

# 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 Alkemadelaan 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. — Commissie voor Voordrachtstechniek. — Sectie voor analytische en microchemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Oproep voor het Analystexamen 2e gedeelte Diploma A in 1942. — Dr. Ir. H. A. van Westen, Dr. Ir. J. J. Leendertse, Dr. Ir. J. C. Vlughter en Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, Toepassingen van graphisch-statistische methodes. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalía. — Oproep voor het Analystexamen 2e gedeelte diploma B, 1942. — Uitslag „Sikkens' Wetenschappelijke Prijsvraag". — Bond voor Materialenkennis. — Vraag en Aanbod.

## MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

### Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 4 April onder 140 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als buitengewoon lid.

### VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

- Blz. 30: Boerman (Mej. Dr. F. Westendorp), Groningen, Mr. B. van Royenlaan 12, ass. a. h. Hygiënisch laboratorium.  
 „ 34: Burg (P. v. d.), chem. cand., Rotterdam-Z., Boer-goenschevliet 88.  
 „ 46: Greup (Ir. J. F.), den Haag, van Hogenhoucklaan 128.  
 „ „: Grevenstuk (Dr. A. B.), Amersfoort, Prins Frederiklaan 14, chem. b. Polak's Frutal Works N.V.  
 „ 50: Henneman Jr. (Dr. G.), Delden (O.), Bentelooscheweg A 6.  
 „ 87: Stel (drs. M.), Wageningen, Nudestraat 9, ass. L.H.S.

\* \* \*

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.

- 6 Juni. Groningsche Chemische Kring (Groningen): Excursie naar de Coöperatieve Fabriek van Melkproducten. Zie Chem. Weekblad, pg. 295.  
 6 „ Stichting voor Biophysica (Utrecht): Symposion over electrophysiologie. Zie Chem. Weekblad, pg. 296.  
 14 „ Bond voor Materialenkennis, Kring Metalen (Utrecht): Ir. W. Maas Geesteranus, De materialenkennis in de laatste 10 jaren, speciaal omvattende het gebied staal en gietijzer. Dr. P. Clausing, De ontwikkeling van de niet-ijzer-metalen en hun toepassing in de laatste 10 jaar. Zie Chem. Weekblad, pg. 312.

- 20 Juni. 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.  
 24 „ Twentsche Chemische Kring (Enschede): Dr. J. A. van der Hoeve, Micellairtheorie en polymere verbindingen. Zie Chem. Weekblad, pg. 311.

### Commissie voor Voordrachtstechniek.

Het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging heeft besloten tot instelling van een Commissie voor Voordrachtstechniek en heeft de heeren Dr. H. Gerding (Amsterdam), Dr. Ir. R. Houwink (Wassenaar) en Dr. C. P. A. Kappelmeier (Oegstgeest) bereid gevonden in deze Commissie zitting te nemen. Ter nadere toelichting van de taak dezer Commissie en den weg, dien zij zich voorstelt tot uitvoering van deze taak te volgen, moge naar onderstaande mededeeling der Commissie worden verwezen.

De Secretaris,  
T. VAN DER LINDEN.

### Commissie voor Voordrachtstechniek.

De directe aanleiding tot de instelling eener Commissie voor Voordrachtstechniek is geweest een artikel van Prof. Dr. Ernst Cohen<sup>1)</sup> in het Chemisch Weekblad over „Het houden van natuurwetenschappelijke voordrachten".

Genoemd artikel bracht eenige leden der Ned. Chem. Ver. ertoe om zich tot het Algemeen Bestuur te wenden. Gezamenlijk verder overleggend, werd de overtuiging slechts versterkt, dat in het algemeen het peil van voordragen op vergaderingen en congressen op natuurwetenschappelijk terrein — ook bij de Nederlandsche Chemische Vereeniging, hare Secties en hare Kringen — teleurstellend, veelal zelfs bedroevend is. Het rendement van zulke bijeenkomsten zou zeer aanzienlijk kunnen stijgen, indien de voordrachtstechniek der sprekers op hooger peil kon worden gebracht.

Bij het overleg over maatregelen ter verbetering van den bestaanden toestand gingen de gedachten alras uit naar het stichten van een Commissie voor Voordrachtstechniek. De aanvankelijk misschien eenigszins vreemd aandoende gedachte, om zulk een commissie in te stellen, heeft bij nader overleg voortdurend vasteren vorm gekregen, al wordt beseft, dat de wijze van werken dezer commissie wel van zeer bijzonderen aard zal moeten zijn.

De commissie zal een aantal wenken, die volgens haar bij een voordracht in acht genomen dienen te worden, ontwerpen en in het Chemisch Weekblad publiceeren. Verder zal dan aanvankelijk naar het volgende schema te werk gegaan worden: Bij een jaarvergadering der Ned. Chem. Ver. zal aan alle sprekers der verschillende secties medegedeeld worden, dat — indien zij den secretaris van de betrokken sectie daarom verzoeken — zij een discrete beoordeeling zullen kunnen ontvangen van de wijze, waarop zij de door hen gehouden voordracht hebben opgebouwd en uitgesproken. De Commissie voor Voordrachtstechniek zal een aantal oudere leden van de Ned. Chem. Ver. uitnoodigen zich als beoordeelaars te doen inschrijven. Vóór de jaarvergadering zal aan die beoordeelaars gevraagd worden, welke secties zij denken te bezoeken, en een drietal van hen, die een bepaalde sectievergadering bijwonen (hun namen zullen niet genoemd worden), zal worden uitgenoodigd hun critiek op den bouw en

<sup>1)</sup> Ernst Cohen, Chem. Weekblad 38, 451 (1941).

de wijze van voordragen voor die sprekers, die dit verzoeken, schriftelijk uit te brengen. Er zal naar worden gestreefd, die critiek opbouwend te doen zijn, zoodat de spreker eruit zal kunnen leeren, op welke onderdeelen zijn voordracht verbetering behoeft. Mocht deze organisatie tot stand komen, dan zou hiermede de eerste phase van het plan vervuld zijn, namelijk het op discrete wijze attent maken van de sprekers op hun tekortkomingen.

Met het bovenstaande zou reeds veel bereikt zijn, want de ervaring heeft geleerd, dat de thans in zwang zijnde omgangsvormen onder beoefenaars der natuurwetenschap een critiek op elkaars voordrachtskunst in den regel niet toelaten, hetgeen wel in scherpe tegenstelling staat tot het feit, dat het oefenen van critiek op den inhoud van een voordracht in het algemeen ten zeerste op prijs wordt gesteld, getuige het debat, dat op de meeste voordrachten volgt.

Als tweede phase denke men zich, dat in de toekomst de Commissie voor Voordrachtstechniek contact zal zoeken met personen, die deze kunst zoodanig meester zijn, dat van hen een docerende invloed kan uitgaan. Er zou dan aan de beoordeelaars gevraagd kunnen worden om in hun advies tevens de personen aan te wijzen, die naar hun meening een bepaalden spreker verder kunnen helpen om zijn tekortkomingen te verbeteren.

Ook wordt er aan gedacht, zich nader met de docenten aan de Hoogeschoolen in verbinding te stellen ten einde reeds daar de voordrachtstechniek een hooger peil te doen bereiken.

Nog andere fasen zijn denkbaar, maar dit is toekomstmuziek, waarop thans nog niet wordt ingegaan; het resultaat der eerste phase dient afgewacht te worden, alvorens men zich op nieuwe paden begeeft.

Ook rijst de vraag, of er niet maatregelen kunnen worden getroffen, teneinde den stijl van het geschreven woord der wetenschapsbeoefenaars op hooger peil te brengen, doch ook hieromtrent zal voorloopig een afwachtende houding worden aangenomen.

Met de Sectiebesturen werd over de bovengenoemde plannen van gedachten gewisseld en toezegging tot medewerking werd aldaar verkregen. De thans ingestelde Commissie voor Voordrachtstechniek zal trachten reeds ter gelegenheid van de a.s. Zomervergadering het uitbrengen van critiek mogelijk te maken.

De Commissie voor Voordrachtstechniek,  
R. HOUWINK, Voorzitter-Secretaris,  
Nassaulaan 13, Wassenaar.  
H. GERDING.  
C. P. A. KAPPELMEIER.

### Sectie voor Analytische en Microchemie.

De sectie zal bij de zomervergadering, op 23 Juli a.s. te Utrecht, bijeenkomen. Dengenen, die een voordracht willen houden, wordt verzocht zich op te geven bij den secretaris, Dr. W. Meyer, Joh. van Oldenbarneveltlaan 92 A, 's-Gravenhage.

### 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.

### Gevraagde betrekkingen <sup>1)</sup>.

No 557. Scheikundig ingenieur, 29 jaar, twee jaar gewerkt in chemische groot-industrie, uitstekende referenties, zoekt werkring.

No. 567. Chem. drs. 29 jaar, kolloïd- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

No. 671. Jong scheikundig ingenieur te Delft zoekt bijverdienste voor de avonduren.

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

\*\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties.

<sup>1)</sup> 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.

### Oproep voor het Analystexamen, 2e gedeelte Diploma A in 1942.

Aanmeldingen, voorzien van volledig adres, voor het analystexamen 2e gedeelte diploma A worden zoo spoedig mogelijk, doch uiterlijk 28 Juni a.s., verwacht door den Secretaris der Centrale Commissie, van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage.

De aangiften moeten vergezeld gaan van:

- 1e. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd analystexamen eerste gedeelte, diploma A en B;
- 2e. een opgave van de rubriek(en), waarin de candidaat geëxamineerd wenscht te worden.

Hierbij dient een lijst gevoegd te worden van de verrichte analyses, voor zoover deze betrekking hebben op de opgegeven rubrieken, **gewaarmerkt** door de(n)gene(n), die het dagelijksche en onmiddellijke toezicht op den candidaat heeft (hebben) uitgeoefend.

Voor iedere analyse moet zijn aangegeven, of zij een enkele maal, eenige of vele malen zelfstandig door den candidaat is uitgevoerd.

De keuze der rubrieken moet geschieden uit het laatst verschenen examenprogramma <sup>1)</sup>.

- 3e. een als onder 2e gewaarmerkte opgave omtrent den tijd (ten minste 2 jaar) gedurende welken de candidaat *geregeld* in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt;
- 4e. storting of overschrijving van f 20.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Nederl. Chem. Vereeniging te 's-Gravenhage.

*Betaling van het examengeld op andere wijze dan hiervoor aangegeven is niet toegestaan (niet op de rekening van de Ned. Chem. Ver.).*

- 5e. een opgave of het examen vroeger al eens is afgelegd en zoo ja in welke plaats.

Het examen zal waarschijnlijk gehouden worden in de laatste week van Augustus en de eerste helft van September.

De candidaten worden nog speciaal herinnerd aan de bepaling in het programma volgens welke bij het examen het onderzoek op identiteit en zuiverheid van één of meer bij de analyses benodigde chemicaliën kan worden opgedragen.

Bij het examen zal speciaal gelet worden op *laboratorium-routine* (werkindeeling, handigheid, orde op tafel, notities enz.).

De Centrale Commissie voor het Analystexamen wenscht het onderstaande onder de speciale aandacht van de candidaten voor het Analystexamen 2e gedeelte diploma A en hun op-leiders te brengen.

Bij genoemd examen (voor analysten in laboratoria voor toegepast chemisch onderzoek en bedrijfslaboratoria) is in de laatste jaren herhaaldelijk gebleken, dat de candidaten een ontsellend gemis aan theoretische kennis betreffende de door hen voor het examen gekozen analyse-rubrieken vertoonden.

De Commissie heeft daarom besloten, dat gedurende het examen een kort mondelinge examen over de theorie der betreffende examenrubrieken kan worden afgenomen.

Een onvoldoend resultaat van dit mondelinge examen zal zwaar worden aangerekend en kan afwijzing van den candidaat ten gevolge hebben.

Tenslotte wordt den candidaten geadviseerd, zich bij het uitrekenen van een analyse goed te realiseren, in hoeveel decimalen de uitkomsten dienen te worden opgegeven. Het gebruik van een logarithmetafel of een rekenliniaal moge in dit verband nog eens worden aanbevolen.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat een *met redenen omkleed verzoek* aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Secretaris Centrale Commissie  
voor het Analystexamen.

's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

### Voor den oproep voor het Analystexamen 2e gedeelte Diploma B, zie blz. 311.

<sup>1)</sup> Zie Chem. Weekblad 35, 414 (1938), 36, 306 (1939) en 38, 718 (1941). Afdrukjes van dit programma worden toegezonden na storting van f 0.25 op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen te 's-Gravenhage.

543.862.34 : 665.5

TOEPASSINGEN VAN GRAPHISCH-  
STATISTISCHE METHODES \*)

door

H. A. VAN WESTEN, J. J. LEENDERTSE, J. C. VLUGTER  
en H. I. WATERMAN.*Inleiding.*

Sedert het ontstaan van de zg. ringanalyse-methode, die nu ongeveer tien jaar oud is, werd het aantal toepassingen van deze en dergelijke methodes sterk uitgebreid. Vooral in de afgelopen jaren hebben verschillende interessante onderzoeken op dit gebied de aandacht getrokken.

Het meerendeel van de toepassingen betreft nog steeds het gebied van de koolwaterstofmengsels en meer in het bijzonder dat van de minerale oliën. Bij de keuze uit het uitgebreide materiaal hebben wij ons daarom beperkt tot de koolwaterstoffen.

## 1. Ringgehalte en viscositeits-index van minerale smeeroïlen.

## a) Ringgehalte.

De vroeger algemeen gebruikelijke indeeling van de verschillende aardoliën en de hieruit bereide smeeroïlen naar de chemische geaardheid berustte feitelijk alleen op de bepaling van een paar fysische constanten, volgens welke men de oliën indeelde in 3 klassen, nl. oliën op paraffinebasis, naphtheen-basis en asphaltbasis. Ook thans wordt deze indeeling in de praktijk nog veelvuldig gebruikt.

De volgende tabel geeft de ringsamenstelling en den viscositeitsindex volgens Dean & Davis van eenige smeeroïlen als typische vertegenwoordigers der 3 genoemde klassen.

Tabel I. Ringanalyse en eigenschappen van smeeroïlen.

|                        | Paraffine-basis |                     | Naphtheen-basis |                     | Asphalt-basis |                     |
|------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------|---------------------|
|                        | Origineel       | Volledig gehydreerd | Origineel       | Volledig gehydreerd | Origineel     | Volledig gehydreerd |
| Mol. gewicht . . . . . | 525             | 513                 | 419             | 417                 | 349           | 350                 |
| $n_D^{20}$ . . . . .   | 1.4896          | 1.4774              | 1.5019          | 1.4841              | 1.5420        | 1.4967              |
| $d_4^{20}$ . . . . .   | 0.8809          | 0.8688              | 0.9089          | 0.8887              | 0.9690        | 0.9194              |
| $r_D^{20}$ . . . . .   | 0.3280          | 0.3255              | 0.3246          | 0.3220              | 0.3248        | 0.3181              |
| A.P. °C. . . . .       | 111.6           | 122.0               | 92.2            | 105.0               | 52.6          | 91.2                |
| Saybolt 210° F . . .   | 69.3            | 65.1                | 58.0            | 52.5                | 66.9          | 52.9                |
| " 100° F . . . .       | 517.7           | 435.2               | 514.4           | 328.2               | 1441.0        | 468.1               |
| V.I. . . . .           | + 113           | + 117               | + 61            | + 85                | - 77          | + 25                |
| Conradson . . . . .    | 0.73            | 0.08                | —               | —                   | 0.152         | 0.012               |
| Zwavel . . . . .       | 0.07            | —                   | 0.10            | —                   | 0.20          | —                   |
| % C in aromaatring . . | 9               | 0                   | 11              | 0                   | 33            | 0                   |
| " " naphtheenring . .  | 21              | 30                  | 35              | 46                  | 31            | 64                  |
| " " paraffineketen . . | 70              | 70                  | 54              | 54                  | 36            | 36                  |

De tabel vermeldt de eigenschappen van de oorspronkelijke en van de volledig gehydreerde (aromaatvrije) oliën. Door de hydreeing van de aromaten

dalen de brekingsindex, dichtheid en specifieke refractie en stijgt het anilinepunt. Verder dalen de viscositeiten en stijgt de viscositeits-index.

De uitkomsten van de ringanalyse waren opmerkelijk en in het geval van de paraffine-basisolie zelfs verrassend. Deze Pennsylvaaische olie blijkt nl. niet minder dan 30 % koolstof in ringstructuur te bevatten, waarvan 9 in aromaatring en 21 in naphtheenring. Volgens de meening van Kyropoulos<sup>1)</sup> bestaat Pennsylvaaische smeeroïle uitsluitend uit iso-paraffinen, terwijl Davis en McAllister<sup>2)</sup> inder tijd aannamen, dat deze olie uit naphthenen is opgebouwd en nagenoeg geen aromaten en onverzadigde verbindingen bevat. Beide opvattingen blijken onjuist te zijn. Indien wij aannemen, dat de paraffinen uitsluitend als zijketens van de ringen voorkomen (zie hierna), bestaat de Pennsylvaaische olie voor bijna 1/3 deel uit aromaatverbinding. De aanwezigheid van aromaatringen blijkt niet alleen uit de hydreeing, waarbij de fysische constanten veranderen overeenkomstig de verwachting en waarbij waterstof wordt opgenomen, maar ook uit de extractie. Met behulp van aniline konden wij nl. achtereenvolgens 2 fracties uit de Pennsylvaaische smeeroïle extraheeren met de volgende constanten:

Tabel II. Extracten uit Pennsylvaaische smeeroïle.

|                                   | Fractie 1 | Fractie 2 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|
| vol. % van oorspronkelijke olie . | 0.7       | 1.7       |
| $n_D^{20}$ . . . . .              | 1.591     | 1.560     |
| $d_4^{20}$ . . . . .              | 1.0223    | 0.9826    |
| $r_D^{20}$ . . . . .              | 0.3306    | 0.3291    |

De hoge dichtheid en brekingsindex in combinatie met een hoge specifieke refractie wijzen zeer duidelijke

lijken op de aanwezigheid van een groot percentage aromaatringen.

Het onderscheid tusschen de zg. naphtheenbasisolie en de asphaltbasis-olie bestaat in hoofdzaak in een

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

<sup>1)</sup> S. Kyropoulos, Z. physik. Chem. A 144, 22 (1929).

<sup>2)</sup> G. H. B. Davis en E. N. Mac Allister, Ind. Eng. Chem. 22, 1326 (1930).

verschil in de hoeveelheid aromaatringen; de hoeveelheid naphtheenringen is practisch gelijk, m.a.w. de benaming naphtheen-basis is niet bijzonder kenmerkend.

Daar de onderzochte Pennsylvaaische olie en de asphaltbasisolie als uiterste typen zijn te beschouwen, mogen wij dus concluderen, dat *alle natuurlijke smeeroliën aromaat- en naphtheenringen bevatten*.

De vraag of Pennsylvaaische smeerolie toch nog isoparaffinen zou bevatten heeft verschillende onderzoekers bezig gehouden. Men bleef hier van isoparaffinen spreken, omdat normale paraffinen een zeer hoog stolpunt bezitten, zoodat men het lage stolpunt van de Pennsylvaaische smeerolie alleen meende te kunnen verklaren door een vertakte structuur aan te nemen.

Müller en Neyman-Pilat<sup>3)</sup> hebben een uitvoerig onderzoek gewijd aan het opsporen van isoparaffinen in natuurlijke smeeroliën. Hiertoe werden een Poolsche smeerolie (Schodnica) en een zware Pennsylvaaische smeerolie onderworpen aan een zeer ver voortgezette extractie, waarbij achtereenvolgens verschillende oplosmiddelen werden gebruikt. Het verkregen extractie-residu (raffinaat) werd ten slotte met aceton behandeld. Blijkens de fysische eigenschappen van het aceton-extract bestond de mogelijkheid, dat de *lichtere* fracties van de Penna-olie isoparaffinen bevatten, en dit was een aanleiding om ook 2 lichtere Pennsylvaaische oliën in het onderzoek te betrekken.

De door Müller en Neyman-Pilat toegepaste analysemethode berust op dezelfde grondslagen als de ringanalyse. Zij berekenden nl. de reeksformule van de verschillende eindproducten uit de elementaire analyse en tevens uit de moleculaire refractie ( $n_D$  en dichtheid). Voor verzadigde (d.w.z. aromaatvrije) mengsels moeten beide berekeningen dezelfde reeksformule opleveren. Hieronder volgen hun uitkomsten voor de eindproducten uit de 3 Pennsylvaaische oliën:

Tabel III. Eindproducten van voortgezette extractie van Penna-oliën.

| Grondstof | Eindproducten van de extractie |        |            |               |            |           |       |       |                                 |              |
|-----------|--------------------------------|--------|------------|---------------|------------|-----------|-------|-------|---------------------------------|--------------|
|           | Molec. gewicht                 | Gew. % | $n_D^{20}$ | $d_{20}^{20}$ | $r_D^{20}$ | Mol. gew. | % C   | % H   | Formule                         | Pourpoint °C |
|           |                                |        |            |               |            |           |       |       | uit $r_D$ uit % C en H          |              |
|           | 657                            | 2.7    | 1.4757     | 0.8553        | 0.3296     | 633       | 85.64 | 14.30 | $C_nH_{2n+0.2}$ $C_nH_{2n-0.6}$ | + 14 °       |
|           | 466                            | 1.2    | 1.4666     | 0.8327        | 0.3330     | 480       | 85.42 | 14.45 | $C_nH_{2n+2.2}$ $C_nH_{2n+0.4}$ | + 19.5°      |
|           | 400                            | 7.5    | 1.4660     | 0.8372        | 0.3308     | 479       | 85.59 | 14.52 | $C_nH_{2n+0.8}$ $C_nH_{2n+0.8}$ | + 14.5°      |

De beide eerste producten bevatten blijkens de afwijkingen in de reeksformule nog aromaatring, ondanks de zeer grondige extractie. Ook het eindproduct uit de lichtste Pennsylvaaische olie (M.G. 400) was aanvankelijk niet aromaatvrij, maar werd achteraf aan een hydreeing onderworpen, waarbij de nog aanwezige aromaatringen in naphtheenringen werden omgezet en waarna overeenstemming tusschen berekende en gevonden formule werd bereikt. De formule  $C_nH_{2n+0.8}$  wijst op de aanwezigheid van vrije paraffinen, en wel in een hoeveelheid van 40 %, indien aangenomen wordt, dat de naphthenen monocyclisch zijn. Daar het pourpoint 14° C bedraagt en een mengsel van een olie met 40 % normale paraffinen een veel hoger stolpunt

moet bezitten, is het wel zeer waarschijnlijk, dat isoparaffinen aanwezig zijn. Daar de hoeveelheid van het desbetreffende eindproduct slechts 7.5 % bedraagt, zou de hoeveelheid isoparaffinen in de onderzochte laagmoleculaire Penna-olie ca. 3 % kunnen bedragen. Weliswaar was de scheiding niet scherp, waardoor het gehalte van 3 % de laagste grens weergeeft, maar voor de eigenschappen van de olie kan het gehalte aan isoparaffinen toch niet van veel belang zijn. Bovendien is het gehalte nog lager in Penna-olie met de viscositeit van motorolie, die een molec.gewicht boven 500 bezit.

Daar Pennsylvaaische oliën het meest paraffinisch zijn van de natuurlijke oliën is het niet waarschijnlijk, dat andere olie-typen meer iso-paraffinen zouden bevatten. Deze veronderstelling wordt bevestigd door Mair en Schicktan<sup>4)</sup> wat betreft Mid Continent ruwe olie. Bij het zeer grondige onderzoek van deze olie werd geen enkele aanwijzing gevonden voor

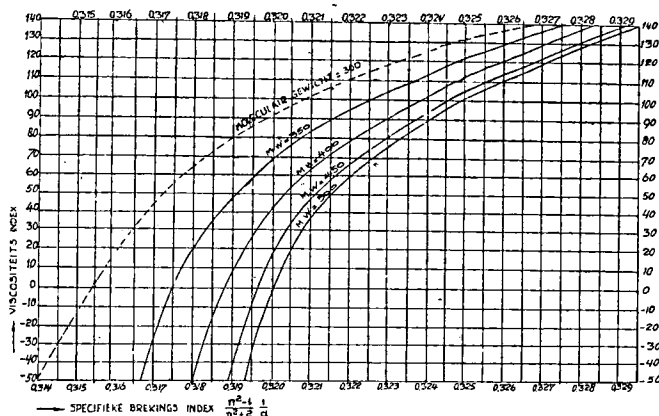


Fig. 1. Verhouding tusschen specifieke brekings- en viscositeits-index voor aromaatvrije oliën.

de aanwezigheid van isoparaffinen in de smeerolie-fracties.

Zowel het onderzoek van Müller en Neyman-Pilat als dat van Mair en Schicktan toont nog eens duidelijk aan, dat zelfs de meest moderne fractioneer- en extractie-methodes niet in staat zijn de verzadigde koolwaterstoffen in het smeeroliegebied volledig in groepen van dezelfde chemische geardeheid te scheiden, terwijl het isoleren van individuele componenten zelfs niet bij benadering kan worden bereikt.

b) Verband tusschen ringsamenstelling en viscositeitsindex bij aromaatvrije oliën.

Daar wij in den loop van het onderzoek naar de

<sup>3)</sup> J. Müller en E. Neyman-Pilat, J. Inst. Petroleum Tech. 23, 669 (1937).

<sup>4)</sup> B. J. Mair en S. T. Schicktan, J. Research Nat. Bur. Standards 17, December 1936.

ringsamenstelling van verschillende oliën de beschikking kregen over een groot aantal ringanalyses lag het voor de hand een verband te zoeken tusschen de samenstelling en sommige fysische eigenschappen.

Voor volledig gehydrateerde oliën bleek er een duidelijk verband te bestaan tusschen de specifieke refractie (dus het waterstofgehalte) en den viscositeitsindex, mits men rekening hield met een zeer merkbaar invloed van het gemiddelde molecuulairgewicht. Dit verband is weergegeven in figuur 1.

Hieronder volgen eenige voorbeelden van volledig gehydrateerde oliën en fracties hieruit:

|                               | M.G. | $r_D^{20}$ | Aantal ring/molec. | Viscositeitsindex |           |
|-------------------------------|------|------------|--------------------|-------------------|-----------|
|                               |      |            |                    | gevonden          | afgelezen |
| Pennsylv. olie                | 513  | 0.3255     | 2.3                | 117               | 106       |
| Idem fractie II               | 368  | 0.3262     | 1.75               | 126               | 126       |
| " " III                       | 426  | 0.3264     | 1.9                | 121               | 120       |
| " " IV                        | 483  | 0.3262     | 1.95               | 114               | 113       |
| " " VI                        | 735  | 0.3257     | 2.85               | 109               | 107       |
| Naphtheenrijke smeerolie      | 352  | 0.3179     | 3.6                | 25                | 25        |
| Idem fractie II               | 305  | 0.3168     | 3.5                | 33                | 33        |
| " " III                       | 334  | 0.3170     | 3.65               | 11                | 6         |
| " " V                         | 380  | 0.3177     | 3.9                | — 38              | — 35      |
| " " VII                       | 451  | 0.3201     | 3.7                | 19                | 20        |
| Edel. raff. van naphtheenolie | 362  | 0.3188     | 3.5                | 37                | 37        |
| Venezol. olie                 | 405  | 0.3232     | 2.65               | 90                | 93        |
| Borneo olie                   | 355  | 0.3202     | 3.15               | 75                | 70        |

Zooals uit de figuur blijkt, kan alleen zeer in het algemeen gezegd worden, dat de meer paraffinische oliën (hogere  $r_D$ ) een hogere V.I. bezitten, want de invloed van het gemiddelde molecuulairgewicht is zeer aanzienlijk. Bij gelijke specifieke refractie heeft een laagmoleculaire olie een belangrijk hogere V.I. dan een hoogmoleculaire, terwijl de eerste zelfs een hoger ringgehalte bezit dan de laatste.

Deze figuur stelt ons in staat de V.I. van aromaatvrije oliën af te lezen. Daar de specifieke refractie na hydreeen vrij nauwkeurig voorspeld kan worden uit de constanten van de aromaat houdende olie, kunnen wij dus aangeven tot welke V.I. een olie door zuivere hydreeen kan stijgen.

Verder kunnen wij voor een bepaald molecuulairgewicht ook de aromaat houdende oliën in de voorstelling betrekken, bijv. voor een gem. molecuulairgewicht van 360. Zie fig. 2.

Het in deze figuur aangegeven verband bleek echter slechts zeer globaal te gelden, zoodat hieraan niet te groote kwantitatieve betekenis is te hechten.

Op te merken valt nog, dat in beide figuren de V.I.-lijnen vrij sterk gebogen zijn. Dit beteekent, dat bij het mengen van oliën met verschillende V.I. het mengsel een hooger V.I. bezit dan het rekenkundig gemiddelde aangeeft.

Wij kunnen hiervan eenige voorbeelden geven:

|                                    |                                  |
|------------------------------------|----------------------------------|
| Naphtheenrijke smeerolie V.I. — 77 | { Mengsel 1:1, gemeten V.I. + 66 |
| Pennsylvaansche " " + 113          |                                  |
|                                    | rekenkundig gem. + 18            |
| Borneo olie — 9                    | { Mengsel 1:1, gemeten V.I. + 79 |
| Pennsylvaansche olie + 113         |                                  |
|                                    | rekenkundig gem. + 52            |

Anderzijds veroorzaakt dit meng-effect, dat bij extractie-processen niet die hoge V.I.'s bereikt wor-

den, die men als rekenkundig gemiddelde uit de zeer lage V.I.'s der extracten en de V.I. van de grondstof kan afleiden. Voorbeeld:

|        | Grondstof | Raffinaat | Extract |
|--------|-----------|-----------|---------|
| Gew. % | 100       | 85.7      | 14.3    |
| V.I.   | + 32      | + 50      | — 400   |

Aannemende, dat de V.I. additief is, berekent men uit de V.I. van extract en grondstof voor het raffinaat een V.I. van zelfs + 106.

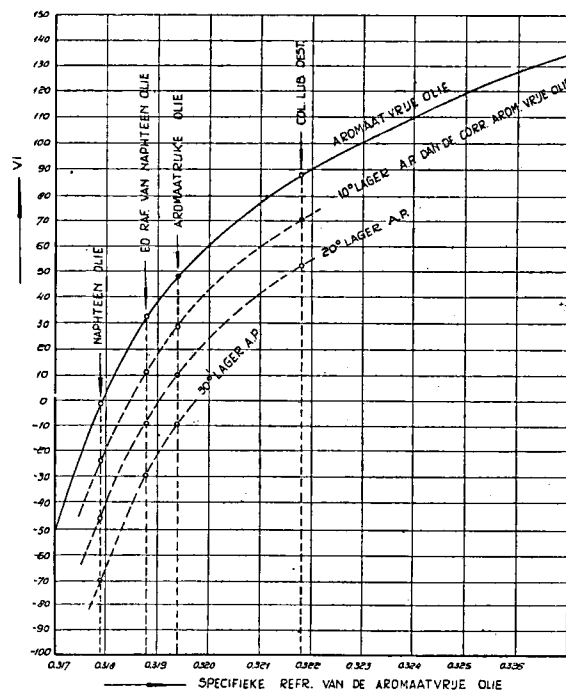


Fig. 2. Verband tusschen v.i. en specifieke refractie (van de volledig gehydrateerde olie) voor aromaatvrije en aromaat houdende olie (molecuulair gewicht 360).

## 2. Ringsamenstelling en eigenschappen van diesel-oliën.

De ringanalyse is door Kreulen<sup>5)</sup> toegepast op een 11-tal dieseloliën met het doel een verband te vinden tusschen de ringsamenstelling en verschillende eigenschappen. Daar het gebied der gasoliën nog weinig onderzocht was, heeft Kreulen geen gebruik gemaakt van de berekeningsfactoren, die voor smeeroliën langs empirischen weg waren afgeleid, maar heeft alle 11 dieseloliën volledig gehydrateerd en het percentage aromaatringen afgeleid uit de waterstofopneming. De waterstofopneming werd berekend uit de elementaire analyse van de oorspronkelijke oliën en de specifieke refractie (waterstofgehalte) van de gehydrateerde oliën. Kreulen bepaalde behalve brekingsindex, dichtheid, molecuulairgewicht en anilinepunt nog een aantal eigenschappen, zooals dispersie, specifieke parachoor, diesel-index, calorische waarde, viscositeit, cloudpoint en pourpoint. De dieselindex is een getal, dat berekend wordt uit het anilinepunt en dichtheid volgens de formule  $\frac{AP \text{ in } ^\circ F \times API \text{ gravity}}{100}$

In de practijk wordt de diesel-index gebruikt als een ruwe maatstaf voor de ontstekingskwaliteit van diesel-

<sup>5)</sup> D. J. W. Kreulen, J. Inst. Petroleum Tech. 23, 253 (1937).

oliën. Van de oorspronkelijke oliën waren bovendien de ceteengetallen bepaald. Zooals uit het werk van Boerlage<sup>6)</sup> en medewerkers blijkt, bestaat er een nauw verband tusschen het ceteen- of cetaangetal van een dieselolie en de ontstekingskwaliteit.

Tengevolge van de hydreeing dalen de volgende eigenschappen:  $n_D$ ,  $d$ ,  $r_D$ , dispersie, viscositeit en oppervlaktespanning, terwijl anilinepunt, parachoor, dieselindex en calorische waarde stijgen.

Kreulen vond, dat de calorische waarde van de gehydrateerde oliën zeer nauwkeurig te berekenen was uit de specifieke refractie (waterstofgehalte).

Tabel IV. Bepaalde en berekende calorische waarden van gehydrateerde dieseloliën.

| Dieselolie | Calorische waarde bepaald | Cal. waarde berekend uit $290H + 81(100-H)$ | Vershil |
|------------|---------------------------|---------------------------------------------|---------|
| 1          | 10.940                    | 10.965                                      | + 25    |
| 2          | 10.920                    | 10.915                                      | — 5     |
| 3          | 10.890                    | 10.885                                      | — 5     |
| 4          | 11.025                    | 11.050                                      | + 25    |
| 6          | 10.990                    | 11.000                                      | + 10    |
| 5          | 11.075                    | 11.060                                      | — 15    |
| 11         | 11.035                    | 11.040                                      | + 5     |
| 7          | 11.015                    | 11.030                                      | + 15    |
| 8          | 11.105                    | 11.110                                      | + 5     |
| 9          | 11.130                    | 11.135                                      | + 5     |
| 10         | 11.110                    | 11.100                                      | — 10    |

Het verband tusschen het aromaatgehalte en de stijging van de calorische waarde door hydreeing was niet voldoende nauwkeurig als basis voor een berekening. Globaal geeft echter elk percent aromaatring bij hydreeing een verhooging van ca. 15 calorieën (min. 13; max. 17).

Kreulen vond verder, dat bij de onderzochte dieseloliën het percentage aromaatring slechts globaal evenredig was met de stijging van het anilinepunt bij hydreeing. Ook was de gemiddelde aromaatfactor hooger dan bij smeeroiliën, nl. omstreeks 1.0. Ook de daling van de dispersie was niet altijd evenredig met het gehalte aan aromaatringen, maar de overeenstemming was in het algemeen beter dan bij de A.P.-stijging. Hieruit blijkt dus, dat vooral voor het gasoliegebied een nader onderzoek naar het aromaatgehalte gewenscht is, zoo mogelijk onder gebruikmaking van nieuwe constanten. Voorloopig is men dus voor gasoliën aangewezen op de meer uitvoerige ringanalyse, d.w.z. bepaling van de elementaire samenstelling en volledige hydreeing.

Verder geeft Kreulen het verband aan tusschen het ceteengetal en de ringsamenstelling volgens de formule:

$$\text{ceteengetal} = -0.2 A' + 0.1 N + 0.85 P,$$

waarin A, N en P resp. aangeven het percentage aromaatring, naphtheenring en paraffinische ketens. Bevredigend is deze formule echter niet, zooals blijkt uit de volgende tabel:

Tabel V. Bepaalde en berekende ceteengetallen van dieseloliën.

| Olie | Ceteengetal bepaald | Ceteengetal berekend | Vershil |
|------|---------------------|----------------------|---------|
| 1    | 23½                 | 25                   | + 1½    |
| 2    | 35                  | 36                   | + 1     |
| 3    | 37                  | 34                   | — 3     |
| 4    | 41                  | 49                   | + 8     |
| 6    | 51                  | 49                   | — 2     |
| 5    | 51½                 | 54                   | + 2½    |
| 11   | 53                  | 53                   | 0       |
| 7    | 60                  | 52                   | — 8     |
| 8    | 62                  | 60                   | — 2     |
| 9    | 62                  | 63                   | + 1     |
| 10   | 65                  | 61                   | — 4     |

Grafisch is het verband weergegeven in fig. 3, waarin tevens het verloop van de specifieke parachoor en den dieselindex is weergegeven.

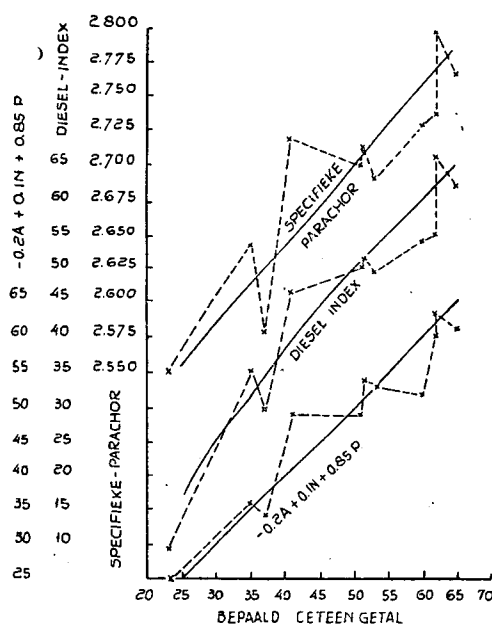


Fig. 3. Verband tusschen specifieke parachoor, dieselindex en  $-0.2 A + 0.1 N + 0.85 P$  en bepaald ceteen getal.

Bij de beoordeeling van deze resultaten moet men in aanmerking nemen, dat bij de motorproeven weliswaar variaties van 5 eenheden in de ceteengetallen kunnen optreden voor verschillende laboratoria, maar dat in hetzelfde laboratorium met denzelfden motor de afwijkingen niet meer dan 2 punten behoeven te bedragen. Bij verschillende oliën liggen de afwijkingen voor de ringanalyse buiten deze grens.

Kreulen is van meening, dat olie No. 4 zeer waarschijnlijk iso-paraffinen bevat, waarvan bekend is, dat het ceteengetal zeer veel lager is dan van de normale paraffinen<sup>7)</sup>. Dit zou echter tot uiting moeten komen in een bijzonder lage specifieke parachoor van deze olie, hetgeen niet het geval is. Het is juist opvallend, dat de 3 lijnen in de grafiek in hun verloop zeer veel overeenkomst vertoonen, ofschoon geheel verschillende fysische constanten als grondslag dienden. Naar onze meening is het dan ook niet uitgesloten, dat de oorzaken gezocht moeten worden in de bepalingen van de ceteengetallen in den motor.

<sup>6)</sup> Chem. Rev. 22 (1) (1938), 61—87; „The Science of Petroleum”, p. 2486, 2894; J. Inst. Petroleum Tech. 22, 455 (1936).

<sup>7)</sup> G. D. Boerlage en J. J. Broeze, S. A. E. Journal 31 (1), 283 (1932).

De door Kreulen afgeleide formule hebben wij eveneens toegepast op een 9-tal gasoliën. Voor de constanten en samenstelling van deze oliën zij kortheidshalve verwezen naar de desbetreffende publicatie<sup>8)</sup>.

Het percentage aromaatring werd hierbij berekend onder aanneming, dat 1° C stijging van het anilinepunt bij hydreeering overeenkomt met 1% aromaatring. De uitkomsten waren als volgt:

Tabel VI. Bepaalde en berekende ceteen- en cetaangetallen van dieseloliën.

| Dieselolie No. | Ceteengetal |          | Verschil | Cetaangetal |          | Verschil |
|----------------|-------------|----------|----------|-------------|----------|----------|
|                | bepaald     | berekend |          | bepaald     | berekend |          |
| 1              | 37          | 33       | -4       | 32          | 33       | +1       |
| 2              | 53          | 45       | -8       | 46          | 45       | -1       |
| 3              | 49          | 44       | -5       | 43          | 44       | +1       |
| 4              | 53          | 51       | -2       | 46          | 51       | +5       |
| 5              | 80          | 66       | -14      | 70          | 66       | -4       |
| 6              | 68          | 60       | -8       | 59          | 60       | +1       |
| 7              | 61          | 54       | -7       | 53          | 54       | +1       |
| 8              | 85          | 69       | -16      | 74          | 69       | -5       |
| 9              | 79          | 63       | -16      | 69          | 63       | -6       |

De berekende ceteengetallen stemmen dus niet overeen met de bepaalde, maar de verschillen zijn veel geringer, indien dezelfde formule wordt toegepast voor de berekening van de cetaangetallen. De oorzaak van dit verschijnsel is niet duidelijk en verdient een nader onderzoek. Intusschen is het, in verband met de te verwachten afwijkingen bij de bepaling van ceteen- en cetaangetallen, nauwelijks te verwachten, dat een meer bevredigend verband tusschen de ringsamenstelling en de ontstekingskwaliteit gevonden kan worden, temeer omdat zeker de ringsamenstelling niet de eenige bepalende factor is. Zoo zal het cetaangetal mede bepaald worden door de molecule-structuur, met name door de lengte en de plaats van paraffinische zijketens.

### 3. Het kraken van paraffine.

Het is uit zeer veel onderzoeken bekend, dat bij het intensieve kraken van koolwaterstofoliën, zooals dit veelal in de praktijk plaats vindt, d.w.z. in vloeistofphase onder verhoogden druk, niet alleen eenvoudige splitsingsreacties optreden, maar dat tengevolge van de voortgezette verhitting nevenreacties plaats vinden, die aanleiding geven tot de vorming van cyclische koolwaterstoffen.

Bij een minder ingewikkelde grondstof als Rangoonparaffine, die in hoofdzaak bestaat uit paraffinen met normale koolstofketens<sup>9)</sup>, kan men gemakkelijker inzicht verkrijgen in de primaire en secundaire reacties. De primaire ontleding, die reeds bij 360° C begint, blijkt dan een eenvoudige splitsing van het molecule te zijn, waarbij kleine verzadigde moleculen en hogere olefinen ontstaan<sup>10)</sup>. De laatste ontleden vrijwel onmiddellijk verder onder vorming van gasvormige en

vloeibare olefinen. Deze typische volgreactie is alleen bij zeer voorzichtige verhitting te onderscheiden van de primaire ontleding.

Bij intensieve kalking, bijv. bij 450° C gedurende 90 minuten in een roteerende autoclaaf onder den druk van de gevormde gassen, ontstaan cyclische producten. De veronderstelling ligt voor de hand, dat de olefinen als tusschenproducten optreden voor de vorming van cyclische koolwaterstoffen. Deze opvatting vindt steun in de verschijnselen, die men waarneemt bij het kraken van paraffine onder waterstofdruk, al of niet onder toevoegen van een hydreeerkatalysator. Het blijkt, dat bij het kraken onder hoogen waterstofdruk (berginiseeren) de vorming van ringen sterk vermindert en de combinatie van hooge-drukwaterstof en nikkelkatalysator de cycliseering geheel kan voorkomen.

In fig. 4 zijn de eigenschappen van de volledig gehydrateerde fracties weergegeven. De producten van de kalking zonder waterstof (curve c) zijn het meest cyclisch, die van de berginiseering (curve B) bevatten minder ringen, terwijl de fracties van de katalytische destructieve hydreeering (CB<sub>1</sub>) volledig paraffinisch zijn en geen nhydreeering behoeften.

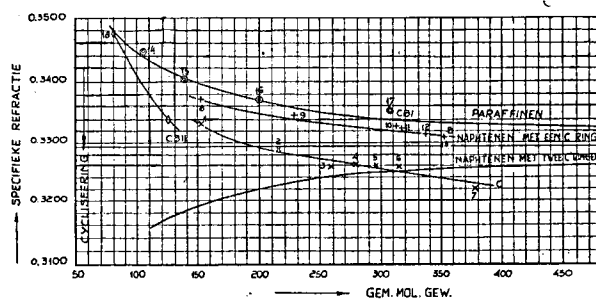


Fig. 4. Gehydrateerde fracties verkregen bij:

C = Kraakproef bij 450° C  
 B = Berginiseerproef bij 450° C  
 CB I = " met nikkelkatalysator bij 460°  
 CB II = " " " " 530°

×  
 +  
 O  
 ◇

Ten slotte geeft de lijn CB<sub>2</sub> de eigenschappen van fracties, verkregen bij een zeer intensieve kalking bij verhoogde temperatuur (530° C). Ongeveer 44 gew. % van het reactieproduct bestond uit gassen, die geheel verzadigd waren, en ca. 20 gew. % uit een laagkokende benzine (tot 65° C) met volledig paraffinisch karakter; het boven 65° C kokende gedeelte was olefine-vrij, maar bevatte cyclische producten. Daar 75 % van de oorspronkelijke waterstof verbruikt was, is het duidelijk, dat de druk van de overgebleven waterstof te gering was om cycliseering geheel te voorkomen.

### 4. Polymerisatie van onverzadigde verbindingen.

Een uitgebreid onderzoek betreffende de polymerisatie van onverzadigde verbindingen is uitgevoerd in het laboratorium voor Chemische Technologie te Delft<sup>11)</sup>. Het doel was een direct verband te leggen tusschen den aard van de grondstof, de reactieomstandigheden en de samenstelling van de verkregen polymeren. Wij kunnen aannemen, dat de technisch belangrijke eigenschappen van de polymeren in de eerste plaats bepaald zullen worden door de samen-

<sup>8)</sup> J. C. Vlughter, H. I. Waterman en H. A. van Westen, J. Inst. Petroleum 25, 678 (1939).

<sup>9)</sup> F. Krafft, Ber. 15, 1687, 1711 (1882); 21, 2256 (1888); 40, 4779 (1907); Francis Francis, C. M. Watkins en R. W. Wallington, J. Chem. Soc. 121, 1529, 2804 (1922). S. H. Piper, D. Brown en S. Dymont, J. Chem. Soc. 127, 2194 (1925).

<sup>10)</sup> Proefschrift H. A. van Westen, Delft 1931, p. 85 e.v.

<sup>11)</sup> Zie H. I. Waterman en J. J. Leendertse, J. Inst. Petroleum Tech. 24, 16 (1938) en de hierin vermelde literatuur.



stelling en het molecuulair gewicht. In verband met de samenstelling zijn de volgende factoren te vermelden:

- 1°. De ringsamenstelling en het type van de ringen;
- 2°. Het gemiddelde aantal vertakkingen (of het aantal zijketens) per molecule en de aard hiervan;
- 3°. De graad en aard der onverzadigdheid;
- 4°. De aanwezigheid van verontreinigingen.

Om den invloed van de onverzadigdheid en van mogelijke sporen verontreinigingen op te heffen, werden de verkregen polymeren voorzichtig gehydriseerd en vervolgens door destillatie in hoogvacuum in een aantal fracties gesplitst. Met behulp van de specifieke refractie en het molecuulair gewicht werd het aantal ringen per molecule bepaald, terwijl de specifieke parachoor een aanwijzing kon geven omtrent den graad van vertakking.

#### A. Het cyclische karakter van de polymeren.

Een aantal aliphatische olefinen (aetheen, butenen, pentenen, octenen, decenen, hexadecenen) en eenige cyclische onverzadigden (pineen, cyclohexeen en tetraline) werden voor het onderzoek gebruikt. In de meeste gevallen diende  $\text{AlCl}_3$  als katalysator; bij een paar proeven werden  $\text{BF}_3$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toegepast.  $\text{AlCl}_3$  werd bij zeer verschillende temperaturen gebruikt, bijv. bij  $-78^\circ\text{C}$  (isobuteen, 2-methylbuteen-1, trimethylaetheen), bij kamertemperatuur (butenen, pentenen, octenen, decenen, hexadecenen, pineen), bij  $50-70^\circ\text{C}$  (tetraline, cyclohexeen) en bij  $125-150^\circ\text{C}$  onder druk (aetheen).  $\text{BF}_3$  als katalysator werd gebruikt voor het polymeriseren van hexadecenen bij kamertemperatuur en bleek in dit geval minder actief te zijn dan  $\text{AlCl}_3$ . Eenige proeven werden verricht met isobuteen en aluminiumoxyde op silicagel bij  $40^\circ\text{C}$ . In tegenstelling tot de resultaten met  $\text{AlCl}_3$  was de polymerisatiegraad van deze producten laag en bevatten zij geen ringen.

De volgende figuur geeft een beeld van de cyclisering gedurende de polymerisatie in verband met den aard van het uitgangsmateriaal en het molecuulair gewicht van de polymeerfractie. (Zie fig. 5).

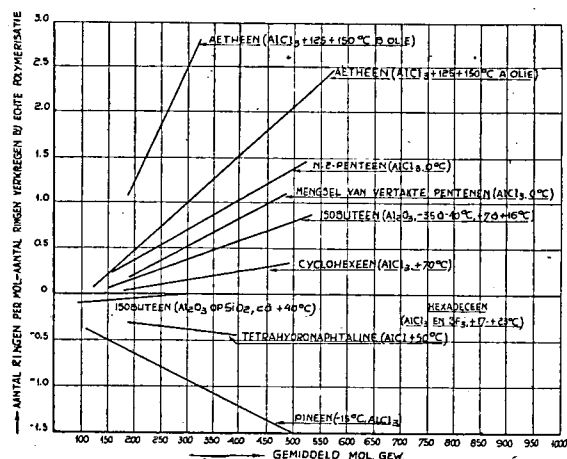


Fig. 5.

In deze grafiek is alleen rekening gehouden met gevormde ringen, dus met de afwijkingen van een zuivere polymerisatie.

Bij alle aliphatische olefinen met uitzondering van het hexadecenen werd dus cyclisering waargenomen.

Deze vorming van ringen trad soms reeds bij zeer lage temperatuur op, bijv. met isobuteen en  $\text{AlCl}_3$  bij  $-35$  tot  $-40^\circ\text{C}$ ; 2-methylbuteen-1 gaf zelfs bij  $-78^\circ\text{C}$  met  $\text{AlCl}_3$  een product met gemiddeld 1 ring per molecule.

Aethyleen vertoonde bij polymerisatie onder druk bij  $125-150^\circ\text{C}$  een aanzienlijke cyclisering; vooral de B-olie was zeer sterk cyclisch. In de meeste andere gevallen waren A- en B-olie wat betreft ringvorming praktisch gelijk.

Cyclohexeen en tetraline werden in verband met de geringe reactiesnelheid bij  $50-70^\circ\text{C}$  gepolymeriseerd. De samenstelling van het cyclohexeenpolymeer was vrijwel in overeenstemming met een zuivere polymerisatie zonder cyclisering, terwijl bij tetraline een zekere mate van ringopening werd opgemerkt. Uit het reactieproduct kon een aanzienlijke hoeveelheid van een product met 3 ringen per molecule worden geïsoleerd.

In het geval van het pineen werd de moeilijkheid ondervonden, dat het pineen zelf in het spec. refractiemol. gewichtsdiagram niet geheel overeenstemde met een 2-ringsysteem. Als deze afwijking ook zou blijven bestaan gedurende de polymerisatie, zouden wij bij pineen kunnen spreken van een zuivere polymerisatie, d.w.z. zonder ringvorming of ringopening. Indien echter de spec. refractie gedurende de polymerisatie een juist beeld geeft van het cyclische karakter zouden er in belangrijke mate ringen opgeheven worden. Verder onderzoek heeft aangetoond, dat pineen waarschijnlijk niet als zodanig polymeriseert, maar eerst in een éénringsysteem overgaat, dat vervolgens polymeriseert onder vorming van ringen. In verband hiermede is als basis in de figuur genomen de zuivere polymerisatie van een 2-ringsysteem en de lijn geeft dus aan, dat ringen geëlimineerd worden.

Uit de ligging van de lijnen in de figuur blijkt, dat door variatie in het uitgangsmateriaal en de polymerisatiecondities een groote verscheidenheid in samenstelling (voorzoover deze in het ringgehalte tot uitdrukking komt) kan worden verkregen. Zooals hierna zal blijken, is voor de verdere karakterisering van de polymeren de specifieke parachoor een zeer belangrijk hulpmiddel.

#### B. De vertakkingsgraad van de polymeren.

Van de fracties, verkregen door destillatie in hoogvacuum der gehydriseerde polymeren, welke onder A zijn beschreven, is ook de specifieke parachoor  $\frac{\sigma^{1/4}}{D}$  bepaald. Deze functie is afhankelijk van den vertakkingsgraad, waardoor het aantal ringen per molecule, berekend uit de specifieke parachoor hoger is dan volgens de specifieke refractie. Het verschil is een maat voor het aantal vertakkingen per molecule en is voor de verschillende polymeerfracties en eenige natuurlijke oliën voorgesteld in de volgende figuur (zie fig. 6).

Alle producten, verkregen door polymerisatie van aliphatische olefinen, vertoonden een hoger ringgehalte volgens de specifieke parachoor dan volgens de spec. refractie, terwijl voor elk van de series fracties deze afwijking toeneemt met het molecuulair gewicht. De grootste afwijkingen gaven de isobuteenpolymeren, gevolgd door de polymeren van aethyleen, de vertakte pentenen, n-penteen-2 en hexadecenen. Ook



natuurlijke oliën vertoonen merkbare afwijkingen, die verspreid liggen in een vrij groot gebied rond de curve van de Penna-olie. Dit schijnbare extra-ringgehalte kan volgens de inzichten van Mumford en Philips verklaard worden door een verschil in den vertakkingsgraad.

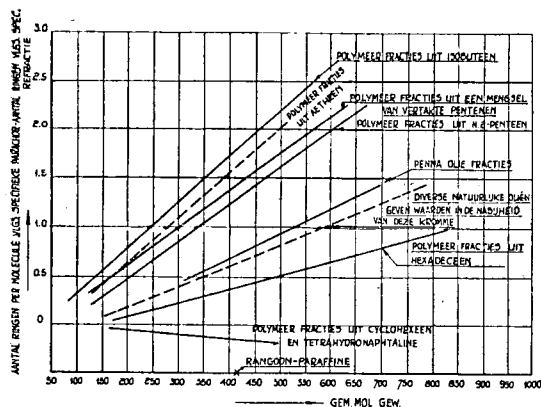


Fig. 6. Schema vlg. de Mumford en Philips waarde voor de atomaire parachoor.

Rangoon-paraffine vertoont een onverwachte afwijking, aangezien volgens tal van onderzoeken deze grondstof uitsluitend uit paraffinen met normale ketens bestaat. De bepalingen van de oppervlaktespanning moesten echter bij deze grondstof bij 60° C worden uitgevoerd, en daar de specifieke parachoor niet geheel ongevoelig is voor de temperatuur, zouden hier correcties aangebracht moeten worden. Deze correcties waren indertijd niet voldoende bekend, maar later uitgevoerde metingen bij verschillende temperatuur hebben aangetoond, dat volgens de op 20° C herleide specifieke parachoor de Rangoon-paraffine geen tertiaire koolstofatomen bevat.

In overeenstemming met de verwachting geeft de polymerisatie van cyclohexeen en tetraline geen aanleiding tot het optreden van extra vertakkingen. Bij de polymerisatie van aliphatische olefinen kan men zich heel goed voorstellen, dat sterk vertakte producten ontstaan, hetgeen ook uit literatuurgegevens is af te leiden<sup>12)</sup>. Dat het hexadeceen-polymeer vertakt moet zijn, volgt ook uit het feit, dat alle fracties vloeibaar zijn; een normale koolstofketen zou reeds in het geval van het di-meer een vast product moeten opleveren.

Op grond van het werk van Mumford en Philips kunnen wij nu het aantal „extra” tertiaire C-atomen berekenen, hetgeen zeer vergemakkelijkt wordt door het feit, dat een verschil van 0.1 ring per molecuul volgens de spec. parachoor en de spec. refractie steeds vrijwel overeenkomt met 1 extra tertiair C-atoom. Een nog betere wijze van vergelijking geeft het aantal tertiaire C-atomen, dat gemiddeld voorkomt in een paraffinisch gedeelte van het molecuul met een mol. gewicht = 100, d.i. het totale aantal tertiaire C-atomen  $\times \frac{100}{\% \text{ paraffinerest}} \times \frac{100}{\text{mol. gewicht}}$ . Voor een aantal producten wordt dit weergegeven in fig. 7.

<sup>12)</sup> Zie o.a. C. O. Tongberg, J. D. Pickens, M. R. Fenske en F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 54, 3706 (1932). S. B. Lebedew en G. G. Kobliansky, Ber. 63, 107 (1939).

Hieruit blijkt, dat de vertakkingsgraad extreem groot is voor de isobuteenpolymeren, in het bijzonder voor de hogere fracties. Met nadruk moet er echter op gewezen worden, dat op deze berekeningen geen al te ver strekkende conclusies mogen worden gebaseerd. De uitkomsten mogen nog niet gebruikt worden voor nauwkeurige kwantitatieve beschouwingen. De experimentele basis is nog onvoldoende voor het algemeen toepassen van een bepaald increment per vertakking op de moleculaire parachoor. Intussen is het duidelijk, dat het schijnbare ringgehalte of het aantal extra tertiaire C-atomen gemiddelde getalwaarden aangeeft, welke in direct verband staan met de structuur van het molecuul.

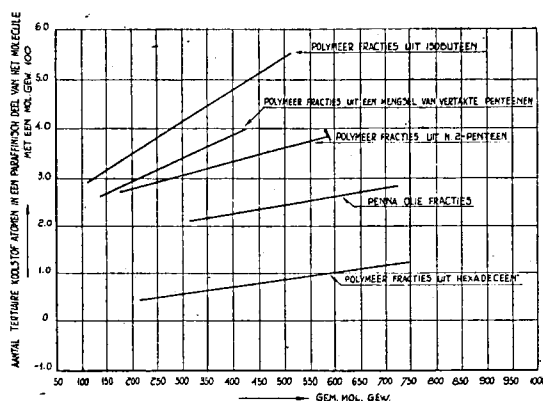


Fig. 7.

##### 5. Smeerolieverbetering door destructief hydreeren.

Het proces van het destructief hydreeren is gedurende eenigen tijd op vrij groote schaal technisch toegepast. Het beoogde doel hierbij was in de eerste plaats de verbetering van den viscositeits-index. Bij dit proces gebruikte men technische hydreerkatalysatoren, die zoowel een hydreerende als een splitsende werking uitoefenen. Zooals hierna zal blijken is juist deze gecombineerde werking geschikt voor het verkrijgen van oliën met een verhoogden viscositeits-index, maar hierbij ontstaan onvermijdelijk lagerkokende producten als benzine, kerosine en gasolie ten koste van het rendement aan smeeroliefractie.

Wij pasten de spec. refractie-methode toe op een bepaalde grondstof en eenige technische reactieproducten om een inzicht te verkrijgen in het verloop van het proces.

Tabel VII bevat de eigenschappen van de grondstof (voor en na analytische hydreering) en van eenige hieruit door destructieve hydreering verkregen hydreersmeeroliën (eveneens voor en na analytische hydreering). De hydreersmeeroliën 1 en 2 zijn op technische schaal bereid, terwijl 3 bij een laboratoriumproef werd verkregen.

Door zuivere hydreering stijgt de V.I. van de grondstof van 47 tot 78; de hydreersmeerolie 1 is minder ringrijk en heeft een V.I. van 80, welke bij volledige hydreering van de nog aanwezige aromaten verder stijgt tot 94. De hydreersmeerolie 2 is nog minder ringrijk en heeft een V.I. van 107, welke na volledige hydreering van het nog aanwezige geringe percentage aromaten practisch niet meer stijgt.

Grafisch kunnen wij dit voor een gelijkblijvend moleculair gewicht als in fig. 8 voorstellen:

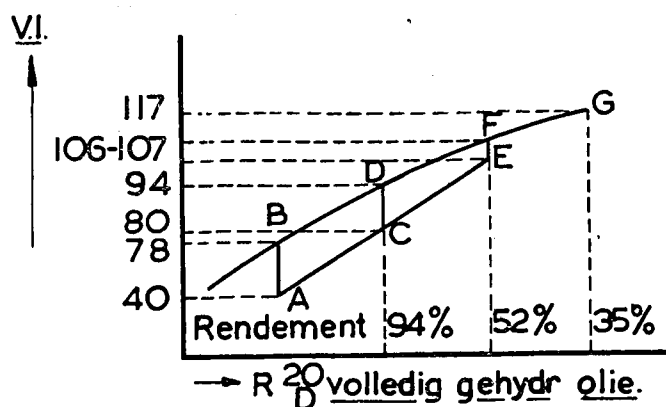


Fig. 8. Verband tusschen V.I. en spec. refractie van de volledig gehydeerde olie bij destructieve en volledige hydreeing (mol. gew. 425—450).

Overgebleven is dus ca. 70 % van de ringen. Uit het totale reactieproduct is dus ca. 30 % van de ringen door hydreeen opgeheven; in de smeeroliefractie is het ringgehalte zelfs met 40 % verminderd, doordat ringen naar de lagere fracties zijn overgegaan.

Uit deze resultaten en de analyses van de oliën A en G, kunnen wij ons een beeld vormen van de destructieve hydreeing, resp. V.I.-verhooging.

1°. Er heeft aromaathydreeing plaats; het totale reactieproduct bevat nl. minder aromaat dan de oorspronkelijke olie A.

2°. Er worden naphtheenringen opgeheven; dit blijkt uit de ringenbalans, welke tevens aantoonst, dat de vermindering van het naphtheenringgehalte voor de smeeroliefractie sterker is dan voor het totale reactieproduct.

Tabel VII. Eigenschappen van een grondstof voor het destructief hydreeen en van eenige hieruit bereide hydreesmeeroliën.

|                                        | Grondstof      |                          | Hydreesmeerolie 1 |                          | Hydreesmeerolie 2 |                          | Hydreesmeerolie 3 |
|----------------------------------------|----------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
|                                        | A<br>origineel | B<br>volledig<br>gehydr. | C<br>origineel    | D<br>volledig<br>gehydr. | E<br>origineel    | F<br>volledig<br>gehydr. | G<br>origineel    |
| Saybolt 210° F . . .                   | 68.9           | 56.3                     | 56.4              | 53.4                     | 50.0              | 49.6                     | 47.5              |
| " 100° F . . .                         | 875.5          | 423.8                    | 411.7             | 327.0                    | 242.5             | 239.2                    | 192.3             |
| V.I. . . . .                           | + 47           | + 78                     | + 80              | + 94                     | + 107             | + 106                    | + 117             |
| Zwavel, gew. % . . .                   | 0.88           | —                        | 0.10              | —                        | 0.02              | —                        | —                 |
| Conradson Carbon . .                   | 0.64           | —                        | —                 | —                        | —                 | —                        | —                 |
| Mol. gewicht . . . .                   | 425            | 430                      | 450               | 450                      | 425               | 425                      | 447               |
| n <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . . | 1.5126         | 1.4840                   | 1.4880            | 1.4798                   | 1.4828            | 1.4762                   | 1.4731            |
| d <sub>4</sub> <sup>20</sup> . . . . . | 0.9236         | 0.8871                   | 0.8883            | 0.8765                   | 0.8758            | 0.8692                   | 0.8588            |
| r <sub>D</sub> <sup>20</sup> . . . . . | 0.3252         | 0.3225                   | 0.3244            | 0.3240                   | 0.3260            | 0.3246                   | 0.3267            |
| A.P. °C . . . . .                      | 89.0           | 107.6                    | 101.8             | 110.8                    | 105.0             | 110.6                    | 111.4             |
| % C in aromaatring . .                 | 16             | 0                        | 8                 | 0                        | 4                 | 0                        | 0                 |
| " " " naphtheenring . .                | 28             | 44                       | 30                | 38                       | 33                | 37                       | 28½               |
| " " " paraffineketen . .               | 56             | 56                       | 62                | 62                       | 63                | 63                       | 71½               |
| Rendement . . . . .                    | 100            | —                        | 93.9              | —                        | 52.4              | —                        | 35.8              |

De lijn A-C-E geeft dus het verloop van de destructieve hydreeing aan. Hetzelfde resultaat kunnen wij bereiken door de grondstof A volledig te hydreeen tot olie B en door een destructieve bewerking de lijn B-D-F te volgen. Wij hebben dit uitgevoerd door 500 g van de volledig gehydeerde olie B in een autoclaaf met 10 gew. % Ni-katalysator snel te verhitten op 450° C, daarna af te koelen tot ca. 300° C en nog gedurende 15 minuten op 320° C te verhitten om eventueel gevormde onverzadigde producten (inclusief aromaten) zooveel mogelijk te hydreeen. Na afkoeling tot kamertemperatuur werden de gassen afgelaten, die slechts 3 liter koolwaterstoffen bleken te bevatten. De hoeveelheid gas + verlies bedroeg slechts 0.3 gew. % en de hoeveelheid smeeroliefractie (olie G) 35 gew. % van de originele grondstof A. Bij deze bewerking hebben wij dus den weg A-B-G gevolgd. Van deze omzetting is voorts een volledige ringenbalans opgemaakt (tabel VIII).

3°. Er heeft afbraak plaats tot moleculen, die buiten het smeeroliegebied vallen. Het is waarschijnlijk, dat deze afbraak vooral plaats heeft bij de meer gecompliceerde ringsystemen in de hogere fracties. De hoogvacuumfracties van hydreesmeeroliën vertoonen nl. een vrij sterke vermindering van het ringgehalte bij stijgend moleculair gewicht. Het volgende voorbeeld betreft een op technische schaal verkregen hydreesmeerolie (tabel IX).

Ondanks de stijging van het moleculair gewicht zien wij dus, dat de brekingsindex en dichtheid dalen; een dergelijk verloop wordt bij natuurlijke oliën nooit waargenomen.

De vermindering van het ringgehalte verklaart tevens, waarom bij hydreesmeeroliën de viscositeit zoo langzaam stijgt bij het concentreeren (d.w.z. bij het destilleeren van lagere fracties). Dit verschijnsel is karakteristiek voor reactieproducten van het destruc-

Tabel VIII. Ringenbalans van de omzetting B  $\rightarrow$  G.

| Fracties           | Vóór aromaatverwijdering |           |         |            |            |            | Na aromaatverwijdering |            |            |            |                 | Ringen per mol. |
|--------------------|--------------------------|-----------|---------|------------|------------|------------|------------------------|------------|------------|------------|-----------------|-----------------|
|                    | gew. %                   | mol. gew. | A.P. °C | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $r_D^{20}$ | A.P. °C                | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | $r_D^{20}$ | Samenstelling   |                 |
| Benzine . .        | 20.6                     | 140       | 58.0    | 1.4209     | 0.7586     | 0.3342     | 61.8                   | 1.4198     | 0.7573     | 0.3340     | $C_nH_{2n+0.8}$ | 0.6             |
| Kerosine . .       | 25.1                     | 211       | 70.0    | 1.4614     | 0.8375     | 0.3279     | 77.0                   | 1.4552     | 0.8286     | 0.3276     | $C_nH_{2n-0.5}$ | 1.25            |
| Gasolie . .        | 12.6                     | 308       | 87.4    | 1.4720     | 0.8586     | 0.3261     | 93.8                   | 1.4670     | 0.8515     | 0.3259     | $C_nH_{2n-1.4}$ | 1.7             |
| Smeerolie . .      | 41.4                     | 447       | 111.4   | 1.4731     | 0.8588     | 0.3267     | 111.4                  | 1.4731     | 0.8588     | 0.3267     | $C_nH_{2n-1.6}$ | 1.8             |
| Grondstof (olie B) | 100                      | 430       | 107.6   | 1.4840     | 0.8871     | 0.3225     | —                      | —          | —          | 0.3225     | $C_nH_{2n-3.8}$ | 2.9             |

## Ringenbalans.

Grondstof: volledig gehydeerde olie B bevat 2.9 ring per molecule (mol. gew. 430);

$$100 \text{ g bevat } \frac{100}{430} \times 2.9 = 0.68 \text{ ring.}$$

Producten: uit 100 g grondstof ontstaat

$$20.6 \text{ g benzine (mol. gew. 140) bevat } \frac{20.6}{140} \times 0.6 = 0.09 \text{ ring}$$

$$25.1 \text{ g kerosine (mol. gew. 211) bevat } \frac{25.1}{211} \times 1.25 = 0.15 \text{ ring}$$

$$12.6 \text{ g gasolie (mol. gew. 308) bevat } \frac{12.6}{308} \times 1.70 = 0.07 \text{ ring}$$

$$41.4 \text{ g smeerolie (mol. gew. 447) bevat } \frac{41.4}{447} \times 1.80 = 0.17 \text{ ring}$$

$$100 \text{ g product bevat } 0.48 \text{ ring}$$

Opgeheven door destructief hydreeren:  $0.68 - 0.48 = 0.20$  ring = 30% van de ringen uit de grondstof.

Tabel IX. Samenstelling van H.V.-fracties uit hydreersmeerolie.

|                          | Hydrear-smeerolie | Fractie 1 | Fractie 2 | Fractie 3 | Fractie 4 | Fractie 5 | Fractie 6 | Residu |
|--------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Mol. gewicht . . . . .   | 473               | 369       | 397       | 435       | 460       | 490       | 538       | 627    |
| $n_D^{20}$ . . . . .     | 1.4929            | 1.4978    | 1.4952    | 1.4932    | 1.4920    | 1.4908    | 1.4901    | 1.488  |
| $d_4^{20}$ . . . . .     | 0.8926            | 0.9011    | 0.8968    | 0.8941    | 0.8911    | 0.8894    | 0.8876    | 0.8918 |
| $r_D^{20}$ . . . . .     | 0.3255            | 0.3252    | 0.3253    | 0.3252    | 0.3256    | 0.3255    | 0.3258    | 0.323  |
| A.P. °C . . . . .        | 101.6             | 84.6      | 90.4      | 95.2      | 100.7     | 105.5     | 111.0     | 118    |
| % C in aromaatring . . . | 9                 | 13        | 12        | 11        | 9½        | 7½        | 6½        | —      |
| „ „ „ naphtheenring . .  | 30                | 34        | 32        | 32        | 32        | 29        | 26½       | —      |
| „ „ „ paraffinen . . .   | 61                | 53        | 56        | 57        | 58½       | 63½       | 67        | —      |

tieve hydreerproces en is van groot belang voor het te verkrijgen rendement aan smeerolie van een bepaalde viscositeit.

Een ander typisch verschijnsel bij het concentreren van hydreersmeeroliën is het practisch constant blijven van den viscositeitsindex. Ook dit verschijnsel vindt zijn verklaring in het afnemende ringgehalte van de hogere fracties, immers was de chemische samenstelling over alle fracties dezelfde, dan zou de V.I. moeten afnemen.

De drie reacties, welke bij destructief hydreeren optreden, nl. aromaathydreering, ringopening en afbraak, geven alle aanleiding tot viscositeitsdaling. Het is dus duidelijk, dat de grondstof voor het destructieve hydreeren aanmerkelijk hoger-moleculair moet zijn dan de gewenschte hydreersmeerolie. Het rendement aan smeeroliefractie zal dalen, naarmate de V.I. van de grondstof lager en die van de gewenschte hydreersmeerolie hoger is; vooral wordt het rendement sterk verlaagd naarmate de gewenschte viscositeit van de hydreersmeerolie hoger is.

Hiermede hadden wij inzicht verkregen in het proces van de destructieve hydreering, dat wij konden gebruiken bij het beoordeelen van de geschiktheid van bepaalde smeerolie-grondstoffen voor V.I.-verbetering. Zoo kregen wij de volgende grondstof toegezonden met het verzoek om te trachten hieruit oliën met V.I. 95 en 115 te bereiden; deze oliën moesten de gewone viscositeit van motoroliën bezitten, d.i. ca. 60 sec Saybolt bij 210° F of 8° E bij 50° C. De grondstof had de volgende eigenschappen:

|                      |      |
|----------------------|------|
| Mol. gewicht         | 440  |
| Visc. Saybolt 210° F | 91.4 |
| „ „ 100° F           | 2083 |
| V.I.                 | 9    |
| Visc. Engler 50° C   | 20°  |

De viscositeit van deze grondstof was weliswaar veel hoger dan die van de oliën, die men eruit wilde maken, maar dit was niet het gevolg van een hoog moleculair gewicht, maar van een hoog gehalte aan ringen. Door destillatie in hoogvacuum werden

3 fracties afgedestilleerd van het volgende molecuair gewicht:

|           |           |                |     |
|-----------|-----------|----------------|-----|
| Fractie 1 | 30 gew. % | Molec. gewicht | 361 |
| " 2       | 30 "      | " "            | 409 |
| " 3       | 30 "      | " "            | 480 |

Uit de eigenschappen van Pennsylvanische oliën, die een V.I. van omstreeks 100 bezitten, was bekend, dat de gevraagde hydreersmeerolie van ca. 8° E een molecuair gewicht van tenminste 500 zou moeten bezitten. De hoogvacuumdestillatie toont aan, dat 90 % van de grondstof een gemiddeld molecuair gewicht beneden 500 heeft. De resterende 10 % moet door het hoge ringgehalte nog dusdanig afgebroken worden, dat hiervan ten hoogste 20 % als smeerolie overblijft, d.i. berekend op grondstof 2 %. Het had dus geen zin met deze grondstof hydreerproeven te gaan verrichten.

#### 6. Extractie van smeeroliën.

Het doel van de extractie is het scheiden van de olie in een raffinaat van grooter waarde en een extract van minder waarde. Hiertoe worden geschikte oplosmiddelen gebruikt zooals vloeibaar SO<sub>2</sub>, furfural, cresol, etc., waarmee de olie bij een bepaalde temperatuur wordt geëxtraheerd, zoodat de minder gewenschte bestanddeelen in oplossing gaan en als afzonderlijke phase kunnen worden afgescheiden. Vanzelfsprekend wordt de aard en de hoeveelheid van het raffinaat bepaald door verschillende factoren, zooals aard van de grondstof, aard en hoeveelheid van het oplosmiddel, temperatuur, wijze van extraheeren, etc. Hieronder volgt een voorbeeld van een batch-extractie, waarbij achtereenvolgens 5 × werd geëxtraheerd, telkens met 100 vol. % vloeibaar SO<sub>2</sub>. (Zie tabel X).

niet voorkomen. Uit het onveranderd blijven van het aantal ringen per molecule bij de extractie volgt dus, dat de geëxtraheerde aromatische moleculen vrijwel evenveel ringen per molecule bevatten als de achtergebleven koolwaterstoffen van meer naphthenisch karakter. Het ringgehalte van het raffinaat verandert dus weinig, maar wel de verhouding aromaating: naphtheenring.

Een ander merkwaardig verschijnsel is de geleidelijke toeneming van het molecuair gewicht van het raffinaat. De door extractie verwijderde meer aromatische koolwaterstoffen zijn dus lager molecuair, hetgeen bij de extracten ook inderdaad gevonden werd. Dit feit kunnen wij als volgt verklaren. De smeerolie is een destillaat en bevat dus koolwaterstoffen van een bepaald kooktraject. Daar aromaten hooger koken dan naphthenen van hetzelfde molecuair gewicht, zal men binnen een bepaald kooktraject aromaten aantreffen met een lager molecuair gewicht dan de naphthenen. Bovendien vertoont SO<sub>2</sub> z.g. „licht-zwaar” selectiviteit, d.w.z. de oplosbaarheid van de laagmoleculaire componenten is grooter; diengevolge daalt de viscositeit van het raffinaat betrekkelijk weinig. In het voorbeeld daalt de viscositeit Saybolt bij 210° F (welke maatgevend is) slechts van 66.5 tot 63.0 sec. De viscositeitsdaling tengevolge van de verwijdering van aromaatingen wordt dus gedeeltelijk gecompenseerd door de stijging van het molecuair gewicht.

De viscositeitsindex is na 5 × extraheeren gestegen van 32 tot 61. Vanzelfsprekend kan men een verdere verhooging van de V.I. verkrijgen door voortgezette extractie. Hierin is men echter beperkt, doordat het aantal ringen per molecule practisch niet verandert,

Tabel X. Smeerolie-extractie met 5 × 100 vol. % SO<sub>2</sub>.

|                                 | Orig. olie | Raff. 1 | Raff. 2 | Raff. 3 | Raff. 4 | Raff. 5 | Extract 1 | Extract 2 | Extract 3 | Extract 4 | Extract 5 |
|---------------------------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Gew. % v.d. origin. olie        | 100        | 91.3    | 85.3    | 81.3    | 78.2    | 75.6    | 8.7       | 6.0       | 4.0       | 3.1       | 2.6       |
| Mol. gewicht . . . . .          | 414        | 426     | 436     | 442     | 448     | 453     | 334       | 335       | 338       | 340       | 340       |
| n <sub>D</sub> . . . . .        | 1.5214     | 1.5136  | —       | 1.5034  | —       | 1.5006  | 1.6106    | —         | 1.5916    | —         | 1.5694    |
| d 20/4 . . . . .                | 0.9354     | 0.9264  | —       | 0.9118  | —       | 0.9078  | 1.0538    | —         | 1.0318    | —         | 1.0053    |
| r <sub>D</sub> . . . . .        | 0.3257     | 0.3248  | —       | 0.3244  | —       | 0.3243  | 0.3293    | —         | 0.3278    | —         | 0.3261    |
| Anilinepunt °C . . . . .        | 76.2       | 82.0    | —       | 86.6    | —       | 89.6    | < 0       | —         | < 0       | —         | +16       |
| Zwavelgehalte . . . . .         | 1.95       | 1.68    | 1.48    | 1.31    | 1.20    | 1.13    | 4.51      | —         | —         | —         | —         |
| Aantal ringen/mol. . . . .      | 3.2        | 3.2     | —       | 3.3     | —       | 3.3     |           |           |           |           |           |
| % C in aromaating . . . . .     | 23         | 19      | —       | 16½     | —       | 15      |           |           |           |           |           |
| " " " naphtheenring . . . . .   | 27         | 30      | —       | 31½     | —       | 32      |           |           |           |           |           |
| " " " paraffineketens . . . . . | 50         | 51      | —       | 52      | —       | 53      |           |           |           |           |           |
| Visc. Saybolt 210 °F . . . . .  | 877.0      | 786.5   | 735.3   | 675.4   | 658     | 640.9   | 9564      | 9023      | 7822      | —         | —         |
| " " 100 °F . . . . .            | 66.5       | 65.6    | 64.6    | 63.6    | 63.3    | 63.0    | 105.4     | 102.8     | 100.2     | —         | —         |
| V.I. . . . .                    | 32         | 45      | 50      | 57      | 57      | 59      | 61        | — 400     | — 400     | — 350     | —         |

Bij de achtereenvolgende extracties dalen de brekingsindex, dichtheid en specifieke refractie, terwijl het anilinepunt en de viscositeits-index stijgen. Wat betreft de fingsamenstelling is het merkwaardig, dat het aantal ringen per molecule *practisch onveranderd* blijft. Zooals reeds vroeger besproken werd, bestaan de natuurlijke smeeroliën alle uit naphtheen- en aromaatingen met paraffinische zijketens, terwijl vrije paraffine-moleculen in het smeeroliegebied practisch

tenzij men de extractie zoover voortzet en tevens zoo selectief zou kunnen maken, dat een scheiding tusschen naphthenen van verschillend ringgehalte wordt teweeggebracht. Bij destructief hydreeren daarentegen kan men hogere viscositeits-indices bereiken, daar bij dit proces ringen verwijderd en opgeheven worden; hiermede gaat echter een overeenkomstige daling van het rendement gepaard.

Uit het bovenstaande zal het duidelijk geworden

zijn, dat van een bepaalde grondstof met behulp van de ringanalyse niets voorspeld kan worden omtrent het rendement aan raffinaat of de eigenschappen hiervan. Hiervoor immers zou men de samenstelling van de *moleculen* moeten kennen, terwijl de ringanalyse alleen de totale gemiddelde samenstelling van alle moleculen weergeeft. Bovendien kan de *methode* van extractie grooten invloed hebben op het resultaat. In verband hiermede kan opgemerkt worden, dat de in het voorbeeld gegeven methode van batch-extractie weinig ideaal is te noemen.

#### Discussie:

Dr. B. W. S p e e k m a n vraagt: 1°. Is het wellicht nuttig als fysische constante de samendrukbaarheid in het onderzoek te betrekken? Spreker antwoordt dat dit zeker nuttig is, het is ook de bedoeling steeds meer constanten in beschouwing te nemen. Prof. W a t e r m a n deelt in dit verband mede, dat de infrarode spectra onderzocht worden.

2°. De parachoor en de viscositeit hebben beide een correlatie tot den inwendigen druk van de vloeistof. Echter niet meer dan een correlatie. Zou niet een formule, waarbij het moleculair volume betrokken wordt op de samendrukbaarheid, nog grootere mogelijkheden bieden? Hierop antwoordt Prof. W a t e r m a n: Inderdaad is het van groot belang het aantal fysische constanten, die karakteristiek zijn voor bepaalde groepen van verbindingen, te vergrootten en ook de nieuwe constanten te gebruiken bij het verder ontwikkelen der graphisch-statistische methodes. Dit geschiedt reeds door samenwerking van verschillende laboratoria, maar elke uitbreiding zal ten goede komen aan de vergrooting van het toepassingsgebied.

Drs. H. G e l d o f vraagt: In hoeverre heeft de methode van K u r z e n W a r d, refractivity intercept,  $n - \frac{1}{2}d$  als fysische constante waarde bij het analytische onderzoek van koolwaterstofmengsels? Prof. W a t e r m a n antwoordt hierop, dat men bij de toepassing hiervan ten slotte minder constanten bepaalt dan noodig zijn om het aantal onbekende grootheden op te lossen. Er moet dus een fout gemaakt zijn of, doordat uitsluitend bijv. speciale series van aardoliefracties met elkaar worden vergeleken, kan een onbekende grootheid als constant worden beschouwd.

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

#### BOEKAANKONDIGINGEN.

541.8:541.135.2(022)

Elektrolytlösungen von Dr. Gustav Kortüm, Dozent für physikalische Chemie an der Universität Tübingen. Akad. Verlagsges. Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig, 1941, XIV + 483 pp., 78 Abb., 15 × 23 cm, RM. 26.—, geb. RM. 28.—.

Schrijver zegt in de voorrede, dat zijn doel geweest is een beschrijving te geven van de eigenschappen van oplossingen van electrolyten en daarbij meer op de experimentele resultaten te steunen dan op de mathematische theorie.

Het boek begint met een inleiding over de ontwikkeling van de electrolytheorie, gevolgd door een hoofdstuk over de thermodynamica van verdunde oplossingen. Vervolgens worden behandeld: Het oplossen van zouten, de klassieke ionisatietheorie, experimentele bepaling van den

dissociatiegraad en activiteitscoëfficiënten, de theorie van Debye-Hückel, experimentele controle, de invloed van den ionenstraal en de vraag of de sterke electrolyten al of niet volledig gedissocieerd zijn. Dan volgen hoofdstukken over van der Waals-krachten in electrolytoplossingen, over diffusiepotentialen en ionenactiviteiten en over de toepassing van de theorie der wisselwerking van de ionen bij de berekening van experimentele gegevens. Van de meer chemische onderwerpen zijn te noemen de theorie van Brønsted over zuren en basen, het verband tusschen dissociatieconstante en chemische constitutie en de katalytische werking van neutrale zouten. Het boek eindigt met een hoofdstuk over in- en uitzouten, en over de wisselwerking tusschen de ionen en de moleculen van het oplosmiddel.

Dit is dus wel een volledig overzicht over de eigenschappen van de oplossingen van electrolyten.

De schrijver heeft zich, om dit alles te kunnen behandelen, moeten beperken in de keuze van het experimentele materiaal, dat hij aanhaalt. Deze beperking heeft hij zich ook opgelegd ten opzichte van zijn eigen onderzoekingen over de optische eigenschappen van electrolytoplossingen, die toch een zeer belangrijke bijdrage vormen tot de kennis van de electrolyten in oplossing. Het is een zeer aanbevelenswaardig boek, ook de uiterlijke verzorging laat niets te wensen over.

A. H. W. Aten.

\* \* \*

541.1(076.1)

Einführung in die Stöchiometrie von Dr. Paul Nylén und Dr. Nils Wigren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1941, 15 × 22 cm, 160 pp., geh. RM. 4.50.

Deze uitgave is de Duitse vertaling van de derde druk van een in het Zweeds verschenen boekje. Ruim 400 vraagstukken zijn hier ondergebracht in een zestiental hoofdstukjes, die ieder beginnen met een korte samenvatting van de begrippen en wetten, waarop de vraagstukken betrekking hebben. Over het geheel zijn de inleidingen zakelijk en helder geschreven. Aangenaam doet het aan, dat van het begrip graamequivalent een ruim gebruik wordt gemaakt. Daarentegen vindt ref. de afleiding van het begrip oplosbaarheidsproduct onbevredigend, evenals de gegeven oplossingen van thermochemische vraagstukken. Niet altijd geven de vraagstukken, die op analyse betrekking hebben, een juist beeld van de te volgen methoden. Zo kan men door oplossing van een afgewogen hoeveelheid  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  geen standaardoplossing verkrijgen. Onjuiste voorschriften vindt men o.a. bij de vraagstukken over de bepaling van kooldioxyde in lucht, ozon in lucht, actief chloor in chloorkalk, terwijl vele voorschriften zeer onvolledig zijn.

Ondanks deze tekortkomingen, die bij een eventuele herdruk gemakkelijk verholpen kunnen worden, een bruikbaar boekje, waarvan de prijs evenwel niet laag is.

H. Ph. Baudet.

\* \* \*

54:69(022)

Chemie in Deutschland. Werbemitteilungen herausgegeben von der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie, Berlin. Sonderheft: Chemie im Dienste der Bauwirtschaft, 1941, 20 × 30 cm, 128 pp.

Als zesde „Sonderheft” van bovengenoemde serie wil deze, in Mei 1941 verschenen uitgave, een beeld trachten te geven van die producten der Duitse Chemische Industrie, die voor de bouwkunde van belang zijn. Daartoe wordt door een 100-tal fabrikanten een propagandistisch getinte uiteenzetting gegeven — veelal onder een te zwaarwichtigen titel — van een aantal door hen vervaardigde preparaten, enkele bouw-, vervangings-, en isolatiematerialen, verschillende conserveerings- en impregneringsmiddelen, verven, lakken, alsmede eenige huisinstallaties. Het werkje begint met een artikel over de beteeke-

nis van het wetenschappelijke silicaatonderzoek, terwijl er voorts eenige boekbesprekingen (die weinig met het onderwerp verband houden) in zijn opgenomen.

Referent ontbreken de gegevens om uit te maken of het aan zijn doel zal beantwoorden; het schijnt hem toe dat de vraag in hoeverre het buitenland voor de hier behandelde producten belangstelling heeft, voorloopig door andere factoren wordt beheerscht. Voor chemici is het te oppervlakkig; architecten kunnen praktischer worden voorgelicht en leeken krijgen uit dit boekje — dat fraai geïllustreerd is — slechts een zeer onvolledigen indruk over de betekenis der scheikunde voor de bouwkunde.

J. G. van der Sande.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Chemische Kring Breda.* Op Vrijdag 22 Mei 1942 sprak Dr. W. J. Hoppenbrouwers (Breda), scheikundige-bacterioloog bij de N.V. Hero Conserve Fabrieken, over: „Eenige grepen uit de praktijk der conservenindustrie”.

Spreker begon zijn voordracht met er op te wijzen, dat de mensch reeds sedert lang vervolgen tijden de noodzakelijkheid heeft ingezien van zich te moeten aanpassen aan de periodieke voedselproductie en dus naar methodes heeft gezocht om voedsel voor langeren tijd houdbaar te maken.

Ofschoon verschillende min of meer primitieve wijzen van voedselconserveering zich tot op heden hebben kunnen handhaven, bestaan er in feite slechts een tweetal methodes, waarbij naast een praktisch onbeperkte houdbaarheid een zeer goede kwaliteit en een onverminderde voedingswaarde in het eindproduct resulteeren. Van deze twee methodes van voedselconserveering; nl. sterilisatie door verhitting en bevriezing bij lage temperatuur ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) heeft de eerstgenoemde algemeene toepassing gevonden. Aan de doorvoering van het „quick freezing”-procédé zijn nog veel praktische bezwaren verbonden.

De verschillende voorzorgsmaatregelen, die in het conservenbedrijf moeten worden toegepast, om de physiologisch-chemische en microbiologische omzettingen, die in de grondstoffen na den oogst optreden, te voorkomen, werden uitvoerig besproken. Men kan de veranderingen van physiologisch-chemischen aard tot minimale proporties terugbrengen, door de grondstoffen zoo spoedig mogelijk te verwerken, en, waar dit niet altijd mogelijk is, het physiologisch evenwicht te handhaven door de geogste producten onder gunstige voorwaarden van temperatuur en vochtigheid te bewaren.

De nadruk moet worden gelegd op het zorgvuldig reinigen van de grondstoffen en op het schoon houden van machines en fabriekslokalen, zulks in verband met de zoo belangrijke rol, die de initiale infectie in het conservenbedrijf speelt.

Het blancheer- en evacuatieproces werden uitvoerig besproken. De behandeling van de verschillende methodes van steriliseeren en van de daarbij behorende apparatuur besloot het algemeene gedeelte van deze voordracht.

In het tweede gedeelte werd hoofdzakelijk aandacht besteed aan de theorie van het sterilisatieproces. Talrijke onderzoekingen hebben bewezen, dat — bij benadering — het afstervingsproces der micro-organismen in veel gevallen een logaritmisch verloop heeft en dat de afstervingsnelheid haar parallel vindt in de reactiesnelheid van een monomoleculaire reactie. Het temperatuur-sterilisatietijd-diagram, dat aangeeft den tijd, die noodig is om bij verschillende temperaturen een bepaalde sporenconcentratie in een milieu met een bepaalde waterstofionenconcentratie volledig te doodden, speelt in de conservenindustrie een zeer groote rol. De methode van Bigelow en Esty voor de bepaling van dit diagram, die nog steeds wordt toegepast, werd daarom uitvoerig besproken. Aan de hand van vele voorbeelden werd de invloed nagegaan van een aantal factoren op dezen sterilisatietijd; o.a. de pH, de initiale concentratie der sporen, de ouderdom der sporen, de conditie der sporen en de warmtepenetratie in het blik.

De bacteriologische controle van het gesteriliseerde blik alsmede de bedrijfscontrole werden in het kort besproken, terwijl tenslotte nog een ander werd medegedeeld over de vervaardiging en de sluiting van de blikken. Een aantal lantaarnplaatjes en eenig demonstratiemateriaal werden vertoond.

\* \* \*

*Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o.* In de vergadering van 22 Mei 1942 sprak Prof. Dr. C. H. Edelman (Wageningen) over: „Kleimineralen en kleien”.

De landbouwkundigen verstaan onder klei een grondsoort, rijk aan fijne deelen. Zij spreken van de kleifractie van gronden

als van dat anorganische gedeelte, waarvan de korrels kleiner zijn dan  $2\mu$ . Enkelen leggen de grens hoger ( $20\mu$ ), hetgeen minder juist is. In het steen- en pottenbakkersbedrijf legt men van ouds meer den nadruk op den vorm- en bakbaarheid van de klei. Een algemeene definitie van het begrip klei is dan ook niet mogelijk.

Omtrent den aard van de kleifractie had men vroeger slechts een vage voorstelling. Het mineraal kaolinit,  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werd vroeger als het prototype van klei beschouwd. Andere kleien werden als onzuivere kaolien beschouwd. Een verbetering vormde de opvatting van van Bemmelen, die onderscheid maakte tusschen het verweeringssilikaat A, oplosbaar in  $\text{HCl}$ , en het verweeringssilikaat B, oplosbaar in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beide bestanddeelen volgens bepaalde voorschriften bepaald. Het verweeringssilikaat A heeft een zeer varieerende samenstelling; de fractie B komt ongeveer overeen met kaolinit. Later heeft men het gedeelte A wel met de colloïdale fractie, de latere gemengde gelen, gelijk gesteld en zag men in dit gemakkelijk oplosbare gedeelte het kenmerkende gedeelte van de klei.

Ook heeft men lang gesproken van zeolieten in den grond. Zeolieten zijn waterhoudende silikaten, die de eigenschap hebben, hun basen tegen andere te kunnen uitwisselen, terwijl hun water bij verhitting continu ontwijkt. Aangezien ook de kleien veelal een basenuitwisselend vermogen hebben, is men het actieve bestanddeel van den grond met de zeolieten gelijk gaan stellen.

Na den opbloeit van de colloïd-chemie zag men in de kleien gemengde gelen van de sesquioxiden met kiezelzuur en meende, op die wijze de adsorptieverschijnselen van de kleien gemakkelijk te kunnen verklaren.

Sinds 1928 zijn de inzichten echter weer gewijzigd en wel onder invloed van de Röntgenanalyse. Het bleek, dat niet alleen de grovere, maar ook de fijnere fracties van de kleien kristallijn zijn en bestaan uit betrekkelijk goed definieerbare mineralen. Men kan de voornaamsten dezer bestanddeelen als volgt onderscheiden:

*onverweerde gesteentevormende mineralen:* kwarts, veldspaten, muscoviet;

*verweeringsbestanddeelen:* kaolinitgroep, montmorillonietgroep, halloysietgroep (muscovietgroep), oxyhydraten van ijzer en aluminium, cristobaliet.

Sinds de identificatie der bestanddeelen in principe mogelijk is geworden, doet zich een belangwekkend vraagstuk voor, nl. het zoeken naar het verband tusschen de eigenschappen van de kleien en die van de samenstellende mineralen, waartoe eerst noodig is, het begripen van de oppervlaktereacties van de roosters van de kleimineralen.

Kaolinit,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , is een voorbeeld van een kleimineraal, waarvan het niet moeilijk is, eenige reacties in verband te brengen met de kristalstructuur. De plaatrooster van dit mineraal wordt aan de eene zijde begrensd door een laag aan Si gebonden O-ionen, aan de andere zijde door een laag OH-ionen, die aan Al zijn gebonden. Uit het gedrag van kwarts en andere silikaten weten we, dat O-ionen, die in tetraederverband om Si zijn gerangschikt, een zeer geringen invloed van hun omgeving ondergaan. Daarentegen weten we uit de eigenschappen van  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , dat de aan Al gebonden OH-ionen zich naar gelang der omstandigheden als zure of als basische OH-ionen gedragen. Bij kaolinit vinden we dit bevestigd. In zuur milieu ( $\text{pH} < 4$ ) treedt anionen-uitwisseling op, bij  $\text{pH} > 4$  kationen-uitwisseling, echter eerst in alcalisch milieu in eenigszins belangrijken omvang.

De nauw verwante mineralen talk,  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , en pyrophylliet  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , hebben plaatroosters, waarvan de (001)-oppervlakte geheel door O-ionen, die aan Si gebonden zijn, wordt ingenomen. Zij zijn nagenoeg steriel.

Meer moeilijkheden bood aanvankelijk de verklaring van de zeer pregnante eigenschappen van het belangrijke kleimineraal montmorilloniet. Het gehalte aan geadsorbeerde basen kan 3% uitmaken. De samenstelling is niet met zekerheid bekend. Gewoonlijk wordt opgegeven  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , dus behoudens het extra  $n\text{H}_2\text{O}$  juist als het steriele mineraal pyrophylliet. Men heeft er zelfs een kristalstructuur voor opgesteld, identiek aan die van pyrophylliet, maar met een grooteren afstand tusschen de platen van den plaatrooster, in welke ruimte groote hoeveelheden water kunnen worden geborgen. Op dezen grondslag was iedere verklaring van de eigenschappen van het mineraal onmogelijk.

Tezamen met Dr. Favejee heeft spreker een structuur voorgesteld, die als model van de eigenschappen kan dienen, nl.: hoog basenuitwisselend vermogen, sterke adsorptie van water, gepaard met reversele lineaire zwelling. Deze structuur verschilt van die van pyrophylliet door de aanwezigheid van talrijke OH-ionen in de buitenlaag van den plaatrooster. De formule wordt

dan  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Wij stellen ons voor, dat het specifieke gedrag wordt bepaald door de bedoelde aan Si gebonden zure OH-groepen. De krachtige basenuitwisseling kan op die wijze gemakkelijk worden verklaard, evenals het extreem hydrophyle karakter en de zwelling. Het samen voorkomen van montmorilloniet met cristobaliet, dat veelal den kristalchemischen grondslag vormt van het kiezelgel versterkt onze voorstelling. Interessant is evenwel, dat Berger op de gedachte gekomen is, om de montmorilloniet te „methyleeren”, waarbij de aanwezigheid van talrijke zure OH-groepen ook chemisch-analytisch aan het licht kwam. In principe moet de door ons voorgestelde structuur dan ook wel juist zijn.

Halloysiet is een mineraal, dat zekere eigenschappen met montmorilloniet gemeen heeft en waaraan wij de formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  toekennen.

Van veel belang is verder het optreden van de muscoviet-groep. Het hoofdmineraal muscoviet heeft de formule  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . De in kleien meest voorkomende vorm bevat minder K en meer water, terwijl voorts een deel van het Al door Mg vervangen is. Spreker heeft reeds vroeger gesuggereerd, dat K door  $\text{H}_3\text{O}^+$  vervangen zou kunnen zijn. Een nauwkeurige formule kan echter nog niet worden opgesteld. Men noemt thans dergelijke leden van de glimmerfamilie illiet. De aanwezigheid van zure OH-groepen in dit mineraal kan analytisch door methyleering worden vastgesteld.

Uit het besprokene blijkt, dat wij de verklaring van de voor vele kleien zoo karakteristieke basenuitwisselings-verschijnselen zoeken in het gedrag van zure of amphotere hydroxylgroepen. De eerste kunnen steeds, de laatste in alcalisch milieu hun H voor een andere basis uitwisselen. Hiermede zouden de „kleizuren” in eere worden hersteld, zij het ook in een nieuw gewaad.

Ten slotte werden nog eenige algemeene en bijzondere feiten over de verbreiding en het ontstaan van de kleimineralen besproken. Aan de hand van een groot aantal modellen werd het besprokene toegelicht.

\* \* \*

*Gooische Chemische Kring.* Op Dinsdag 28 April 1942 sprak Dr. H. C. J. de Decker (C.I.M.O. Delft) over: „Röntgen-interferentiemethodes in natuurwetenschap en techniek”.

Spreker begon met een kort overzicht van het totale toepassingsgebied der Röntgenstralen:

1. Röntgenspectroscopische analysemethode,
2. doórlighting in techniek en medische diagnostiek,
4. (bio)chemische werking bij medische therapie e.d.,
4. onderzoek van stoffen met interferentiemethodes.

Het vierde gebied waartoe spreker zich verder bepaalde, geniet nog geen algemeene waardeering in de techniek, hoewel de interferentiemethodes bij het wetenschappelijke kristalstructuur-onderzoek reeds algemeen en met groot succes worden toegepast en hoewel ook voor technische problemen de Röntgen-interferenties groote waarde hebben.

Zoo algemeen mogelijk duidde spreker vervolgens aan, op welke verschillende wijzen de Röntgeninterferentiemethodes gebruikt kunnen worden voor opsporing van eigenschappen van de stof. Achtereenvolgens kwamen ter sprake de onderscheiding kristallijn-amorph, de bepaling van deeltjesgrootte (en roosterstoringen), de bepaling van kristaltexturen, de meting der elementaircel (en daardoor meting van dichtheid, uitzettingscoëfficiënt, oplosbaarheid van vreemde stoffen en deformatiegrootheden), het gebruik in de fasenleer, het gebruik als kwalitatieve analysemethode en tenslotte de eigenlijke kristalstructuur-analyse en het nut daarvan. Alleen van laatstgenoemde toepassing is het belang groter voor het zuiver wetenschappelijke onderzoek dan voor de techniek; alle andere genoemde toepassingen zijn het belangrijkste juist voor technisch onderzoek.

Ter staving en verduidelijking van het gezegde behandelde spreker van elk der genoemde toepassingsmogelijkheden een aantal concrete voorbeelden. De zuiver technische voorbeelden waren grotendeels uit de recente literatuur geput, wetenschappelijk interessante voorbeelden konden ontleend worden aan het onderzoek van phosphor-pentoxide, van welke stof spreker niet alleen diverse kristalstructuren volledig heeft kunnen analyseren, maar bovendien velerlei eigenschappen heeft kunnen meten of interpreteren door middel van de Röntgeninterferenties.

Spreker illustreerde zijn betoog met een aantal Röntgenfoto's en een serie lantaarnplaatjes.

Aan het slot van zijn voordracht wees spreker op de lacune, die in Nederland bestaat door het ontbreken van een centrale Röntgeninterferentie-instantie, die, in nauwe samenwerking met het „klassieke” materiaalonderzoek en met de industrie, de ontelbare technische problemen kan helpen oplossen, zooals dat in het buitenland gebeurt.

\* \* \*

*Twentsche Chemische Kring.* Op Woensdag 24 Juni 1942 zal Dr. J. A. van der Hoeve een lezing met lichtbeelden houden over: „Micellairtheorie en polymere verbindingen”. Plaats van samenkomst: Hotel de Graaff te Enschede; de aanvang is op 8 uur precies gesteld.

Tot 15 Juli a.s. kan de contributie van f 3.— voor het seizoen 1941—1942 worden voldaan op giro 20808 ten name van Dr. Ir. J. J. de Haas.

## PERSONALIA. ENZ.

*Wet van het behoud van arbeidsvermogen.* In dit jaar is er eene eeuw verlopen sinds de Wet op het behoud van arbeidsvermogen ter kennis van de natuurwetenschappelijke wereld werd gebracht.

De Nederlandsche Akademie van Wetenschappen, in samenwerking met de Nederlandsche Chemische Vereeniging, stelt zich voor dit zoo uiterst belangrijke feit in eene samenkomst te herdenken, welke waarschijnlijk in de maand September a.s. in de Aula van het Koloniaal Instituut te Amsterdam zal worden gehouden. Een daartoe aangewezen voorbereidingscommissie, bestaande uit de heeren Mr. Drs. J. Alingh Prins, Prof. Dr. H. B. G. Casimir, Prof. Ir. F. K. Th. van Itersen en Prof. Dr. H. A. Kramers, heeft zich tot verschillende natuurwetenschappelijke vereenigingen gewend met het verzoek aan deze herdenking deel te nemen.

Nadere bijzonderheden zullen t.g.t. bekend worden gemaakt.

\* \* \*

Dr. G. Hennemann is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Chemische Fabrik „Servo” te Delden (O.).

\* \* \*

Dr. A. B. Grevenstuk (Groningen) is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Polak Frutal Works te Amersfoort.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „Synthese en chemotherapeutisch onderzoek van sulfanilamidopyrimidinen” de heer A. B. Grevenstuk, geboren te Enschede.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer G. G. A. Mastenbroek; idem, hoofdvak pharmacie, mevrouw I. de Bois—Rodenburg.

\* \* \*

Drs. J. Lebbink (Leiden) is benoemd tot conservator van het laboratorium voor fysische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „pH-meting in suspensies” de heer R. Loosjes, geboren te Voorburg.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoralexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer H. Jonker; idem candidaalexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer C. A. Saleminck (cum laude), letter g, de heer J. Zitterstein.

## Oproep voor het Analystexamen 2e gedeelte Diploma B in 1942.

Het analystexamen 2e gedeelte diploma B (analysten in laboratoria van wetenschappelijk chemisch onderzoek) zal in Augustus of September a.s. worden afgenomen.

Aanmelding voor dit examen kan tot uiterlijk 28 Juni a.s. geschieden bij den Secretaris van de Centrale Commissie voor het Analystexamen, van Alkemadeaan 9, 's-Gravenhage (s.v.p. volledig adres vermelden).

De aangiften moeten vergezeld gaan van:

- 1e. het getuigschrift van met goed gevolg afgelegd analystexamen 1e gedeelte, diploma A en B;
- 2e. een lijst van twintig chemische preparaten, welke door den candidaat gemaakt zijn, gewaarmerkt door hem (hen), die



het dagelijksche én onmiddellijke toezicht van den candidaat heeft (hebben) uitgeoefend. (Inplaats van een deel dezer preparaten kan een aantal chemische en/of fysische bewerkingen gesteld worden);

- 3e. een opgave van het quantitatieve onderzoek, waarin de candidaat geëxamineerd wenschte te worden (a. anorg. analyse, b. org. analyse of c. fysische metingen);
- 4e. een als onder 2e gewaarmerkte opgave omtrent den tijd (ten minste 2 jaar), gedurende welken de candidaat *geregeld* in een voor het doel geschikt laboratorium heeft gewerkt;
- 5e. storting van f 20.— op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Nederl. Chem. Vereeniging te 's Gravenhage. (*Betaling op andere wijze is niet toegestaan; niet op rekening van de Ned. Chem. Ver.*).
- 6e. een opgave of het examen vroeger al eens is afgelegd en zoo ja in welke plaats.

De kandidaten moeten op het examen meebrengen:

- a. de voorschriften van de onder 2e. genoemde preparaten enz.;
- b. een of meer eigen werkstukken op het gebied van glasblazen.

Voor verdere bijzonderheden wordt verwezen naar het examenprogramma<sup>1)</sup>.

In het bijzonder wordt hierbij nog de aandacht gevestigd op hetgeen in 1937 aan de eischen is toegevoegd, nml.:

De kandidaten moeten van de hoofdzaken der chemie een eenigszins uitgebreidere kennis bezitten dan geëischt wordt voor het analystexamen 1e gedeelte diploma A en B. Bij het mondelinge examen in dit vak zal rekening gehouden worden met de richting, waarin de candidaat is opgeleid.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door den opleider van den candidaat *een met redenen omkleed verzoek* aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Secretaris Centrale Commissie  
voor het Analystexamen.

's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

## Uitslag „Sikkens' Wetenschappelijke Prijsvraag”.

Naar aanleiding van deze prijsvraag\*) zijn vier inzendingen binnengekomen. Dit aantal is helaas veel minder dan men onder normale omstandigheden had mogen verwachten. Het spreekt echter vanzelf, dat de tijdsomstandigheden in allerlei opzicht niet bevorderlijk zijn voor het uitvoeren van diepgaande wetenschappelijke onderzoekingen.

De jury, bestaande uit de heeren Prof. Dr. H. R. Kruyt te Utrecht (voorzitter), Dr. Ir. J. van Loon te Delft en Dr. C. P. A. Kappelmeier te Oegstgeest, is na bestudeering van de ontvangen inzendingen eenstemmig tot de conclusie gekomen, dat geen van deze onderzoekingen aanleiding geeft om haar alleen den prijs van f 1000.— toe te kennen.

Dientengevolge heeft de jury gebruik gemaakt van het haar verleende recht, het beschikbare bedrag onder twee of meer inzenders te verdeelen. Als blijk van waardeering voor den ondanks alle moeilijkheden verrichten arbeid heeft de jury gemeend, geen inzending van de toekenning van een gedeelte van den prijs te moeten uitsluiten. Zij is op grond van haar waardeering tot de volgende bekroningen gekomen. De namen van de onderzoekers worden daarbij in alphabetische volgorde genoemd, daar de jury niet in alle gevallen kan beoordeelen, aan wien de grootste verdienste toekomt.

*Eerste prijs van f 400.*— aan Dr. Ir. C. van Vlodrop en Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman voor het onderzoek: „Omzettingen van vette oliën onder den katalytischen invloed van zwaveldioxyde”.

*Tweede prijs van f 300.*— aan Dr. H. C. J. de Decker voor het onderzoek: „Over de beoordeeling van aluminiumpoeder voor verf”.

<sup>1)</sup> Zie Chem. Weekblad 35, 414 (1938). Afdrukjes van dit programma worden toegezonden na storting van f 0.25 op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen te 's Gravenhage.

<sup>\*)</sup> Zie Verfkroniek 13, 3 en 200 (1940); Chemisch Weekblad 37, 26 en 542 (1940).

*Derde prijs van f 200.*— aan Ir. H. L. Matthijsen voor het onderzoek: „Natuurlijke en kunstmatige ijzermenie als pigment voor lijnolie- en lijnolie-standolie-grondverven”.

*Vierde prijs van f 100.*— aan Ir. J. Coumou, F. J. M. A. Heierman en Dr. J. Rinse voor het onderzoek: „De eigenschappen van witte pigmenten”.

Immiddels zijn al deze onderzoekingen reeds in de „Verfkroniek” gepubliceerd, behoudens een enkele passage in een der inzendingen, die om bepaalde redenen voorloopig nog niet openbaar gemaakt kan worden.

Voor de jury:

Dr. C. P. A. KAPPELMEIER.

Oegstgeest, 21 Mei 1942.

## Bond voor Materialenkennis.

### Kring Metalen.

Op 14 Juni a.s. zal het 10 jaar geleden zijn, dat de eerste vergadering van den Kring Metalen te Amsterdam werd gehouden. Ondanks de tijdsomstandigheden wilde het bestuur dezen dag niet onopgemerkt laten voorbijgaan, zoodat het zich had voorgesteld aan de volgende vergadering een bijzonder karakter te geven.

Deze lustrumvergadering zal gehouden worden op *Donderdag 25 Juni, in een zaal van restaurant Esplanade (Nieuwe Schouwburg), Lucas Bolwerk te Utrecht, aanvang 10.30 uur.*

Het programma luidt:

1. Opening.
2. Inleiding door den voorzitter van den Bond voor Materialenkennis, Prof. Dr. Ir. W. F. Brandsma.
3. Lezing door Ir. W. Maas Geesteranus (Werkspoor N.V.), getiteld: De materialenkennis in de laatste 10 jaren, speciaal omvattende het gebied staal en gietijzer.
4. Lezing door Dr. P. Clausen (Nat. Lab. Philips N.V.), getiteld: De ontwikkeling van de niet-ijzer-metalen en hun toepassing in de laatste 10 jaar.

Tijdens de middagpauze zal een gezamenlijke lunch worden gebruikt. (Hiervoor dient te worden meegebracht: 100 g vleesch en 20 g boterbonnen. Prijs f 2.50.)

Aanmelding vóór 6 Juni a.s.

Namens het bestuur,

Ir. F. G. HALANG, Secretaris,  
Willemsparkweg 130, Amsterdam-Z.

## 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:

- Diss. E. J. W. Verwey.  
Rapport Bolkestein.  
Cushny's textbook of pharmacol. and therapeutics, 10e dr., 1934, Churchill, London.  
Poulssohn, Lehrb. der pharmacol., 11e dr., 1937, Hirzel, Leipzig.  
Hougen and Watson, Industrial chem. calculations.

### Ter overneming aangeboden:

- 1 Winkel-Zeiss microscoop met oc. no. 1, 2, 4 en obj. no. 2 en 6.  
1 teekenprisma.  
1 botanische snijdoos voor stud.  
Chem. Weekblad jrg. 31 (1934) t/m 38 (1941).  
Reinhold Fürth, Einf. in die theor. Physik, 1936.  
Klockmann, Mineralogie, 1923.  
Chwolson, Mechanik und Messmethoden, 1918.  
Bakhuys Roozeboom, Die heterog. Gleichgew., II, 1, 1904.  
Getman-Daniels, Outlines of theor. chem., 1931.  
Ott, Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen, 1928.  
Lorentz-Schmidt, Lehrb. der Diff.- und Integralrechnung, 1922.

*De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal 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.*