is:

n_1 = het aantal koolstofatomen, dat zich gemiddeld per molecuul in paraffinestructuur bevindt;

n_2 = het aantal koolstofatomen, dat gemiddeld per molecuul in naphteenringstructuur aanwezig is, verminderd met het aantal C-atomen dat tot meer dan één ring tegelijk behoort.

n_3 = het aantal C-atomen in ringstructuur dat tot meer dan één ring tegelijk behoort en bij de berekening van n_2 moest worden afgetrokken.

31.2 = een constante, aangeduid met den naam „rest-volume“ („residue volume“).

Deze vergelijking is gebaseerd op een door de opstellers samengebracht uitgebreid materiaal voor enkelvoudige koolwaterstoffen, dat in hoofdzaak ontleend werd aan de literatuur. Uit den aard der zaak was hierbij het beschikbare materiaal voor de paraffinische en de monocyclische koolwaterstoffen, bevattende een ring met vijf of met zes koolstofatomen, het grootst. Belangrijk minder gegevens waren te vinden voor de overige koolwaterstofftypen, zooals de cyclopropan- en cyclobutaanderivaten, de verbindingen met meer dan één ring per molecuul, enz. Verbindingen waarin koolstofatomen voorkomen, die tot meer dan twee ringen tegelijk behooren, werden geheel buiten beschouwing gelaten, hierbij de o.i. toelaatbare veronderstelling makend, dat deze verbindingen niet in belangrijke kwantiteiten in natuurlijke koolwaterstofmengsels van het aardolietype zullen voorkomen.

Het is duidelijk, dat men met behulp van bovengenoemde vergelijking voor elke homologe reeks van verbindingen het verloop van het mol. volume (en derhalve ook van het soortelijk gewicht) met het mol. gewicht kan berekenen. Het resultaat van een dergelijke berekening is gegeven in fig. 4; hierin

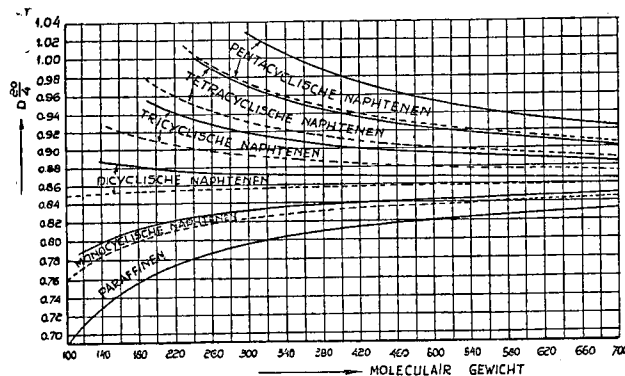


Fig. 4. Paraffinen en ringen met 6 C-atomen per ring. —
Ringen met 5 C-atomen per ring - - -

is het soortelijke gewicht weergegeven als functie van het mol. gewicht voor de reeksen der paraffinen, der monocyclische naphthenen bevattende één ring, welke bestaat uit 5, resp. 6 C-atomen, der dicyclische naphthenen met vijf en zes C-atomen per ring, enz. Hierbij zij opgemerkt, dat het bij verbindingen welke meer dan één ring bevatten er practisch niets toe doet of de ringen vergroeid zijn (zooals bijv. in decalinen), dan wel losliggend zijn (zooals bijv. in dicyclohexyl).

Bovengenoemde fig. 4 kan nu omgekeerd ook voor de analyse van koolwaterstofmengsels worden gebruikt. Kent men eenmaal het aantal ringen per mol., dan kan met behulp van fig. 4 direct het aantal C-atomen per ring worden afgeleid. Vindt men bijv. voor een onderzocht product bij mol. gewicht 300 3.0 ring per mol., dan zal volgens de grafiek bij aanwezigheid van gemiddeld zes C-atomen per ring het s.g. 0.920 bedragen, bij aanwezigheid van vijf C-atomen per ring 0.895.

Was het s.g. nu in werkelijkheid 0.915, dan bedraagt het gemiddelde aantal C-atomen per ring:

$$5.0 + \frac{0.915 - 0.895}{0.920 - 0.895} = 5.8.$$

Iets ingewikkelder wordt de berekening, indien het aantal ringen per mol. niet een geheel getal is. Dan zal men eerst op soortgelijke wijze bij het voor het mengsel gevonden mol. gewicht het s.g. moeten berekenen voor de verbindingen met vijf en met zes C-atomen per ring en met het desbetreffende gebroken ringenaantal per mol.

Kurz en Lipkin pasten deze methode toe op verschillende volledig verzadigde producten, afgeleid uit aardoliefracties en vonden daarbij het merkwaaardige resultaat, dat alle onderzochte mengsels eenzelfde gemiddelde aantal C-atomen per ring vertoonden, nl. 5.3—5.4.

Wat betreft de betrouwbaarheid der uitkomsten merkten deze auteurs het volgende op: „The data for pure compounds indicate that for groups of isomers our method of calculating the number of carbon atoms per ring is probably accurate within ± 0.2 carbon atoms per ring . . .” „We do not feel that this method of calculation has yet been sufficiently verified to constitute final proof of the absolute average number of carbon atoms per ring in saturated lubricating fractions. However, the indications are very strong that the rings are similar in a wide variety of lubricating oils, and that half or more than half of the rings present are of the 5 carbon type”. Wij kunnen hieraan nog toevoegen, dat voor polymerisatieproducten verkregen uit cyclohexeen¹²⁾ en uit tetraline¹³⁾, waar wij gemiddeld ca. 6 C-atomen per ring zouden verwachten, ook inderdaad met deze methode uitkomsten worden gevonden, die slechts 0.1—0.2 C-atoom per ring lager zijn.

Overigens zou ook bij deze methode een uitbreiding van het beschikbare feitenmateriaal, vooral betreffende naftenen met meer dan één ring per molecuul en voor monocyclische producten met minder dan 5 en meer dan 6 C-atomen per ring, de basis zeer kunnen versterken.

Tenslotte zij nog opgemerkt, dat evenals bij de parachoormethode en de ringanalyse, de betrouwbaarheid der uitkomsten het grootst zal zijn, bij toepassing op complexe mengsels van koolwaterstoffen; men denke hierbij slechts aan de verschillen in soortelijk gewicht, die voor isomere paraffinen werden waargenomen⁹⁾.

Samenvatting.

In het kort is de analyse van hoog-moleculaire koolwaterstofmengsels van het aardolietype besproken, hierbij in het bijzonder stilstaand bij de „ringanalyse”, de „parachoormethode” en de kort geleden door Kurz en Lipkin gepubliceerde methode ter bepaling van het aantal koolstofatomen per ring in verzadigde, naftenhoudende koolwaterstofmengsels.

Bij de bespreking der ringanalyse werd o.m. melding gemaakt van een aantal aanvullingen en herzieningen die door Vlughter, Waterman en

van Westen na hun laatste publicatie over de uitvoering der ringanalyse, zijn aangebracht.

Voorts werden bij de bespreking van de ringanalyse en de parachoormethode eenige opmerkingen gemaakt betreffende de reproduceerbaarheid en de betrouwbaarheid der uitkomsten. De ervaring heeft geleerd, dat het niet overbodig is, erop te wijzen, dat men zich bij de toepassing dezer methodes en de interpretatie der uitkomsten terdege reken-schap moet blijven geven van de onderstellingen, welke bij de ontwikkeling der methodes werden gemaakt, met alle daaruit voortvloeiende beperkingen en onzekerheden.

Dit laatste geldt eveneens voor de methode van Kurz en Lipkin.

Discussie.

Dr. J. van Alphen vroeg of er voorbeelden bekend zijn van verbindingen, die twee op de ortho-plaats gecondenseerde vijftringen bevatten. Antwoord: Dit is spreker niet bekend. Het desbetreffende plaatje gaf slechts eenige principieele mogelijkheden zonder op het al of niet bekend zijn te letten.

Dr. Ing. G. Berger vraagt: Is het verband tusschen % H en refractie niet uit te breiden tot alle z.g. additieve fysische grootheden zooals dispersie, magnetische susceptibiliteit, enz.? Antwoord: Het is niet waarschijnlijk, dat er veel gevallen zullen zijn waarbij een zoo eenvoudig verband is te vinden tusschen waterstofgehalte en fysische grootheden als bij de specifieke refractie het geval is.

Dr. H. A. Boekenoogen vraagt: Heeft men de parachoor constanten na Mumford en Phillips nog wel eens opnieuw berekend aan de hand van nieuwere gegevens? Antwoord: Inderdaad hebben herberekeningen en nieuwe bepalingen plaats gehad door Vogel en Desreux. Ook de zuivere koolwaterstoffen van Prof. Wibaut en medewerkers lieten een herberekening toe. In alle gevallen werden de waarden van Mumford en Phillips redelijk bevestigd gevonden althans wat betreft het increment voor de CH₂-groep.

Prof. J. P. Wibaut vroeg: 1o. Is het werken met gemiddelde atoomaequivalent en voor de mol. refractie niet wat vaag? Welke controle heeft men op de betrouwbaarheid dezer aequivalenten? Antwoord: De eenige controle bestaat in zeer nauwkeurige elementaire analyse van de desbetreffende producten.

2o. Is het aannemen van een constant increment van een tertiair C-atoom bij de parachoor wel verantwoord, de literatuur doet ons in dit opzicht twifelen. Antwoord: Inderdaad zit hier een zwakke plek in de methode. Toch valt op te merken, dat voor de zuivere koolwaterstoffen, bereid door Prof. Wibaut en medewerkers, toepassing van de parachoormethode geen grootere fout oplevert dan één vertakking per molecule.

Amsterdam, Laboratorium N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, September 1941.

¹²⁾ H. I. Waterman, J. J. Leendertse en A. C. ter Poorten, Rec. trav. chim. 54, 245 (1935).

¹³⁾ H. I. Waterman, J. J. Leendertse en J. B. Nieman, Rec. trav. chim. 56, 59 (1937).

665.1.036.775 : 541.183.5
 ADSORPTIEMETHODEN IN DE CHEMIE EN
 TECHNOLOGIE DER VETTE OLIËN *)

door

H. A. BOEKENOOGEN.

In de olieindustrie heeft men reeds gedurende vele decennien gebruik gemaakt van adsorptieve methodes, zonder dat men de daarmee samenhangende problemen begreep. Want men heeft het gebruik van adsorptiemiddelen zuiver empirisch leren kennen, doordat men voor het helder filtreren van oliën na de persing ter verwijdering van troebelingen (fijne zaaddeeltjes e.a.) hulp gezocht heeft bij filtermiddelen, zoals verschillende kleiaarden of kieselhoer. Daarbij ontdekte men (in Amerika), dat speciale vollersaarden uit Florida en Texas tevens een blekende werking op de olie konden uitoefenen. Terwijl men dus oorspronkelijk de aarden gebruikte om een samenhangende filterlaag met fijne poriën te verkrijgen, waarmee onopgeloste bestanddelen uit de olie afgevangen werden, bleek het, dat tegelijkertijd ook in de olie opgeloste stoffen — in de eerste plaats kleurstoffen, maar misschien ook nog wel andere stoffen, waarover overigens niets bekend is — door de aardelaag werden tegengehouden. Ofschoon men lange jaren niet wist, of dit in kleur lichter worden door een adsorptieve werking of door een chemische omzetting bewerkstelligd werd, heeft men niettemin deze techniek langs empirischen weg krachtig weten te verbeteren, speciaal door de behandeling van speciale kleisoorten, die hoofdzakelijk in Beieren — tegenwoordig ook in Hongarije en Roemenië — gevonden worden met sterke anorganische zuren. Op deze wijze worden sedert 25 jaren enorme hoeveelheden plantaardige en dierlijke oliën en vetten van een groot deel hunner kleurstoffen ontdaan, zonder dat men het vraagstuk van het hoe en het waarom ook nog maar enigermate onder de knie heeft. Wel staat nu onomstotelijk vast, dat deze werking op adsorptie berust, al heeft men de mening, dat hierbij tevens chemische omzettingen plaats vinden, nog niet opgegeven. De uiteindelijke oplossing zal waarschijnlijk — zoals zo dikwijls bij een controverse — in een samenvloeiing van beide theorieën gevonden worden.

Tot op heden berusten de theoretische overwegingen omtrent de adsorptiebleking nog vrijwel geheel op andere adsorptiesystemen, waarvan men de resultaten mutatis mutandis op het bleken van oliën tracht over te dragen. Hiermee kunnen wij ons echter niet langer tevreden stellen, daar men nog zo weinig weet van adsorptiemiddel en te absorberen stoffen. Wat betreft het eerste, het adsorbens, is men er in de laatste jaren in geslaagd de bleekaarden in te delen in de kleiaarden met montmorillonietstructuur. Montmorilloniet is een aluminiumsilicaat van de samenstelling:



maar daarmee is nog niet alles gezegd, omdat bentoniet, een kolloidale klei met zeer merkwaardige

eigenschappen, wel volkomen dezelfde kristalstructuur, maar absoluut geen blekende werking op plantaardige oliën heeft. Kennelijk is er dus een behandeling noodzakelijk, die aan de bleekaarde zijn typisch adsorberende eigenschappen geeft. Of deze berust op een omwisseling (Austausch) aan de buitenste lagen van het kristal, is nog niet uitgemaakt, maar wellicht brengt het suggestieve kristalmodel, dat Edelman en Favejee voor montmorilloniet ontworpen hebben, nadere gegevens hiervoor ¹⁾.

Zoals hierboven reeds aangeduid, is het algemeen gebruikelijke agens voor het adsorberen van kleurstoffen in de olieindustrie: bleekaarde. Wel kunnen actieve koolsoorten ook sommige kleurstoffen uit olie adsorberen, maar het algemeen adsorberend vermogen hiervan ten opzichte van oliën is toch veel geringer dan van de bleekaarden. Men heeft dit trachten te ondervangen door het gebruik van mengsels van bleekaarde en actieve kool, maar over de doeltreffendheid van dergelijke mengsels lopen de meningen uiteen. Alleen kan men zeggen, dat het wetenschappelijke onderzoek aangaande adsorptie zich meer met actieve kool dan met bleekaarde ingelaten heeft, al begint daar nu tenslotte verandering in te komen.

Tegenover deze samenvatting van onze kennis over het adsorbens kan die van de structuur van de te adsorberen stoffen, de oliekleurstoffen nog korter zijn. Zij zijn zeer verschillend van aard: naast chlorophyl en caroteen komen ook geheel andere verbindingen als gossypol en phticol voor. De industrie heeft zich om dit vraagstuk nog maar weinig bekommerd: men interesseerde zich wel voor een lichter gekleurde olie, maar de geadsorbeerde stoffen vormden afval van geen belang, de bleekaarden zijn zo goedkoop, dat men ook daaraan weinig aandacht besteedde en daarbij oefenen deze zure aarden overigens geen werking op de oliën uit, het enige punt, dat den olieraffineerder wellicht uit zijn lethargie ten opzichte van dit probleem had kunnen wekken.

Het bleken van olie geschiedt in de practijk in den regel door haar met 1—5 % van haar gewicht aan bleekaarde bij 65—105° C samen te roeren en daarna de olie van de aarde af te filtreren ²⁾. De hoeveelheid aarde is afhankelijk van de soort en de kwaliteit van de olie. Elke oliesoort — ik bedoel soya- of grondnoten-olie e.d. — bevat binnen zekere grenzen variërende hoeveelheden van bepaalde, verschillende kleurstoffen, waarvan gewoonlijk een deel zich aan bleekaarde laat adsorberen. De hoeveelheid te gebruiken aarde wordt meestal empirisch aan de hand van voorproefjes vastgesteld, waarbij men nimmer een volkomen ongekleurde olie krijgt, maar steeds een meer of minder geel tot rood gekleurde olie, al naar gelang van soort en kwaliteit. De waarderig geschiedt tot nog toe uitsluitend naar de kleur voor en na de bleking, welke men met den een of anderen colorimeter meet zonder op de aard en de hoeveelheid van de geadsorbeerde kleurstoffen te letten. Hierin ligt een grote fout, zowel omdat in natuurlijke oliën mengsels van verschillende kleurstoffen aanwezig zijn, die op onderscheidene wijze geadsorbeerd worden, als door het feit, dat men bij

¹⁾ C. H. Edelman en J. Ch. L. Favejee, Z. Krist. (A) 102, 417 (1940).

²⁾ G. Heftner-H. Schönfeld, Fette u. Fettprodukte, Bd. 2, 50, Wien 1937.

*) Naar een lezing gehouden op het symposium voor organische chemie op 3 en 4 October 1941 te Amsterdam.

grotere verdunningen onderling afwijkende kleurnuances krijgt. Tot welk een misverstand dit aanleiding kan geven, moge ik U duidelijk maken aan de adsorptiebleking van palmolie. Palmolie is een donkerrood gekleurde olie, welke ca. 0.1 % caroteen bevat, waaraan het zijn rode kleur te danken heeft, maar die daarnaast ook nog geringere hoeveelheden van andere gekleurde verbindingen in zich besloten houdt, omtrent wier constitutie wij niets weten. De opmerking, die meermalen gemaakt is, dat bleek-aarde in palmolie alleen de „rode” kleurstof adsorbeert en niet de „gele”, houdt geen steek, wanneer wij ons voor ogen houden, dat verdunde oplossingen van caroteen niet meer rood, maar geel zijn. Verder kunnen wij ook niet uit de kleur van de olie door vergelijking met caroteenoplossingen van bekende sterkte het kleurstofgehalte meten, zolang er andere gekleurde verbindingen in de olie aanwezig zijn. Men moet dus eerst de adsorptie aan nauwkeurig bekende kleurstofoplossingen nagaan.

Nu zijn proeven omtrent de werkelijke adsorptiewerking van bleek-aarde ten opzichte van bepaalde kleurstoffen in olie nog maar zeer weinig verricht. Carlsohn en Müller³⁾ hebben het adsorptie-effect van bleek-aarde in oplossingen van soedanrood en benzanthron in benzine nagegaan. Alle proefnemingen in waterige of alcoholische oplossingen hebben voor ons geen waarde, omdat deze in het geheel geen vergelijkbare uitkomsten met oplossingen in olie geven; oplossingen in benzine zijn daarentegen wel met die in olie te vergelijken. Anderzijds hebben volgens onze huidige kennis de natuurlijke oliekleurstoffen toch zeker een geheel andere structuur dan de beide verbindingen, die Carlsohn gebruikte. Voor modelproeven dienen er dus nog andere genomen te worden.

Een begin is daarmede gemaakt met oplossingen van zuiver caroteen in olie, waaruit het caroteen door bleek-aarde volkomen geadsorbeerd wordt. En lettende op de structuur van het caroteen, dat als neutrale verbinding zeker met bleek-aarde geen chemische binding zal aangaan, hebben wij hier dus met een zuiver adsorptieverschijnsel te maken.

Andere proeven zijn genomen met oplossingen van phthicol, 2-methyl-3-oxy-naphtochinon-1-4, dat ondanks zijn betrekkelijk laag moleculairgewicht (188) en zijn zure eigenschappen door bleek-aarde eveneens goed geadsorbeerd wordt. Ook hier is uit het feit, dat zowel adsorbens als te adsorberen stof beide zuur reageren, op te maken, dat ook in dit geval een chemische binding op grond van tegengesteld karakter uitgesloten is.

Bij de adsorptieve bleking van oliën komt het dus alleen op een verwijdering van kleurstoffen aan: het is een reinigingsprocédé, waarbij op de waarde of verdere bewerking van de geadsorbeerde stoffen niet gelet wordt. In dit opzicht is het geheel te vergelijken met de oude werkwijze van den organicus, die zijn gekleurde of verontreinigde oplossingen zuivert met kool, al zijn dat dan ook meestal waterige of alcoholische oplossingen. Het gaat dus om een zo effectief mogelijke zuivering met zo weinig mogelijk adsorbens. Bij de adsorptieve scheidingsmethodes der chromatografie daarentegen komen wij op een geheel andere basis te staan. Hierbij is de afzonde-

ring of de verwerking van de te adsorberen stoffen van belang, terwijl het oplosmiddel in de tweede plaats komt. Maar niettemin was het een kleine stap bij de geweldige ontwikkeling van de chromatografische methodes in de laatste 10 jaar om deze ook op oliën en vetten toe te passen.

Men heeft om te beginnen de chromatografie gebruikt bij het isoleren van diverse stoffen uit oliën en wel in de eerste plaats bij de afzondering van de in vet oplosbare vitaminen en pro-vitaminen: axerophtol (Karrer), caroteen (Kuhn), dehydrocholesterol (Boer), vitamine-D (Brockmann), tocopherol (Karrer) en phyllochinon (Dam). Dit is begrijpelijk, omdat olie en vet meestal een onaangenaam medium vormen voor de zuivering van geringe hoeveelheden stoffen daaruit. Oliën plegen toch het kristallisatievermogen sterk te belemmeren en zijn niet door destillatie te verwijderen, zodat de adsorptieve scheiding als milde werkwijze uitermate geschikt is om een stof uit zijn oplossing in olie te concentreren of te zuiveren.

Voordien was dan ook een scheiding in de biochemie op het terrein der lipoiden weinig geslaagd. Onder lipoiden verstaan wij thans twee chemische groepen, te weten: de glyceriden en daarmede verwante stoffen, phosphatiden, wassen, bijzondere tranen en vetzuren, kortom de eigenlijke vetten, en de chemisch daarvan afwijkende, maar in de natuur er mee samen voorkomende, stoffen: de sterolen en andere polyterpenoiden, het chlorophyl, de carotinoiden en eventuele andere, thans nog minder bekende verbindingen. Ofschoon beide groepen in scheikundig opzicht sterk verschillen, is niettemin een kwantitatieve scheiding moeilijk en eigenlijk is in deze groep alleen met de methode van Windaus met digitonine een kwantitatieve scheiding, en wel die van de vrije sterolen, te volvoeren.

Thans is er echter met adsorptieve methodes meer te bereiken, waarbij de problemen, die tot op heden daarmede zijn aangepakt, zich in de volgende drie schakeringen laten onderscheiden:

- a. scheiding van glyceriden van andere lipoiden;
- b. scheiding van glyceriden en vetzuren;
- c. scheiding van verschillende vetzuren onderling.

Wat betreft het eerste probleem zijn in den allerlaatsten tijd door Trappe⁴⁾ systematische onderzoeken gedaan om door middel van goed gekende adsorptieverschillen tot een scheiding te komen. Trappe is daartoe begonnen met eerst de adsorptiemogelijkheden van de lipoiden ten opzichte van verschillende adsorbentia en oplosmiddelen na te gaan, waarbij het volgende U een idee moge geven van zijn werkwijze. Hij neemt de volgende stoffen als vertegenwoordigers van vijf klassen der lipoiden:

1. trioleïne, als glyceride;
2. oliezuur, als vetzuur;
3. cholesterol, als sterol;
4. cholesterol-eaat of -palmitaat, als sterolester;
5. ceteen en paraffineolie, als koolwaterstoffen.

De phosphatiden, hoe belangrijk ook, heeft hij niet in het onderzoek betrokken, daar deze zeer sterk

³⁾ H. Carlsohn u. G. Müller, Ber. 71, 858 (1938).

⁴⁾ W. Trappe, Biochem. Z. 305, 150 (1940); 306, 316 (1940); 307, 97 (1941).

Tabel I. Adsorptiewaarden volgens Trappe.

	Koolwaterstoffen	Cholesterolester	Triglyceride	Cholesterol	Vetzuur
<i>Bleekaaarde</i>					
Tetrachloorkoolstof	28	100	100	100	100
Benzeen	17	22	100	100	100
Aethanol-aether	0	0	0	0	0
<i>Aluminiumoxyde volgens Brockmann</i>					
Petroleum-aether	14	95	100	100	100
Tetrachloorkoolstof	8	14	97	98	99
Benzeen	0	0	41	89	99
Chloroform	0	0	0	17	97
<i>Kiezelzuur (Schering)</i>					
Petroleum-aether	10	99	100	100	100
Trichlooraethyleen	0	22	99	98	100
Aether	0	0	0	0	0

geadsorbeerd worden en gemakkelijk ontleden. Trappe begint met het bepalen van de z.g. adsorptiewaarde, een vergelijkend getal ten opzichte van de verschillende adsorbentia en oplosmiddelen. Hij verstaat daaronder bij definitie de hoeveelheid stof, welke door één volumen adsorbens maximaal uit 3 volumina van een oplossing van 100 mg van de stof in 100 g oplosmiddel bij 20° C geadsorbeerd wordt. Eenige van dergelijke adsorptiewaarden zijn in tabel I weergegeven.

Men leert hieruit, dat er een bepaalde volgorde bestaat bij het adsorberen van deze vijf klassen, welke vrijwel in alle gevallen is: koolwaterstoffen, sterolesters, triglyceriden, sterolen, vetzuren, oplopend naar hun adsorbeerbaarheid. Welke stof men van een bepaalde klasse neemt, doet minder ter zake. Wel zien wij uit de tabel, van welk een grote importantie het oplosmiddel is. De conclusie is, dat een oplosmiddel met lage diëlectriciteitsconstante voor een sterke adsorptie gunstig is, waarop ik vroeger ook reeds gewezen heb. Daarom zijn ook adsorptieproeven in waterig of alcoholisch milieu niet vergelijkbaar met die in een oplossing in olie.

Aan de hand van de aldus verworven kennis is het nu mogelijk om tot een geschikte scheiding van een mengsel van lipoiden te komen. Zo wordt bijv. een mengsel, in petroleumaether opgelost, eerst door een toren met aluminiumoxyde gevoerd, waarbij alleen de koolwaterstoffen doorlopen en de overige lipoiden geadsorbeerd blijven. Wast men daarna de toren met een geschikte hoeveelheid tetrachloorkoolstof na, dan worden alleen de veresterde sterolen geëluëerd. Het restant, waarin dan triglyceriden, sterolen en vetzuren aanwezig kunnen zijn, doet men beter met behulp van andere adsorbentia te scheiden. Zulk een voorbeeld toont ons, dat deze werkwijze wel het ideaal van wat men zich denken kan, benadert, al behoren natuurlijk voor elk geval voorproefjes om de meest geschikte verhouding tussen adsorbens en te adsorberen stoffen uit te vinden.

Ook andere variaties, zoals bijv. een verzeping van het materiaal als voorbereiding, heeft Trappe reeds beschreven. Hij gaat daarbij altijd uit van

biologisch materiaal, waarin een bepaalde klasse niet sterk overheerst, maar ook in het geval van natuurlijke vetten, waarin de triglyceriden verreweg het grootste deel vormen, is met behulp van bovengenoemde ervaringen nog een goede scheiding te verkrijgen.

Een andere belangrijke mogelijkheid is de scheiding van triglyceriden en vetzuur, dus in wezen het ontzuren van oliën. Dit vraagstuk heeft men tot nog toe in laboratorium en techniek opgelost door het uitschudden van de olie met loogoplossingen, waarbij echter de zeepoplossing ook een deel van de olie vermag op te lossen, zodat op deze wijze nooit een kwantitatieve scheiding te volvoeren is. In de industrie, waar men bij het verwijderen van de vetzuren uit olie steeds met een grote overmaat triglyceriden en een geringe hoeveelheid vetzuren te maken heeft, worden deze vetzuren meestal verwijderd door omzetting met natronloog tot zeep, welke dan hetzij in vasten vorm uitgezouten, hetzij in opgelosten toestand afgescheiden wordt. In beide gevallen neemt de zeep olie met zich mee, zodat het rendement tamelijk slecht is, waardoor steeds een hoeveelheid vet met de afgescheiden vetzuren verloren gaat.

Ook destillatie onder verminderde druk leidt niet tot het gewenste doel, mede vanwege de hoge temperaturen, die daarbij aangewend moeten worden. Wellicht opent de z.g. moleculaire destillatie hier nog nieuwe perspectieven.

Maar voorlopig schijnt hier de adsorptieve scheiding doeltreffender, waarbij als adsorptiemiddel zeer verschillende stoffen, zoals aluminiumoxyde, silicagel, vollersaarde, magnesiumsulfaat dienst kunnen doen. Laat men ruwe olie door een toren met aluminiumoxyde vloeien, dan lopen grote hoeveelheden olie vrij van vetzuur onder uit de adsorptietoren, terwijl door geschikte wasmiddelen de resterende olie kwantitatief van het vetzuur op de toren is te scheiden. Kaufmann⁵⁾ propageert zelfs thans reeds de adsorptieve scheidingsmethode voor industriële

⁵⁾ H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen 48, 55 (1941).

doeleinden, voor een raffinage tot eetbare olie, als een doelmatige ontzuring met behoud van belangrijke accessorische voedingsstoffen. Toch is de waarde voor dit doel zeer overdreven. Dat er nog geen werkwijzen zijn om de grote hoeveelheden olie, welke de huidige industrie verwerkt, op adsorptieve wijze te behandelen, acht ik minder belangrijk, omdat die als nog gevonden kunnen worden. Maar wanneer wij haar kritisch vergelijken met de tegenwoordig gebruikelijke ontzuring met loog, dan blijken er geen grote voordelen te zijn. Op het eerste gezicht wekt een milde adsorptie veel meer vertrouwen dan de ietwat ruwe behandeling met warme en tamelijk sterke loog, maar gaan wij deze bewerking na, dan blijken bij een goed geleide ontzuring met loog, sterolen, sterolesters, carotinoiden en chlorophyl in de olie onaangetast achtergelaten te worden, terwijl in tegenstelling daarmee bij de adsorptieve scheiding het grootste deel van deze stoffen uit de olie verwijderd worden. Weliswaar kunnen deze uit het adsorbens weer teruggewonnen en verder gezuiverd worden, maar dit moet het procédé wel onnodig kostbaar maken. Het is toch principiëel beter om dergelijke belangrijke stoffen in het product te behouden en niet deze er eerst uit te verwijderen en dan later er weer aan toe te voegen.

Ten slotte tracht men ook het probleem van de scheiding van de vetzuren onderling met behulp van de adsorptieve scheidingsmethodes op te lossen, waar deze belangrijke kwestie voor de chemie der oliën en vetten ook nog maar weinig bevredigend is opgelost. De oude scheiding van „vaste” en „vloeibare” vetzuren volgens *Twitchell* via de oplosbaarheid van de loodzepen in alcohol of aether kan men geen oplossing noemen, terwijl ook de methode van *Bertram* om door middel van kwikacetaat-additieverbindingen tot een zuivering van onverzadigde vetzuren te komen, bezwaren heeft.

Wat heeft men reeds op dit gebied met adsorptie bereikt. De eerste proeven danken wij aan *Kondo*, die een mengsel van olie- en palmitinezuur in benzine-benzeen over aluminiumoxyde voerde en met benzeen ontwikkelde. De zuil werd in drieën gesneden: de bovenste laag bevatte oliezuur, de onderste palmitinezuur, terwijl het middengebied nog een mengsel inhield. Dit lijkt zo allemaal heel mooi en eenvoudig. Maar *Manunta*, die dergelijke proeven ook deed, vond aluminiumoxyde een ongeschikt adsorbens en kreeg betere resultaten met magnesiumsulfaat en frankoniet, waarmede het haar gelukte om na herhaalde malen te chromatograferen palmitinezuur (C_{16}) en stearinezuur (C_{18}) te scheiden.

Iets uitvoeriger zijn de proeven van *Kaufmann* (1939), die echter afwijkende resultaten vermeldt. Hij gebruikt weer aluminiumoxyde als adsorbens en benzeen als oplosmiddel. Bij mengsels van verzadigde vetzuren vindt hij juist de hogere vetzuren sterker geadsorbeerd en slaagt met een goede scheiding van stearinezuur (C_{18}) en myristinezuur (C_{14}), waarbij dit laatste in het filtraat gevonden wordt. Met silicagel als adsorbens was echter de volgorde omgekeerd, maar de scheiding veel minder effectief.

Ook bij onverzadigde zuren werd het hogermoleculaire zuur hoger op de zuil gevonden; zo liet zich een mengsel van erucazuur (C_{22}) en oliezuur (C_{18}) scheiden, waarbij het oliezuur in het filtraat werd

opgevangen. Andere onderzoekers berichten echter het feit, dat de onverzadigde vetzuren door het aluminiumoxyde aangetast worden, zodat het niet mogelijk is het oliezuur onveranderd in handen te krijgen.

Scheiding van mengsels van meer vetzuren is ook reeds beproefd, maar dit wordt zo ingewikkeld, dat men eerst de meest geschikte omstandigheden voor de scheiding van eenvoudige vetzuurmengsels zal moeten onderzoeken, waarin blijkens bovenstaande nog zoveel tegenstrijdigs ligt.

Niettemin is het te verwachten, dat uiteindelijk de adsorptieve werkwijzen een belangrijk hulpmiddel zullen vormen bij het ontwarren van al deze ingewikkelde problemen op het gebied van de chemie der oliën en vetten.

Discussie:

Ir. J. A. de Bruijn Jr.: 1. In hoeverre zijn de adsorptieproeven met kunstmatige vitamines in eenvoudige oplosmiddelen vergelijkbaar met de adsorptie in de natuurlijke oliën, aangezien de vitamines toch „gebonden” zijn in natuurlijke oliën.

2. Zijn inderdaad door adsorptie de linol- en linoleenzuren en andere onverzadigde producten, alsmede vitamines in hun natuurlijke, oorspronkelijke hoedanigheid te winnen, vooral in verband met de beïnvloeding der biologische activiteit? In antwoord hierop deelt spreker mede, dat hierover nog weinig bekend is, maar dat in elk geval caroteen uit plantaardige oliën chromatografisch gewonnen kan worden.

Dr. E. Haviga: Is er iets naders te zeggen over den aard van het product, dat uit oliezuur ontstaat bij de adsorptie aan Al_2O_3 ? Antwoord: Neen, de ervaring leert, dat onverzadigde vetzuren zich zeer moeilijk laten elueren uit Al_2O_3 .

Ir. E. E. van Andel: Is de terugwinning van aan actieve aarde gebonden kleurstoffen uit plantaardige oliën reeds onderzocht of technisch uitgevoerd? Daar deze kleurstoffen veelal nauw verwant zijn aan carotinoiden, zou dit een bron voor vitamine-A kunnen zijn? Antwoord: De kleurstoffen van plantaardige oliën bestaan maar voor een zeer gering gedeelte uit carotinoiden. Deze worden echter door bleekarde sterk ontleed, zodat een terugwinning niet mogelijk schijnt.

Ir. W. A. A. Blanche Koelensmid: Zou men met behulp van de chromatografie rund- en varkensvet kunnen onderscheiden? Antwoord: In het algemeen laten de triglyceriden zich adsorptief zeer slecht scheiden, aangezien door de regelmatige verdeling van de vetzuren over de glyceridemoleculen de adsorptieverschillen hiervan zeer gering zijn. Men zou dus een onderscheid moeten zoeken in een specifieke stof, die zich gemakkelijk door adsorptie uit het vet laat isoleren.

C. E. Klammer: Is adsorptieve scheiding mogelijk van boterzuur van de lagere vetzuren van cocosvet? Antwoord: Ofschoon dit niet uitgewerkt is, is het principiëel zeer wel mogelijk.

Chr. E. Kamminga: I. Zijn de proeven ter verwijdering van verschillende bestanddelen uit

vetten door chromatografische adsorptie ook uitgebreid tot boter?

2. Is het na chromatografische adsorptie verkregen materiaal ook fysiologisch onderzocht? Antwoord: Neen; alleen heeft Thaler een onderzoek over de natuurlijke en toegevoegde boterkleurstoffen gepubliceerd.

Dr. Ing. H. Mendel merkt op, dat het warmte-effect, hetwelk optreedt bij de aanraking van aetherische oliën met geactiveerde bleekarde goed bestudeerd zou kunnen worden aan een gemakkelijk toegankelijke stof, nl. benzylbenzoaat. Het feit, dat een hevige reactie bij verhitten der twee genoemde stoffen optreedt, werd door Dr. S. H. Bertram en spreker in 1936 door toeval waargenomen. Deze reactie ging gepaard met de afsplitsing van benzylalcohol en de vorming van een bruine brosse hars. Verder wijst Dr. Mendel op de gemakkelijke verzeeping van vetzuuranhydriden door geactiveerde bleekarde (Ber. 64, 2504 (1931)), welke reactie een aanwijzing zou kunnen geven omtrent de chemische omzettingen, die door geactiveerde bleekarde bij de „adsorptie” plaats zouden kunnen hebben. Spreker vraagt of hierover meer bekend is.

Dr. Boekenoogen antwoordt ontkennend.

BOEKAANKONDIGINGEN.

541(022)

Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Privatdozent am Chemischen Institut der Universität Zürich, Allgemeine und Anorganische Chemie. Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. G. Thieme, Verlag, Leipzig, 1941, 18 × 25 cm, X + 313 pp., 38 Fig., 60 Tabellen, Auslandspreis RM. 5.62, geb. RM. 6.52.

Dit werk is in opzet modern (Kossel, Lewis, Langmuir, Bjerrum, Brønsted, Debye, Hückel, Heisenberg). Daar het afwijkt van de gebruikelijke leerboeken, moge het wat uitvoerig worden besproken. Het is gesplitst in twee delen: A. Methode der Beschreibung, Valenzschema und allgemeine Gesetze (176 blz.); B. Spezielle Beschreibung einzelner Stoffe. Het fysisch-chemische deel A omvat negen hoofdstukken: Das statistische Bild der Materie; Das Gemisch und der reine Stoff; Stoffumwandlungen; Das periodische System und der Atombau; Das moderne Valenzschema (heteropolare en homoiopolare binding; Wertigkeit, Bindigkeit, Koordinationszahl); Die Beschreibung chemischer Reaktionen (o.a. chemisch evenwicht); Electrochemie; Ionengleichgewichte (o.a. zuren en basen, pH, indicatoren, bufferoplossingen en zeer kort kolloïden); Isotope Atomarten und die Erscheinung der Radioaktivität (kunstmatige radioactiviteit slechts een halve blz.); het besluit met het periodieke systeem (p. 175, waarin 61, 85, 87 en 93 ontbreken; het atoomgewicht van thulium is onjuist, moet zijn 169,4 i.p.v. 164,94) en een tabel van de atoomgewichten. Deel B is samengesteld uit vier hoofdstukken: Vorwiegend unpolare und flüchtige Stoffe; Salzartige Stoffe; Metalle; Diamantartige Stoffe. Hierin zijn de stoffen ingedeeld naar de fysische eigenschappen, waardoor, volgens den schrijver, veel herhaling wordt vermeden. Deze ongewone volgorde heeft, naar het oordeel van „ouderwetse” chemici, wel veel versnippering ten gevolge (zo vindt men de halogenen besproken p. 186—188, halogeen-waterstofverbindingen o.a. 192—197 en 201—203, halogeenoxyden o.a. 210—212 en 217—219, vluchtige halogeniden 222—229, verbindingen tussen halogenen onderling 229, de halogeenionen 250—251,

zuurstofhoudende zuren van halogenen 268—269, halogeencomplexen 273).

Vóór in het boek vindt men de inhoudsopgave (ruim 3 blz.), aan het slot een uitgebreid register (11 blz.). Het werk is over 't geheel helder en eenvoudig geschreven; enkele delen zijn echter niet gemakkelijk (b.v. in hoofdstuk A V en A VIII). Soms is de tekst zeer beknopt, wat de duidelijkheid niet ten goede komt (o.a. p. 26 en 112: uiteenzetting van tweede hoofdwet en entropie-begrip onduidelijk en verwarrend; op p. 26 komt de term „vrije energie” zonder nadere toelichting opduiken; op p. 131 gebruikt men de schrijfwijze $n/10$, terwijl eerst op p. 142 het woord „normaaloplossing” verschijnt, de betekenis wordt echter niet uitgelegd; op p. 212, 213 en 260 komt onverwachts de notatie pK voor zonder verklaring). Het werk zal van hen, voor wie het geschreven is, nl. beginnende studenten in scheikunde en studenten met chemie als bijvak, veel vergen. De bedoeling is dat het naast het college zal worden gebruikt. De uitvoerige beschrijving van proeven is dan ook achterwege gebleven en het aantal figuren is gering. De quantitative analyse ontbreekt geheel. De gegevens zijn in het algemeen up to date (echter b.v. p. 280: het overgangspunt van tin is niet 18° , doch 13° (Cohen); volgens Homer en Plummer bestaat er geen brosse modificatie van tin boven ca. 160° , de eigenschap zou te wijten zijn aan sporen onzuiverheden). Oorspronkelijke literatuur is niet vermeld.

De tekst had nauwkeuriger nagezien moeten zijn, b.v. p. 5: 1 atmosfeer is niet $0,968 \text{ kg/cm}^2$, doch $1,0336 \text{ kg/cm}^2$; p. 21, fig. 12 en 13: bij het triplepunt ijs-water-damp staat ten onrechte 0° ; inconsequent en verwarrend is het gebruik van de letter M voor atoomgewicht, moleculairgewicht en „Formelgewicht”; p. 58: lading electron is 4.80×10^{-10} e.s.e.; p. 66: tabel XI bevat vele onlogische foutieve gegevens, die niet overeenstemmen met de later in het boek vermelde; p. 155: toepassing oplosbaarheidsproduct voor BaCl_2 is onjuist; p. 206: bevat het oppervlak van blankgeschuurd zilver altijd zilveroxyde?; p. 212: koolzuur wordt „eine recht starke Säure” genoemd (!) (in strijd met de tabel op p. 143, p. 251: „die schwache Kohlensäure” en p. 258); p. 236: reactie op ferri-ion met KCNS is wat te eenvoudig voorgesteld; p. 241: cuproxyde is niet geel, maar rood; p. 265: sulfieten worden als fixeerzout (!) gebruikt, enz.

Ook zijn er te veel slordigheden van den drukker; ik noteerde er een 60-tal; storend zijn b.v. p. 74: in de zin onder de tabel staat de opmerking tussen haakjes op de verkeerde plaats; het slot van deze zin ontbreekt, evenals dat van de zin op p. 296 onder 5; p. 113, 3de zin moet luiden: ... dasz man damit 135, 4 Liter Wasser um 1 Grad erwärmen kann; p. 245: tinsteen is SnO_2 ; p. 296 en 306: hardheidsschaal van Mohs; enz.

Behoudens de bovengenoemde tekortkomingen, die in de tweede druk wel verdwenen zullen zijn, is het een goed werk, dat ik met aandacht en belangstelling heb doorgelezen. Ik hoop, dat het boek in veler handen zal komen.

D. van der Veen.

* * *

54(076)

Driehonderdvijftig Scheikundige Vraagstukken en Honderd Qualitative Vragen, door Dr. P. H. Beijer. Tiende herziene druk. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij (N.V.) Amsterdam, 1941, 21 × 14 cm, 80 pp., f 1.18, Antwoorden f 0.37.

Dit boekje werd reeds meermalen in het Chem. Weekblad gunstig beoordeeld en nu de 10e druk ervan verschenen is — uitgebreid en verbeterd in vergelijking met de 9e — willen wij gaarne op de voorgrond stellen, dat het een hoge plaats inneemt onder de bestaande scheikundige vraagstukkenverzamelingen. De sommetjes komen meestal mooi uit en rekenen gemakkelijk, zodat de leerlingen ze met plezier zullen maken; lastige vraagstukken

zijn er weinig, en dan hebben wij nog de kwalitatieve vragen, die een uitnemende gelegenheid bieden om, aan het einde van de vijfde klas, vrijwel de gehele scheikundige leerstof voor het eindexamen H.B.S. op een aangename en vaak interessante manier te herhalen. Zo heeft de auteur veel gedaan, om zijn boekje een hoge didactische waarde te geven.

De vraag is nu, of er nog opmerkingen te maken zijn van meer kritische aard. Dat in vrst. 348b 1,36g moet staan en in het antwoord van nr. 315 50 cm³ opgenomen moet worden, zijn natuurlijk kleinigheden. Belangrijker lijkt ons het volgende:

Wanneer men het s.g. van waterstof bij 0° en 1 at gelijk aan 0,09 stelt, moet men consequent blijven en voor het volume van 1 gmol gas 22,2 of 22,4 liter opgeven, terwijl bij keuze van 22,2 liter de tabel der atoomgewichten betrekking hebben moet op $H = 1$. Nu zijn verscheidene at. gew. eigenlijk te hoog; dat van Si bovendien fout ($Si = 28$).

Dan geloven wij, dat het aantal vraagstukken gerust wat ingekrompen kan worden; 350 is een mooi getal, maar in werkelijkheid staan er op 't ogenblik ruim 410 in het boekje. De schrijver zou kunnen beginnen met de ouderwetse opgaven over het verband van dissociatiegraad en vriespuntsverlaging bij sterke electrolyten weg te laten. Ook is het de vraag, of er van de organische vraagstukken, die slechts de oplossing van een 4e evenredige vereisen, zoveel nodig zijn, temeer daar verscheidene hiervan op reacties berusten, die niet of niet grondig op de H.B.S. behandeld worden (nrs. 319, 327, 341, 345, 347, 348a). Verder maken enkele opgaven een schoolse, onnatuurlijke indruk (o.m. nrs. 235, 216, 209, 187, 114, 93, 92; men stelle zich de bijbehorende proeven eens voor!)

Bij de vraagstukken, die een bereiding tot onderwerp hebben, zou men een paar nrs. willen hebben, waarin de opbrengst in % te pas gebracht wordt. Tenslotte de volgende opmerking: de schrijver houdt vrijwel nergens rekening met de regels voor het noteren van onnauwkeurige getallen, en de nauwkeurigheid van vele antwoorden is niet in overeenstemming met de precisie van de gegevens. Dat staat lelijk, en is wel geschikt om de leerlingen in de war te brengen, die op natuurkunde, en zeker op de wiskundeles te horen krijgen, dat men voor 0,200 niet mag zetten 0,2 of iets dergelijks.

Er is dus o.i. nog wel het een en ander te verbeteren; wij hopen, dat de auteur tijd en zin voor dit werk zal hebben, want waarom zou hij van zijn boekje, dat velen graag gebruiken en dat zulke goede kwaliteiten heeft, niet iets heel goeds maken, wanneer dit binnen zijn bereik ligt?

G. Postma.

* * *

576.8(076.5)

Jonkv. M. van Riemsdijk, A.B.C. van het bacteriologisch serologisch laboratorium. Bacteriologische-serologische methoden en recepten, samengesteld ten behoeve van een bacteriologisch practicum. Met een voorwoord van Prof. Dr. R. H. Saltet, 4e druk. N.V. Swets & Zeitlinger, Amsterdam, 1941, 15 × 23 cm, 363 pp., f 8.10, geb. f 9.40.

Bij mijn weten is dit het eenige Nederlandsche boek op het gebied der bacteriologische-serologische methodiek.

Zooals op den omslag vermeld staat, is het een beknopte, duidelijke laboratorium-handleiding, waarin alleen „hoofdzaken” worden behandeld, doch dan ook zoo uitvoerig en nauwkeurig mogelijk. Deze handleiding is opgeleverd door plm. 300 duidelijke en fraaie pentekeningen, waardoor zij zeer overzichtelijk wordt en uitnemend geschikt is voor de laboratoriumtafel.

Deze vierde druk bevat belangrijk meer dan de vorige druk. Talrijke nieuwere onderzoekingsmethoden zijn erin opgenomen.

Zonder dat aan de duidelijkheid van dit boek te kort zal worden gedaan, zou het schrijven van zelfstandige

naamwoorden met een hoofdletter vermeden kunnen worden en tevens zou het gewenscht zijn de symbolen voor maten en gewichten aan te passen aan het Normaalblad N 333.

Ook de soortaanduiding der bacteriën zou kunnen worden aangepast aan die, welke in de botanie gebruikelijk is. (Dus niet Bac. Tuberculosis, maar B. tuberculosis, of indien men de moderne nomenclatuur gebruiken wil Mycobacterium tuberculosis, niet Bac. Lactis Aerogenes maar B. lactis aërogenes of Aërobacter aërogenes, niet B. Anthracis maar Bac. anthracis).

Overigens niets dan lof voor dit boek.

P. Schlemper.

CHEMISCHE KRINGEN.

Groningsche Chemische Kring. Een en ander over Surrogaten. Voordracht gehouden door Dr. H. W. de Boer, directeur van den Provincialen Keuringsdienst van Waren te Groningen, op 12 Mei 1942.

Spreeker begon met er op te wijzen, dat de definitie, welke dikwijls van surrogaten wordt gegeven, eigenlijk niet juist is. Surrogaten zouden n.l. waren zijn, welke andere waren kunnen vervangen; in den loop der jaren zijn er echter zeer vele waren op de markt gebracht, welke andere hebben vervangen en die we toch niet alle met den naam „surrogaat” kunnen betitelen; aan het begrip surrogaat moet verbonden zijn de gedachte aan het gebruik van het minderwaardige, in tijden van schaarschte en van duurte, ter tijdelijke vervanging van het betere. De minderwaardigheid van een surrogaat kan in alle graden bestaan, van het zoo goed als waardelooze tot het bijna gelijkwaardige.

De regeling betreffende den verkoop van surrogaten is thans, nu er over het geheele land een toezicht bestaat, uitgeoefend door de Keuringsdiensten van Waren, veel beter dan in den vorigen oorlog het geval was; er bestond toen geen enkele wettelijke bepaling op dat gebied, terwijl thans vele Koninklijke Besluiten, op grond van de Warenwet afgekondigd, een bijna steeds gelijk luidend voorschrift bevatten, n.l. dat waren, die in eigenschappen of in uiterlijk gelijken op waren, in het bepaalde K.B. genoemd en die ten doel zouden kunnen hebben deze te vervangen, niet mogen worden verkocht onder namen, waaruit de aard en de samenstelling niet of niet voldoende blijken.

Spreeker behandelde daarna eerst *het brood* in zijn tegenwoordige samenstelling en dat gedeeltelijk betere eigenschappen (vitamine B), gedeeltelijk slechtere eigenschappen heeft, dan het vroegere wittebrood. Van het vroegere tarwebloem met een uitmalingsgraad van 70 tot 50 % kan een los en poreus wittebrood worden bereid, doordat het tarwegluten taai en elastisch is; het gehalte aan gluten in de tegenwoordige „regeeringsbloem” is lager en bovendien van andere samenstelling, waardoor het slapper en minder elastisch is. Wanneer echter de pH van het brood van ± 5.5 wordt gebracht op 5.0 à 4.8, wordt dit gluten weer iets minder slap; dit kan worden bereikt door toevoeging van organische zuren (azijnzuur, citroenzuur, melkzuur) aan het brood, doch het is voordeliger deze zuren (azijnzuur en melkzuur) zich door eene spontane zure gisting in het deeg te laten vormen, hetgeen kan geschieden door de zoogenaamde zuurkern-methode. Het aldus bereide brood heeft wat grooter volume en is minder klef. In den zomer kan bij een temperatuur van 25° C in het brood zich de gevreesde lengbacil ontwikkelen, terwijl meel en bloem, afkomstig van tarwe met „schot” de kwaliteit van het gluten nog doen verminderen.

Daarna werd de voorziening met *gestandaardiseerde melk* en *taptmelk* behandeld, waarbij duidelijk naar voren werd gebracht hoe tusschen melkvervalschende slijters en den Keuringsdienst een onvermoeide strijd wordt gestreden en elke nieuwe vervalschingsmethode van de zijde van den melkhandel gevolgd wordt door een tegenmaatregel van den kant van den Keuringsdienst, zoodat vervalsching der gestandaardiseerde melk met taptmelk, thans vrij afdoende wordt bestreden; menging der verhitte gestandaardiseerde melk met volle melk kan worden nagegaan met behulp van de reacties op de fermenten peroxydase (reactie van Storch) en fosfatase. Gedurende den strengen winter leverde de gedeeltelijke bevriezing der melk ook moeilijkheden bij het onderzoek op. Met behulp van het chemische onderzoek der melk kan echter wel worden nagegaan, of een te laag vetgehalte is veroorzaakt door gedeeltelijke uitvriezing der melk dan wel door toevoeging van taptmelk.

Een surrogaat van *oliën en vetten*, welke dient voor bakdoel-

einden, is 'de vloeibare paraffine. Deze laatste is uit een voedingsoogpunt bekeken een geheel waardeloos surrogaat. Uit literatuuropgaven blijkt, dat zowel ongezuiverde minerale olie (ruwe motorolie) als gezuiverde paraffinum-liquidum, welke gebruikt worden voor bak- en braaddoeleinden, vergiftigingsgevalen hebben veroorzaakt. Door spreker en Dr. Bosgra is met behulp van dierproeven aangetoond, dat brood, bereid met paraffinum-liquidum als plaatolie, bij kuikens eene aanmerkelijke vermindering in groei veroorzaakte. Het gebruik van minerale olie bij de broodbereiding is dan ook in het Broodbesluit verboden.

Bij de bespreking der *meelsurrogaten* werd de aandacht gevestigd op het geoxydeerde aardappelzetmeel; door oxydatie van aardappelzetmeel krijgt de colloïdale oplossing na bekoeling andere eigenschappen, waardoor bijv. een pudding van geoxydeerd aardappelzetmeel meer op een pudding van maizena gaat lijken; andere surrogaten zijn meel van bloembollen, als crocusmeel en tulpenmeel, welke in de consumptie worden toegelaten en meel van narcissen en hyacinthen, welke lange raphiden van calcium-oxalaat bevatten, waardoor deze beide laatste meelsoorten ongeschikt voor de consumptie zijn. Het gebruik van boonenmeel door de banketbakkers brengt het gevaar mede, dat het giftige phasine, in alle Phaseolus-soorten in meer of mindere mate aanwezig, bij onvoldoend gaar koken der boonen niet vernietigd wordt, waardoor vergiftigingsverschijnselen kunnen optreden.

Als surrogaten van suiker worden zowel saccharine als dulcine gebruikt; in den kleinhandel komen dikwijls mengsels van suiker of andere neutrale stoffen met saccharine ev. dulcine voor, terwijl op de verpakking daarvan zeer misleidende mededeelingen betreffende het zoetend vermogen van den inhoud voorkomen; vervangingsmiddelen van vanille-suiker bleken te bestaan uit krijt, saccharine en vanilline en worden niet in het verkeer toegelaten.

Spreker besluit zijne lezing met de opmerking, dat waar er thans reeds voorschriften betreffende het in den handel brengen van surrogaten in de verschillende K.B.'s (Warenwet) bestaan en aangekondigd is, dat er binnenkort nog een speciaal „Surrogaten-besluit” zal verschijnen, de levensmiddelenvoorziening op dit gebied met minder zorg zal kunnen worden tegemoet gezien dan het geval zou zijn, indien er op dit terrein geen wettelijke voorschriften en geen toezicht zouden bestaan.

De lezing werd met behulp van projecties en met demonstratie van verschillende grondstoffen en surrogaten verduidelijkt.

Excursie op 6 Juni 1942 naar de Coöperatieve Fabriek van Melkproducten te Bedum. Vertrek per fiets om 14.00 uur van den Bedumerweg, hoek Ebbingestraat.

Opgave voor deelneming schriftelijk bij den secretaris vóór 27 Mei.

Den leden wordt verzocht hun contributie à f 2.50 (giro t.n.v. de penningmeesteresse van den Gron. Chem. Kring) te voldoen. Na 1 Juni zal over dit bedrag, verhoogd met de incassokosten, per postquitanantie worden beschikt.

PERSONALIA. ENZ.

Ir. A. S. Vos, te Zierikzee, is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Benninga's Friesche Margarinefabrieken te Leeuwarden.

* * *

Dr. A. J. Dijksman (Amsterdam) is benoemd tot scheikundige bij de A.K.U. te Ede.

* * *

R. E. Strube, chem. cand. (den Haag), is benoemd tot assistent in de organische chemie aan de T.H. te Delft.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer P. A. Renes.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer H. J. L. Trap.

* * *

Drs. W. F. Bon heeft ontslag genomen als chemicus belast met de dagelijkse leiding van het laboratorium van het Instituut voor Grafische Techniek te Amsterdam en is benoemd tot scheikundig adviseur van deze instelling.

* * *

Dipl. Ing. W. W. Kroese, (Münster in Westf.) is sedert 15 Mei aangesteld als scheikundige bij de Hansa-Mühle A.G. te Hamburg.

ONTVANGEN BOEKEN¹⁾.

A. Boeken ter bespreking.

- E. Abderhalden, Physiologisches Praktikum. Teil II: Allgemeines physiologisches Praktikum, 5. Auflage. Verlag Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1942, 15 × 22 cm, XV + 160 pp., 178 Abb., Ausland: RM. 5.25.
K. H. Bauer, Massanalytische Methoden des Deutschen Arzneibuches 6, 2. Auflage. Die Leirapothek Band 2. Verlag Th. Steinkopff, Dresden—Leipzig, 1942, 15 × 22 cm, VI + 45 pp., RM. 1.50.
Insuline. Bewerkt door Dr. L. W. van Esveld, Dr. L. A. Hulst, Dr. G. W. Kastein en Dr. E. H. Vogelenzang. Uitgegeven door het Rijks-instituut voor pharmaco-therapeutisch onderzoek. Algemeene Landsdrukkerij, 's-Gravenhage, 16 × 24 cm, 144 pp.
Istituto di sanità pubblica, Rendiconti. Volume IV, parte I, II en III. Ministero dell' interno, Roma, 1941, 17 × 25 cm, 840 pp., lire 150.—.
H. Köhle, ABC des Chemielaborwerkers. F. Enke Verlag, Stuttgart, 14 × 22 cm, VII + 263 pp., 91 Abb., RM. 4.—, geb. RM. 5.20.
Fr. P. Mazza, Chimica Biologica. I. Biochimica descrittiva con prefazione dell' ecc. G. B. Bonino. Rosenberg & Sellier, Torino, 1942, 18 × 25 cm, X + 500 pp., lire 160.—.
V. Pöschl, Deutsche Werkstoffe. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1942, 17 × 26 cm, XII + 233 pp., 92 Abb., RM. 13.—, geb. RM. 14.30.
J. Richter, Botanik II. Botanische Wanderungen. Die Lehrapothek Band 6. Th. Steinkopff, 14 × 22 cm, VII + 75 pp., Ausland: RM. 2.63.
G. Wagner, Gasanalytisches Praktikum. Fr. Deuticke, Wien, 1942, 13 × 21 cm, VII + 119 pp., 59 Abb., RM. 5.—.

B. Overige boeken, verslagen e.d.

Voortgezet chemisch en morfologisch onderzoek van Nederlandsch graanstroo. Publicatie No. 3 van het Nederlandsch proefstation voor strooverwerking te Groningen. Samengesteld uit de werkresultaten van de staf door Ir. E. L. Ritman, 28 pp., XXI tabellen.

In deze publicatie worden de resultaten vermeld van een herhaling en een uitbreiding van de in publicatie No. 1 beschreven onderzoekingen over graanstroo, waardoor een volledige vergelijking tusschen de oogstjaren 1939 en 1940 mogelijk is gemaakt.

Koloniaal Instituut Amsterdam, Mededeeling No. LVII. Afdeling Handelsmuseum No. 23. Inlichtingen en onderzoekingen van de afdeling Handelsmuseum in 1941, 16 × 23 cm, 92 pp., f 2.10.

Bevat verslagen van verrichte onderzoekingen en verkregen resultaten in de rubrieken aetherische oliën, dierlijke producten, geneesmiddelen, gommen en harsen, hout, kleur- en looistoffen, oliën en vetten, plantenziekten en -plagen, rubber, specerijen, thee, varia, vezels, vruchten en zetmeelgewassen.

Verslag van het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht (tijdvak 1 Juni 1940—1 Juni 1941). Departement van Landbouw en Visserij, Directie van den Landbouw, 's-Gravenhage. Algemeene Landsdrukkerij, 1942, 17 × 24 cm, 136 pp., f 0.30.

Dr. phil. Dr. Ing. J. Bekk, leider van het laboratorium van G. H. Bührmann's Papiergroothandel N.V., De druktechniek der kleurenfoto's. 1941, 15 × 24 cm, 32 pp.

Dit boekje is een op enkele punten uitgebreide herdruk van de gelijknamige bijdrage van Dr. Ing. J. Bekk in het boek „Kleuren” van Ir. M. E. W. Wolff (uitgave N.V. Uitgevers-Mij. Kosmos, Amsterdam), van welk boek een bespreking is opgenomen in Chem. Weekblad 37, 223 (1940), waarom hier met een aankondiging van de verschijning moge worden volstaan.

P. H. Beijer, Driehonderd scheikundige vraagstukken en honderd kwalitatieve vragen, 11de druk. N.V. D. B. Centen's

¹⁾ De onder A vermelde boeken kunnen door de leden ter bespreking worden aangevraagd; de onder B vermelde worden aan dengene, die daarvoor belangstelling heeft, zonder meer afgestaan; in geval zich meer dan één gegadigde aanmeldt, beslist het lot aan wien het gevraagde zal worden toegekend.

Uitgevers-Mij. Amsterdam, 1942, 14 × 21 cm, 82 pp., f 1.18. Antwoorden f 0.37.

Voor de beoordeling van deze bekende verzameling van vraagstukken moge naar de bij vorige drukken verschenen besprekingen in dit blad worden verwezen.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Zomervergadering.

op Zaterdag 20 Juni 1942 om 10.30 uur precies in het Voorlichtingsgebouw der N.V. tot Keuring van Electrotechnische Materialen (Kema), Utrechtscheweg 210, Arnhem.

Dagorde:

J. C. van Staveren, Inleiding tot het bezoek aan de laboratoria der N.V. Kema.
Rondgang in kleine groepen door de laboratoria.
Lunch, aangeboden door de N.V. Kema; bij goed weer op de campos, bij slecht weer in het hoogspanningslaboratorium. De benodigde bonnen voor 150 gram brood en voor 10 gram boter gelieve men mee te brengen.

R. F. Goossens, Stootspanningsonderzoek.
Voortzetting van den rondgang door de laboratoria.
Omstreeks 16 uur gezamenlijke thee.

Het is de bedoeling, dat men te ongeveer 10 uur in Arnhem aankomt met de treinen uit de diverse richtingen en weer te ongeveer 17 uur van station Arnhem kan vertrekken. Voor de goede orde is het beslist noodzakelijk, dat men zich vóór 10 Juni als deelnemer schriftelijk opgeeft aan de Voorlichtingsafdeeling der N.V. Kema, Utrechtscheweg 210, Arnhem, waarna een bewijs van toegang zal worden toegezonden.

G. P. ITTMANN, 2e Secretaris.
Eindhoven, Boschdijk 433.

Stichting voor Biophysica.

Symposion over electrophysiologie, op 6 Juni 1942 te Utrecht in het laboratorium voor vergelijkende physiologie, Alex. Numankade 89.

Programma:

's Morgens:

L. J. Koopman, Fysisch-technische grondslagen der electro-encephalografie, met demonstraties en lichtbeelden.

Dr. B. J. Krijgsman, Electrophysiologie van het periphere zenuwstelsel.

's Middags:

Prof. Dr. J. ten Cate, }
Prof. Dr. L. v. d. Horst, } Electro-encephalografie.

Na afloop der vergadering is er gelegenheid de storingsvrij opgestelde oscillografische apparatuur te bezichtigen.

Het symposion begint te 10.30 uur. Er bestaat gelegenheid in het laboratorium koffie te drinken; zelf brood meebrengen; koffie à 25 cent verkrijgbaar.

J. G. VAN CITTERT—EYMERS, Secretaresse,
Mengelberglaan 71, Utrecht.

CORRESPONDENTIE.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. De Mei-afllevering 1942 bevat de volgende verhandelingen (pp. 373—468):

P. E. Verkade, F. D. Tollenaar und T. A. P. Posthumus, Eine neue Methode zur Herstellung von Monoacylglykolen.

B. W. Speakman and J. P. Wibaut, On the bromination of phenol in the gas phase at temperatures between 200° and 500°.

W. P. Jorissen and Miss F. G. van Selms, On the behaviour of flames burning in gas-air mixtures of varying gas concentrations.

H. Gerding and R. Westrik, Das Ramanspektrum der flüssigen Dimethyldisulfids.

H. Gerding and M. van Driel, The Raman spectrum and the molecular structure of phosphorus oxybromide.

Jean Le Bras, Recherches sur l'extinction des flammes. Etude spéciale du point de vue de l'effet antioxygène.

W. P. Jorissen, Sur l'influence de circonstances diverses sur l'étendue et la forme des régions d'explosion.

J. F. Arens und J. P. Wibaut, Die katalytische Hydrierung von Pyridin in Essigsäureanhydrid. Die Bildung von Piperidin und von Kondensationsprodukten. 51. Mitteilung über Derivate von Pyridin und Chinolin.

H. J. Backer et J. de Jonge, Sulfanilamides renfermant les noyaux thiazole, oxazole et isoxazole.

A. H. W. Aten Jun, Note on the chemical behaviour of free ions in crystal lattices.

Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheel jaargang van het Recueil. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).

* * *

Nieuwe boeken. Hoewel de Redactie geregeld uit tijdschriften en bibliographieën de titels van nieuwe boeken verzamelt en ter recensie aanvraagt (indien de uitgevers hen niet uit eigen beweging inzenden), kan toch menig belangrijk boek aan haar aandacht ontsnappen. Medewerking van belangstellenden, door opgaaf van titels van nieuwe boeken, onder vermelding van de uitgevers, zal zeer op prijs worden gesteld.

Gevraagde betrekkingen ¹⁾.

No. 694. Scheik. ing., dipl. Delft 1938, met speciale ervaring op het gebied der levensmiddelenindustrie, o.a. suikers, zetmeel, oliën en vetten en emulsies daarvan, zoekt anderen werkkring. Bij voorkeur bij een groot chemisch bedrijf of laboratorium voor researchwerk, octrooistudies, enz. Uitstekende referenties kunnen worden verstrekt.

No. 697. Chem. dra., organisch-chemisch en pharmacologisch onderlegd, zoekt betrekking.

No. 705. Chem. drs., door 5-jarige werkzaamheid grondig bekend met de industrie der aetherische oliën en reukstoffen, zoekt verbetering van positie. Uitstekend op de hoogte met de op dit vak betrekking hebbende literatuur.

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging.

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

Ter overneming gevraagd:

Kijker van een Dubosq colorimeter.

J. H. Jeans, The mathem. theory of electricity and magnetism.

D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., 1933.

A. E. Dunstan and F. B. Thole, The viscosity of liquids.

E. C. Bingham, Fluidity and plasticity, 1922.

E. Hatschek, Viskosität der Flüssigkeiten, 1929.

G. Barr, A monograph of viscometry, 1931.

Smiles—Herzog, Beziehungen zwischen chem. Konstitution und physikal. Eigensch., 1914.

E. Falz, Grundzüge der Schmiertechnik, 1931.

Scientific management in Am. industry by the Taylor Soc.

E. H. Schell, The technique of executive control.

E. H. Schell and F. F. Gilmore, Manual for executives and foremen.

Diss. E. J. W. Verwey.

Rapport Bolkestein.

VERBETERING.

Bond voor Materialenkennis.

Kring vezels en cellulose.

In de toelichting op de voordracht van Ir. Ritman (blz. 280) moet de op den 14den regel beginnende tekst „de laatstgenoemde,” enz. als volgt gelezen worden:

„De laatstgenoemde is gebonden aan de morfologie van de gramstof, eerstgenoemde aan de chemische samenstelling daarvan en den invloed van het ontsluitingsproces”.

¹⁾ Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.