

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	641	Mededelingen van verwante verenigingen	658
Dr. G. W. A. Rijnders, Heterogene zuur-base katalyse II.		Mededelingen van verschillende aard.	658
Dr. M. E. Reinders, De massaspectrometer als hulpmiddel in chemie en industrie.		Vraag en aanbod	660
Handel en economie.	656	Wij ontvingen.	660
Dr. E. L. Krugers Dagneaux, Aethanolaminen.		Aangeboden betrekkingen	660
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	657	Verbetering	660
Personalialia	657	Correspondentie	660
Verenigingsnieuws	657	Agenda van vergaderingen	660
Mededelingen van het Secretariaat. — Secties.			

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*

## Heterogene zuur-base katalyse II

door G. W. A. Rijnders

542.97 : 542.92

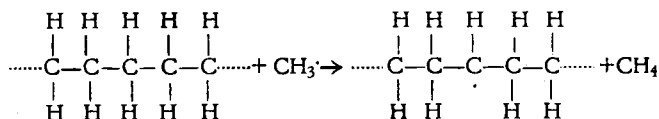
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

(Vervolg en slot van blz. 628)

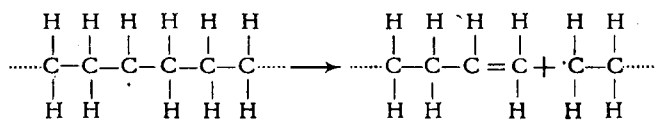
*Kraken.*

Afhankelijk van de omstandigheden waaronder de reactie wordt uitgevoerd, kan het kraakproces verlopen volgens een radicaal-schema of volgens een carboniumion-schema. Voeren we de reactie uit zonder, of met een niet zure, katalysator, zoals kwartscherven, silicagel, dan verloopt de reactie via radicalen als tussenproduct. Gebruiken we echter een sterk zure katalysator, zoals met zuur geactiveerde klei of de reeds genoemde synthetische silica-alumina kraakkatalysator, dan zijn het de carboniumionen die als tussenproduct optreden. Voor beide reacties zijn kettingschema's opgesteld, die echter door de verschillende eigenschappen van radicalen en carboniumionen tot verschillende eindproducten leiden.

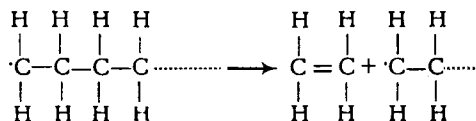
Kossiakoff en Rice<sup>13)</sup> hebben voor de eerste wijze van kraken een reactieschema opgesteld, dat er voor een paraffine molecuul als volgt uitziet. Het molecuul wordt door botsing met een aanwezig radicaal, dat bijv. het eindproduct is van een andere radicaal-ketting, zelf omgezet in een radicaal onder verlies van een waterstofatoom. Dat hierbij bij voorkeur een secundair radicaal gevormd zal worden en niet een primair, is niet alleen een gevolg van de grotere bindingssterkte van een primair waterstofatoom ten opzichte van een secundair, maar ook door het veel groter aantal beschikbare secundaire waterstofatomen.



Het gevormde radicaal kan nu hetzij direct kraken (ook nu is het de  $\beta$ -binding die verbroken wordt), hetzij eerst isomeriseren en vervolgens kraken. In tegenstelling met de carboniumionen, die zoals wij reeds zagen zeer gemakkelijk isomeriseren, verloopt deze reactie bij radicalen zeer veel moeilijker. Het gevolg hiervan is, dat de verbreking van de C—C binding in de regel optreedt voordat het radicaal zich heeft omgezet in een isomeer. De eindproducten zijn dus een  $\alpha$ -olefine en een primair radicaal

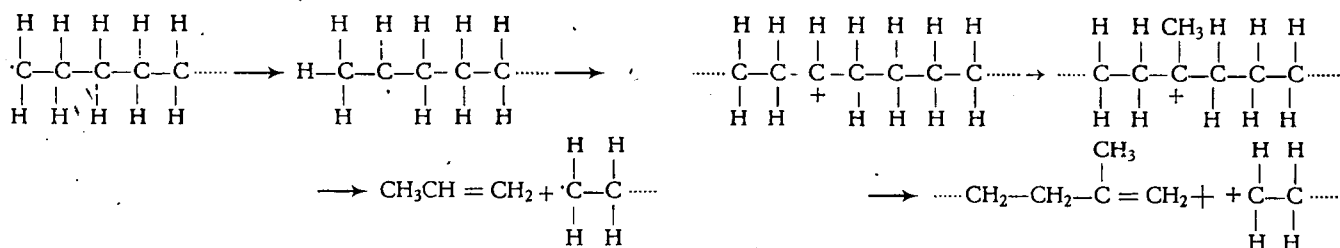


Het nieuw gevormde primaire radicaal heeft dezelfde twee omzettingmogelijkheden, echter ook nu prevaleert de directe kraking boven kraking na isomerisering. Er vormen zich dus een primair radicaal en in hoofdzaak aetheen, terwijl hogere alkenen, die een



gevolg zouden zijn van kraken na isomeriseren slechts in geringe hoeveelheden gevormd worden.

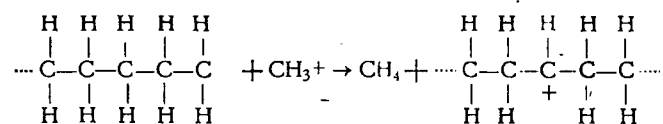
Dezelfde omzettingen herhalen zich totdat ten slotte een methyl- of aethylradicaal wordt gevormd, dat niet verder gekraakt kan worden. Deze radicalen kunnen een ander paraffine molecuul omzetten in een



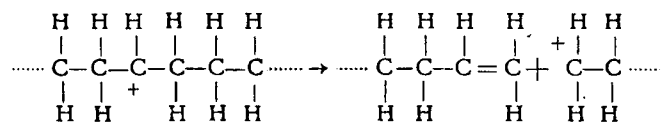
radicaal en zo een nieuwe keten starten, terwijl zij zelf overgaan in methaan of aethaan. Als verklaring van het starten der eerste ketens en van het compenseren van het eventueel verlies van radicalen neemt men aan, dat een zij het gering aantal geactiveerde moleculen spontaan kan ontleden onder vorming van radicalen.

Op grond van dit schema komt men dus tot de conclusie, dat bij de hogere normale paraffinen de eindproducten grote hoeveelheden aethaan bevatten, minder propaan, verder methaan, aethaan en een volledige reeks normale  $\alpha$ -olefinen, een productverdeling die men inderdaad ook vindt bij deze wijze van kraken. Overigens maakt het weinig uit of men van verzadigde koolwaterstoffen uitgaat of van de overeenkomstige olefinen; de reactiesnelheid is in beide gevallen even groot, terwijl de productverdeling, althans wat betreft de afhankelijkheid van het aantal koolstofatomen, ongeveer gelijk is. Alleen is het eindproduct in het laatste geval sterker onverzadigd.

Het mechanisme van het kraakproces over zure katalysatoren vertoont een zekere overeenstemming met het radicaalmechanisme, echter door de andere eigenschappen van de carboniumionen treden complicaties op, die maken, dat de samenstelling van het eindproduct geheel anders wordt<sup>14</sup>). De eerste stap is de omzetting van een paraffine molecuul in een carboniumion door reactie met een reeds aanwezig carboniumion waarbij dit laatste overgaat in een verzadigd koolwaterstofmolecuul. Evenals bij de vorming van radicalen worden en door het grotere aantal secundaire waterstofatomen en door de sterkere binding van de primaire hydride ionen ten opzichte van de secundaire in hoofdzaak secundaire ionen gevormd



Bovendien zullen, indien er nog primaire carboniumionen gevormd mochten worden, deze tengevolge van de sterke neiging tot isomerisatie grotendeels overgaan in secundaire. Dit secundaire carboniumion kraakt op de  $\beta$ -plaats; daar het carbonium koolstofatoom op zijn minst op plaats 2 staat ontstaat dus propaan of een hoger  $\alpha$ -alkaan en een nieuw carboniumion, dat primair is.



Alvorens te kraken zullen zich echter een aantal van deze secundaire carboniumionen eerst omzetten in de stabielere tertiaire, waarbij na kraken het isobuteen of hogere vertakte  $\alpha$ -olefinen kunnen ontstaan.

Het gevormde primaire carboniumion zal zich weer grotendeels omzetten in een secundair of tertiair, dat opnieuw kraakt. Dit gaat zo door totdat een carboniumion gevormd wordt, dat zich niet meer kan splitsen in twee brokstukken van tenminste drie koolstofatomen. Doordat het methyl- en aethylcarboniumion zich heel moeilijk vormen, hebben deze brokstukken slechts weinig neiging uiteen te vallen, vandaar dat vrij veel  $\text{C}_5$  en  $\text{C}_6$  in het eindproduct aanwezig is. Ook de grotere olefinen, die zich tijdens de reactie gevormd hebben, zullen nog verder kraken en isomeriseren. De kleine carboniumionen, die tenslotte gevormd worden, zullen door onttrekking van een hydride-ion aan een paraffine molecuul opnieuw een reactieketting kunnen starten.

Dit schema leidt dus tot een eindproduct, waarin  $\text{C}_3$  en  $\text{C}_4$  de verbindingen zijn, die het meest voorkomen en slechts weinig  $\text{C}_1$  en  $\text{C}_2$ , zoals inderdaad wordt gevonden. De relatieve hoeveelheden van de verschillende isomeren is in den regel zo, dat wat dubbele bindings- en skeletisomerisatie betreft evenwicht ongeveer bereikt is<sup>15</sup>).

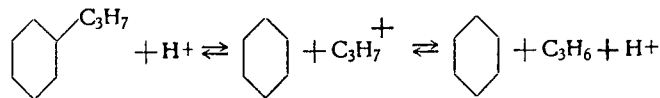
Terwijl bij het kraken van olefinen de vorming van de eerste carboniumionen tot geen bijzondere moeilijkheden aanleiding geeft (de grote affiniteit van de dubbele binding voor protonen is oorzaak dat de carboniumionen snel gevormd worden), treden deze wel op bij het kraken van verzadigde koolwaterstoffen, speciaal in de beschouwingwijze van *Thomas*. Immers in deze verbindingen ontbreken centra met een grote protonenaffiniteit. Het is dan ook geen wonder, dat over deze eerste stap de meningen nogal uiteenlopen. Eén van de mogelijkheden is dat een proton van het katalysatoroppervlak een hydride-ion onttrekt aan het paraffine molecuul onder vorming van waterstof en een carboniumion. Een andere veronderstelling is dat het voor de vorming van de eerste carboniumionen nodig is, dat eerst een spootje van het alkaan thermisch gekraakt wordt, waarna de olefinen, die hierbij gevormd worden met de protonen van het oppervlak carboniumionen vormen. In ieder geval zal deze eerste stap bij de alkanen veel moeilijker gaan dan bij de alkenen, waarmee verklaard is dat de alkanen zich moeilijker laten kraken dan de overeenkomstige alkenen. Overigens zijn de gevormde eindproducten, afgezien van de gevolgen van het geringer waterstofgehalte van de uitgangsubstanten, dezelfde.

Een belangrijke nevenreactie, die optreedt bij het katalytisch kraken over zure katalysatoren is de z.g. waterstofoverdracht, waardoor bijv. een olefine wordt omgezet in een verzadigde koolwaterstof ten koste van een ander waterstof bevattend molecuul. Het verloop van deze reactie kunnen wij ons aldus denken, dat het olefine een proton van het katalysatoroppervlak opneemt onder vorming van een carboniumion, dat vervolgens een hydride-ion aan een

ander koolwaterstofmolecuul onttrekt onder vorming van een verzadigd product, terwijl het donormolecuul in een carboniumion wordt omgezet. Tenslotte verliest het carboniumion weer een proton aan het katalysatoroppervlak waarbij het overgaat in een minder verzadigd molecuul. Als bruto reactie treedt dus op een overgang van twee waterstofatomen van het donormolecuul op de olefinische verbinding. Het gelukt onder deze omstandigheden niet een verzadiging van de olefinen te bereiken met gasvormige waterstof; dit wil zeggen dat zure katalysatoren onder deze omstandigheden geen zuiver hydrogenerende functie hebben.

Het zijn niet alleen alifatische koolwaterstoffen die zich bij thermisch en katalytisch kraken verschillend gedragen, ook aromaten geven verschillende eindproducten. Bij het thermisch kraken gedragen de aromatische kernen zich betrekkelijk stabiel terwijl de zijketens worden afgebroken overeenkomstig het boven gegeven radicaalschema. Opmerkelijk is de grote stabiliteit van de binding tussen de aromatische kern en de zijketen, waardoor uit bijv. isopropylbenzeen in hoofdzaak styreen wordt gevormd.

Ook bij het katalytische kraken over zure katalysatoren blijft de aromatische kern in hoofdzaak intact, daarentegen wordt de gehele zijketen afgesplitst waarbij dus een verbreking van de binding tussen aromatische kern en zijketen plaats vindt. Uit isopropylbenzeen ontstaat derhalve in hoofdzaak propaan en benzeen. *Greensfelder* c.s.<sup>14)</sup> stellen zich het mechanisme van dit proces voor als een in tegengestelde richting verloopende reactie van Friedel-Crafts



De snelheidsbepalende factor is hier vermoedelijk de meer of minder grote stabiliteit van het gevormde carboniumion; is de stabiliteit zeer gering, dan zal de kalking slechts zeer langzaam plaatsvinden, is deze groter dan zal ook de kalking sneller verlopen. Vandaar dat in de reeks methyl-, aethyl- en isopropylbenzeen de snelheid van kraken over een zure katalysator sterk toeneemt onder dezelfde experimentele condities; hetzelfde is het geval in de reeks n-butyl-, sec. butyl en tertiair butylbenzeen.

In overeenstemming met het boven gegeven schema, waarbij de plaats waarop het proton de aromatische verbinding aangrijpt het ring-koolstofatoom is, dat de zijketen draagt, blijkt dat substitutie in de kern door electrophiele atomen, zoals chloor, de kraaksnelheid vermindert, een gevolg van de verlaging van de electronendichtheid op dat koolstofatoom<sup>14)16)</sup>. Dit is tevens een aanwijzing voor de juistheid van het ionogene mechanisme.

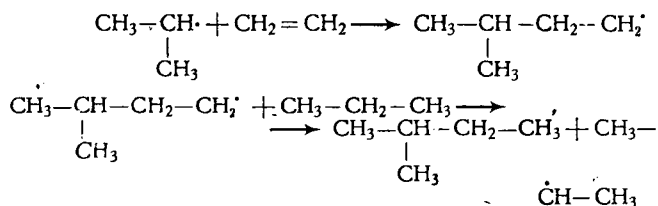
#### Alkyleren.

Evenals het later te bespreken polymerisatieproces kan men de alkylering als het omgekeerde van de kraakreactie beschouwen. Bij beide processen worden grotere moleculen uit kleinere opgebouwd. Bij de alkylering bijv. bouwt men hogere koolwaterstoffen op uit lagere en olefinen.

Evenals bij het kraken kan het alkyleren zowel thermisch als katalytisch worden uitgevoerd, in het laatste geval zijn zowel de bekende katalysatoren van

Friedel-Crafts zoals  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  en  $\text{BF}_3$  als zuren, zwavelzuur en vloeibaar fluorwaterstofzuur toegepast. Bij eerstgenoemde katalysatoren moet nog een promotor, bijv. gasvormig halogeenwaterstof aanwezig zijn. Ook het synthetische silica-alumina gelmengsel is een katalysator voor deze reactie.

De thermische alkylering, die alleen bij hoge temperatuur (ongeveer  $500^\circ \text{C}$ ) en drukken (200—300 at) plaats vindt is weer een ketenreactie, die door middel van radicalen verloopt. Nemen we als voorbeeld de alkylering van propaan met aetheen; uit het propaan wordt een primair of secundair radicaal gevormd, dat met het aetheen reageert onder vorming van isopentaan, bijv.

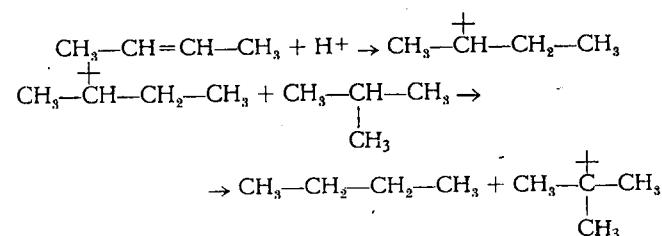


Het eindproduct bevat aanzienlijk meer isopentaan dan normaal pentaan; ondanks het geringere aantal secundaire waterstofatomen worden dus de secundaire radicalen in grotere hoeveelheid gevormd dan de primaire, hetgeen ook te verwachten was in verband met het verschil in bindingsenergie van een primair en secundair waterstofatoom.

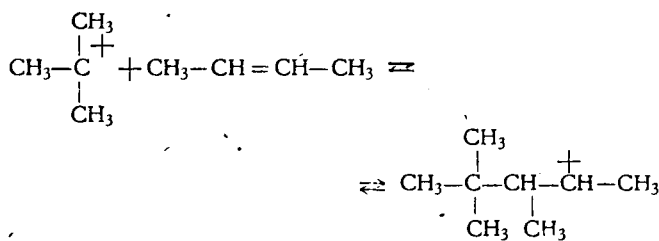
De thermische alkylering verloopt het gemakkelijkst wanneer aetheen als olefinische component wordt gebruikt. Met propaan verloopt de reactie reeds moeilijker terwijl de alkylering met buteen, zowel iso- als normaal, moeilijk plaatsvindt. Als paraffinische component kunnen propaan of hogere paraffinen worden genomen.

Een geheel ander beeld vertoont de katalytische alkylering. Hier zijn het vooral de tertiaire paraffinen, zoals isobutaan, die zich gemakkelijk laten alkyleren; normale alkanen treden moeilijk in reactie. Teneinde polymerisatie van de olefinen te onderdrukken wordt de reactie in de regel uitgevoerd met een grote overmaat isoparaffine. De reactie verloopt reeds bij veel lagere temperatuur en druk dan de thermische reactie; gebruikelijke temperaturen liggen zo tussen  $-30^\circ$  en  $100^\circ \text{C}$ , de toegepaste drukken zijn atmosferische of iets hoger, afhankelijk van de reactie componenten en de katalysator. Tijdens de reactie worden de katalysatoren omgezet in complexen met sterk onverzadigde verbindingen, die gelijktijdig door nevenreacties worden gevormd.

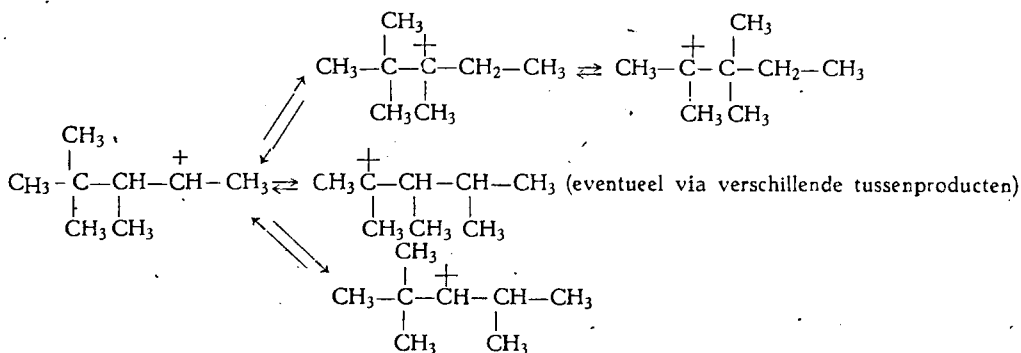
Het is *Schmerling*<sup>17)</sup> geweest, die een reactiemechanisme heeft voorgesteld, dat in staat is de vorming van de verschillende eindproducten te verklaren. De reactie wordt weer opgevat als een ketenreactie, die bijv. voor de alkylering van isobutaan met 2-buteen als volgt wordt ingeleid:



Het gevormde tertiaire butylcarboniumion zet nu de ketenreactie aan de gang:

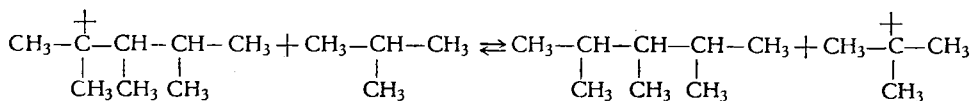


Het secundaire carboniumion kan op verschillende wijzen verder reageren, bijv.



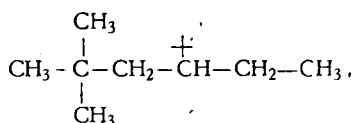
Bij het opsplitsen van een omzetting in afzonderlijke stappen, zoals wij zo juist gedaan hebben, moeten wij ons wel bewust blijven, dat deze omzetting in werkelijkheid één geleidelijk verlopende reactie is, zonder dat daarin bepaalde rustpunten zijn te constateren.

De verschillende carboniumionen zetten op hun beurt een molecuul isobutaan om in een tert. butylcarboniumion, dat weer verder kan reageren, terwijl zij zelf overgaan in de overeenkomstige koolwaterstoffen, bijv.



In hoofdzaak ontstaan derhalve trimethylpentanen. Volgens dit schema vindt bij de vorming van de eerste tertiaire butylcarboniumionen olefinehydrering plaats; inderdaad worden geringe hoeveelheden gehydrerde olefinen in het eindproduct gevonden, die echter ook gedeeltelijk het gevolg van de later te bespreken waterstofoverdracht kunnen zijn.

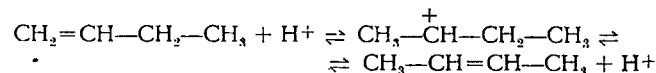
Terwijl volgens dit schema het reactieproduct van buteen-2 met isobutaan dus in hoofdzaak uit trimethylpentanen bestaat, geeft het buteen-1 met isobutaan in hoofdzaak dimethylhexanen. Immers het carboniumion, gevormd door additie van het tertiaire butylcarboniumion aan buteen-1 zal in hoofdzaak bestaan uit



dat grotendeels dimethylhexanen zal vormen (zie formules bovenaan blz. 645):

Inderdaad blijkt bij toepassing van  $\text{AlCl}_3$  als katalysator uit buteen-2 in hoofdzaak trimethylpentanen, uit buteen-1 in hoofdzaak dimethylhexanen gevormd

te worden. Gebruikt men echter  $\text{HF}$  of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als katalysator, dan worden vrijwel identieke producten verkregen. De reden hiervan moeten we zoeken in de grote isomerisatie-activiteit van deze zuren, waardoor de beide butenen betrekkelijk snel worden omgezet in het evenwichtsmengsel



alvorens met het isobutaan in reactie te treden en waardoor dus de vrijwel identieke eindproducten worden verklaard. De activiteit van het  $\text{AlCl}_3$  voor deze dubbele bindingsisomerisatie is aanzienlijk ge-

ringer, zodat hier wel verschillende eindproducten ontstaan.

Dat het vooral de tertiaire koolwaterstoffen zijn, die zich goed katalytisch laten alkyleren en de normale koolwaterstoffen moeilijk, is een bevestiging van het reeds meermalen genoemde stabiliteitsverschil tussen de secundaire en tertiaire carboniumionen, waardoor de tertiaire aanzienlijk gemakkelijker gevormd worden dan secundaire.

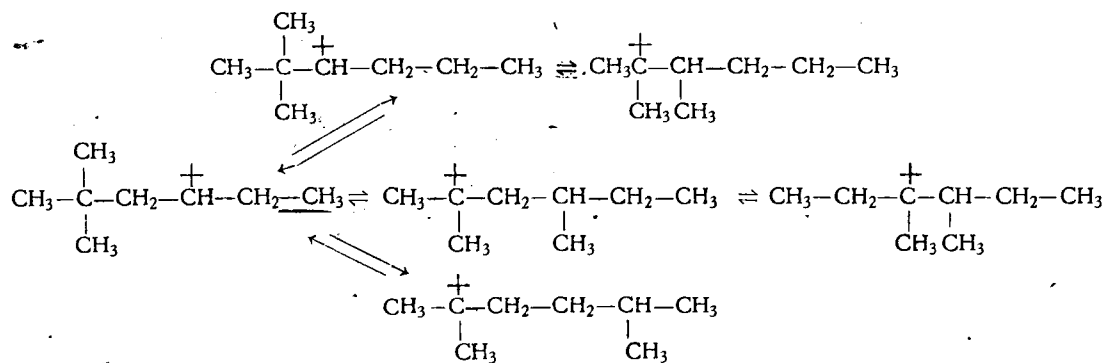
Bij de alkylering van paraffinen treden een aantal

nevenreacties op, waarvan wij de voornaamste willen noemen:

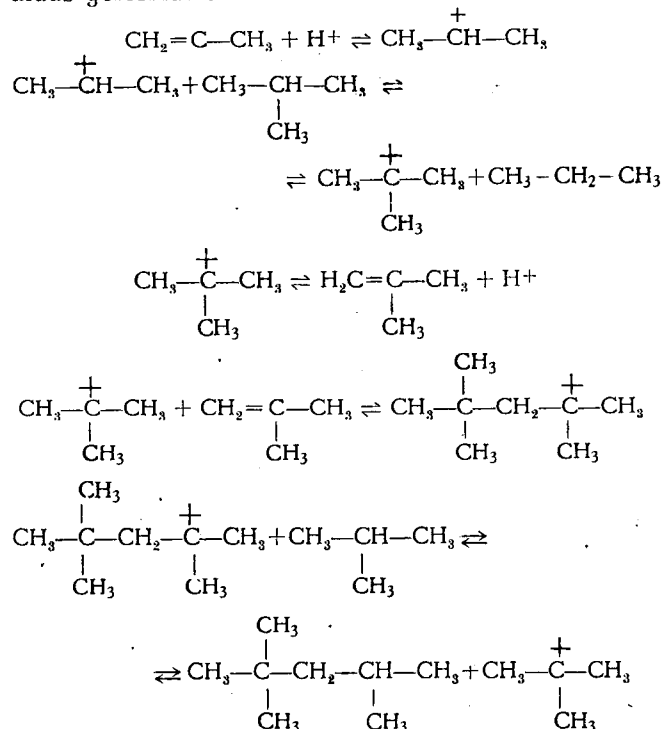
a. *Destructieve alkylering.* Hoewel bij de alkylering grotendeels producten ontstaan van de theoretisch te verwachten molecuulgrootte, treden ook verbindingen op met een afwijkend aantal koolstofatomen. De reden hiervoor is vermoedelijk, dat de verschillende carboniumionen, die als tussenproduct bij de alkylering optreden, kunnen kraken, door verbreking van de  $\beta$ -koolstof-koolstofbinding.

Hierdoor worden brokstukken gevormd, die niet dezelfde samenstelling behoeven te hebben als de uitgangsubstanties en die ook weer tot alkylering, polymerisatie enz. aanleiding kunnen geven. Het is duidelijk, dat op deze wijze producten gevormd kunnen worden met een aantal koolstofatomen, dat afwijkt van het product, dat men volgens bovenstaand schema zou verwachten.

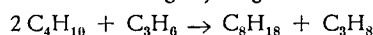
b. *Waterstofoverdracht.* Bij de alkylering vindt steeds in meerdere of mindere mate hydrogenering van het uitgangsubstantie, soms na voorafgaande isomerisatie, plaats, terwijl het isoparaffine voor een deel wordt omgezet in een dimeer.



Schmerling heeft het verloop van deze zijreactie aldus geformuleerd:

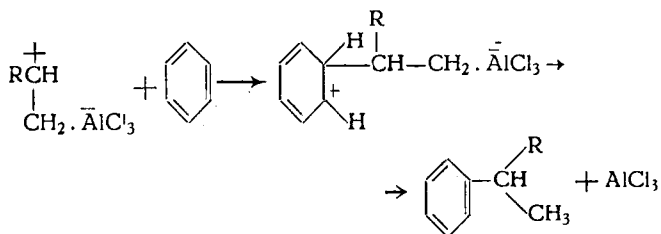
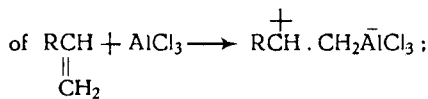
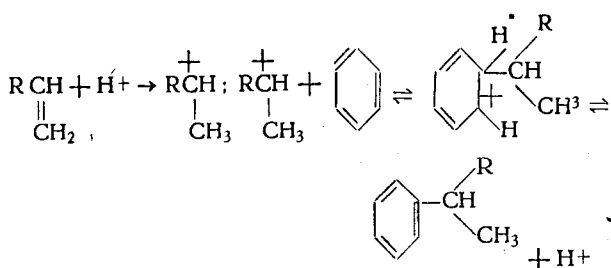


met als bruto reactievergelijking



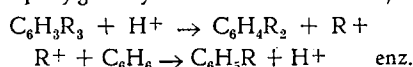
c. *Polymerisatie.* Gelijktijdig met de alkylering vindt altijd in meerdere of mindere mate polymerisatie van het olefine plaats (voor het reactiemechanisme zie onder polymerisatie). Door het kiezen van bepaalde reactiecondities, zoals temperatuur, lage olefine tot isoparaffine verhouding enz., is deze reactie echter in de regel vrij behoorlijk te onderdrukken.

Voor de alkylering van aromaten geldt een dergelijk schema; ook hierbij is het carboniumion de eigenlijke actieve component, die de aromatische kern aangrijpt, waarbij het carboniumion zijn octet weer compleeteert door associatie aan een paar electronen van een dubbele binding van de aromatische kern:



Soms blijkt de structuur van de alkylgroep in het eindproduct anders dan die van het uitgangsolefine, een gevolg van de neiging van de carboniumionen tot isomerisatie.

Ook deze alkylering is een reversible reactie; de afsplitsing van tertiaire alkylgroepen gaat het gemakkelijkst, die van primaire het moeilijkst, een volgorde die men zou verwachten op grond van de verschillen in stabiliteit van de carboniumionen. Een reactie, waarbij beide reacties, dus zowel de alkylering als de kraakreactie optreden is bijv. de alkylering van benzeen door polygealkyleerde benzenen<sup>19)</sup>.

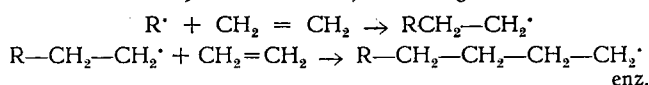


Deze reactie verloopt sneller wanneer R = propyl dan wanneer R = aethyl en deze weer veel sneller dan bij R = methyl, een volgorde die men eveneens zou verwachten op grond van de stabiliteit van overeenkomstige carboniumionen.

### *Polymeriseren.*

Ook de polymerisatie van olefinen kan, afhankelijk van de omstandigheden, zowel verlopen volgens een radicaal als volgens een carboniumion mechanisme.

Het eerste mechanisme is reeds meermalen in dit blad besproken, zodat we hierover kort kunnen zijn. Nadat de eerste radicalen gevormd zijn (bijv. door middel van alkylmetaalverbindingen, peroxyden, of zuiver thermisch) vindt additie plaats aan een onverzadigd molecuul onder vorming van een groter radicaal, dat op dezelfde wijze kan groeien



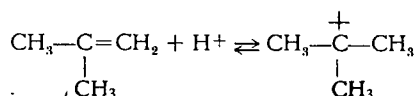
De groei van een keten kan op verschillende wijzen worden afgebroken. Het gevormde radicaal kan uit een ander molecuul een waterstofatoom opnemen of het radicaal kan een waterstofatoom aan een ander molecuul afstaan, waarbij hetzelf in een olefine overgaat. In beide gevallen wordt een nieuw radicaal gevormd, dat aanleiding is tot vorming van een nieuwe

keten. Een andere mogelijkheid is, dat twee radicalen een onderlinge binding vormen of dat één der radicalen aan het andere een waterstofatoom afstaat, waarbij in het eerste radicaal een olefinische binding wordt gevormd (disproportionnering).

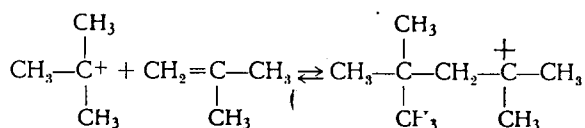
Naast deze polymerisatie via radicalen is ook de polymerisatie in tegenwoordigheid van zure katalysatoren van groot belang. In tegenstelling met de radicaalreactie, waarbij van de gasvormige olefinen het aetheen het gemakkelijkst polymeriseert, is het isobuteen, dat met zure katalysatoren de snelste reactie geeft, terwijl het propaan moeilijk en het aetheen vrijwel geen polymerisatie geeft. Van technisch belang waren vroeger het „cold acid” en „hot acid” procédé. Bij het eerste proces werd isobuteen met zwavelzuur als katalysator bij ong. 20—30° C omgezet in een mengsel van de beide 2,4,4 trimethylpentenen; bij het „hot acid” proces werd een mengsel van isobuteen en n-butenen bij 80—90° onder toepassing van dezelfde katalysator omgezet in een meer samengesteld reactiemengsel. Tegenwoordig gebruikt men echter als katalysator voor de polymerisatie fosforzuur aangebracht op silicagel als drager.

Ook de polymerisatie onder invloed van zure katalysatoren (in aanmerking komen bijv. het reeds genoemde zwavelzuur, fosforzuur, zure kleien) is weer een ketenreactie. De keten wordt in gang gezet door additie van een proton aan een olefine molecuul onder vorming van een carboniumion; dit carboniumion kan nu, op dezelfde wijze als bij de alkylatie, een ander olefine molecuul adderen onder vorming van een nieuw carboniumion met het dubbele aantal koolstofatomen <sup>21</sup>).

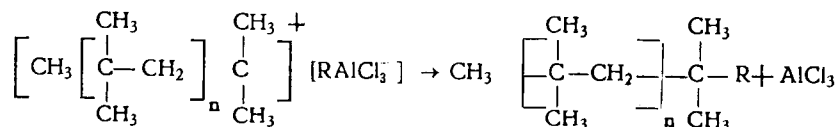
Voor de polymerisatie van isobuteen kunnen we het verloop als volgt voorstellen:



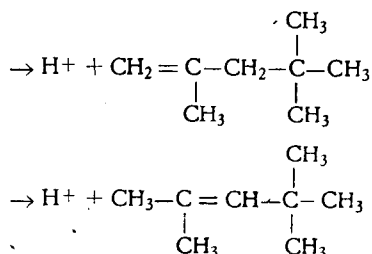
waarbij bij voorkeur het tertiaire ion gevormd zal worden.



Dit carboniumion kan nu de verschillende, reeds be-



sproken omzettingen ondergaan, bijv. afsplitsing van een proton onder vorming van een olefine

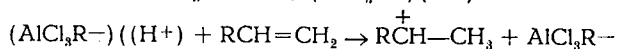
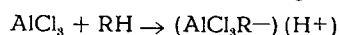


Een andere mogelijkheid is dat verdere polymerisatie optreedt. Deze kan op verschillende wijzen plaats-

vinden; het carboniumion kan direct een olefine molecuul adderen of eerst een proton afsplitsen onder vorming van een olefine, dat een carboniumion addeert. Het afgesplitste proton kan op zijn beurt weer een nieuwe keten in gang zetten. De diverse in het reactiemengsel aanwezige ionen en olefinen kunnen onderling verder reageren waardoor een zeer gecompliceerd reactiemengsel kan ontstaan.

Tracht men de polymerisatie te bewerkstelligen met katalysatoren van Friedel-Crafts, dan blijkt deze reactie dikwijls niet te verlopen; in deze gevallen is de toevoeging van een derde stof, de z.g. co-katalysator, vereist. Zo lukt het alleen gasvormig isobuteen te polymeriseren met gasvormig BF<sub>3</sub> indien een hydroxylverbinding zoals water, butylalcohol of azijnzuur aanwezig is <sup>22</sup>). Evenzo vindt polymerisatie van isobuteen met TiCl<sub>4</sub> in een oplossing in hexaan bij —80° C slechts plaats bij aanwezigheid van een geringe hoeveelheid water <sup>23</sup>). Daarentegen zijn er andere polymerisaties, waarbij dergelijke co-katalysatoren niet nodig schijnen te zijn. Oorspronkelijk bracht men dit verschil in verband met een verschil in reactiemechanisme; terwijl bij de reacties, die zonder co-katalysator verlopen het actieve complex een additieverbinding tussen katalysator en olefine zou zijn, bijv. RCH·CH<sub>2</sub>AlCl<sub>3</sub>, zou men in die geval-

len, waarbij de aanwezigheid van een co-katalysator vereist is, te maken hebben met een protonenovergang tussen een complexe verbinding tussen katalysator en co-katalysator en het monomeer. Tegenwoordig echter helt men meer over naar de mening, dat we ook in het eerste geval met een protonenovergang te maken hebben, waarbij als protonendonor een complex tussen katalysator en oplosmiddel of katalysator en monomeer fungeert <sup>24</sup>). Wij moeten ons dus de initiëring van de reactieketens als volgt voorstellen:



waarin RH de co-katalysator is. Bij sommige polymerisaties blijkt dat de co-katalysator in het polymere molecuul wordt ingebouwd; hij wordt dus tijdens de reactie verbruikt. Waarschijnlijk vindt dit plaats aan het einde van de reactieketens:

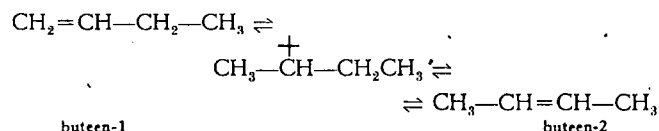
#### Isomeriseren.

Wij zullen ons alleen bezig houden met twee types van isomerisatie, namelijk de verschuiving van een dubbele binding in olefinen onder behoud van dezelfde ruimtelijke rangschikking van de koolstofatomen, de z.g. dubbele bindingsisomerisatie, en verandering in het koolstofskelet, de z.g. skeletisomerisatie.

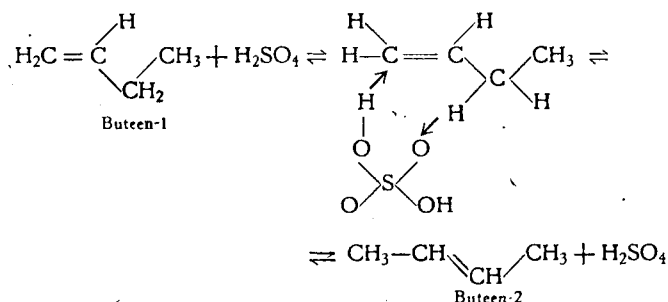
#### 1° dubbele bindingsisomerisatie:

Het reactieschema voor de dubbele bindingsisomerisatie onder invloed van zuren danken wij aan Whitmore <sup>9</sup>). Door overgang van een proton van het

zuur op het olefine wordt dit molecuul eerst omgezet in een carboniumion, waarna op een ander punt in het molecuul een proton afgegeven wordt waarbij weer een olefinische binding wordt gevormd, die zich echter op een andere plaats in het molecuul bevindt, bijv.



*Turkevich* en *Smith* <sup>25)</sup> hebben dit soort reacties nader onderzocht en kwamen tot een ander beeld van de reactie. Eén van de gebonden waterstofatomen van het zwavelzuur molecuul nadert het koolstofatoom-1 van de dubbele binding van buteen-1, terwijl een zuurstofatoom, dat geen waterstof draagt, een waterstofatoom van het koolstofatoom-3 nadert. Er vindt nu een elektronenverschuiving plaats, waarbij het waterstofatoom van het koolstofatoom-3 aan het zuurstofatoom wordt gebonden en het waterstofatoom van het zwavelzuur gelijktijdig aan het koolstofatoom-1 wordt afgegeven.



Volgens dit beeld zijn het dus de gebonden waterstofatomen en niet de waterstofionen, die de reactie veroorzaken, waarvoor zij als bewijs aanvoerden de vermindering in activiteit van het fosforzuur bij verdunning, dus wanneer een groter gedeelte van de waterstofatomen in de ionogene toestand overgaat. Dat iedere isomerisatie gepaard gaat met een overgang van twee waterstofatomen tussen katalysator en olefine toonden zij aan door als katalysator fosforzuur te gebruiken, waarin één der waterstofatomen vervangen was door het radioactieve waterstofisotoop tritium. De isomerisering en de uitwisselingsreactie vertoonden een verschil in activeringsenergie, dat gelijk was aan het verschil in nulpuntsenergie tussen het covalent gebonden gewone waterstofatoom en tritium, tevens een aanwijzing dat het niet waterstof-

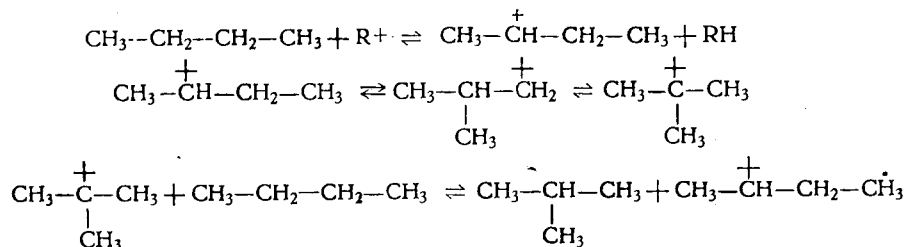
ionen zijn, die de reactie bewerkstelligen, maar de gebonden H-atomen. Het beeld verklaart ook waarom zuren als HCl, CH<sub>3</sub>COOH en CCl<sub>3</sub>COOH niet katalytisch actief zijn en zuren als H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en HClO<sub>4</sub> wel. Immers moet de katalysator niet alleen een afsplitsbaar waterstofatoom bevatten maar tevens een plaats, die een waterstofatoom kan binden, terwijl beide plaatsen zich nog op een bepaalde afstand van elkaar moeten bevinden, overeenkomende met de afstand tussen de koolstofatomen 1 en 3. De verklaring van het feit, dat aethen geen waterstofuitwisseling met fosforzuur vertoont en propen wel, is tevens duidelijk.

Hoewel de experimenten, die *Turkevich* en *Smith* hebben uitgevoerd voor het bewijs van hun theorie, wel sterk pleiten voor het door hen opgestelde mechanisme, moet een definitieve beslissing welk van beide reactieschema's het juiste is, uitgesteld worden tot men over meer experimenteel materiaal beschikt.

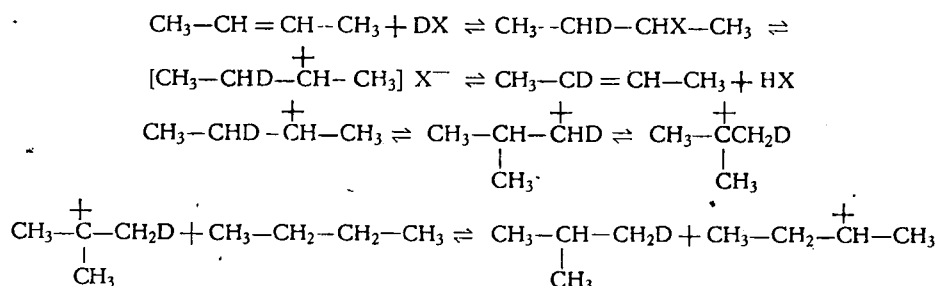
## 2°. skeletisomerisatie:

Zoals wij reeds zagen onderscheiden carboniumionen en radicalen zich vooral hierin dat de eerstgenoemde zeer gemakkelijk overgaan in carboniumionen met een ander koolstofskelet, welke eigenschap laatstgenoemde niet, of slechts in zeer geringe mate bezitten. Het is dan ook niet te verwonderen dat de tot dusver bekende skeletisomerisatie-reacties alle een carboniumionmechanisme volgen.

Voegt men bij zuiver butaan of iso-butaan bij 25° C AlCl<sub>3</sub>, dan treedt geen isomerisering op, ook niet indien men het aluminiumchloride vervangt door de combinatie AlCl<sub>3</sub>—HCl, waarvan bekend is, dat deze sterkere katalytische eigenschappen bezit dan het AlCl<sub>3</sub> alleen <sup>27)</sup>. In het laatste geval treedt evenmin waterstofuitwisseling op tussen het HCl en butaan, zoals bleek uit proeven, waarbij men DCl in plaats van HCl als promotor toepaste. Zodra men echter zorgt voor de aanwezigheid van spoortjes van een verbinding, die onder de proefomstandigheden gemakkelijk carboniumionen vormt zoals alkylhalogeniden, of althans bij de katalysatorcombinatie AlCl<sub>3</sub>—HCl, olefine, dan treden zowel een sterke isomerisering als een aanzienlijke waterstofuitwisseling op. Deze gegevens waren voor *Bloch*, *Pines* en *Schmerling* <sup>26)</sup> aanleiding ook de isomerisatie als een ketenreactie op'te vatten. Zich baserend op *Whitmore* kwamen zij tot het volgende reactieschema:

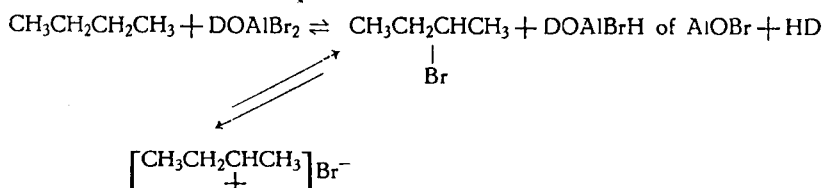


Het verloop van de uitwisseling van deuterium werd als volgt voorgesteld:



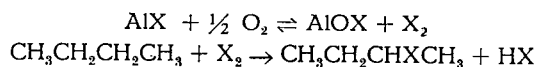
Het gelukt wel isomerisatie van butaan met  $\text{AlCl}_3$ - $\text{HCl}$  te bewerkstelligen indien men werkt bij hogere temperaturen, bijv.  $150^\circ \text{C}$ . Onder deze omstandigheden begint de katalysator echter actief te worden voor de kraakreactie, waarbij olefinen gevormd wor-

dibromide, verkregen uit  $\text{AlBr}_3$  en deuteriumoxyde en de isomerisatie vergeleken met de uitwisseling van deuterium<sup>30</sup>). Het bleek dat de halogeen atomen het actieve deel van het molecuul vormden hetgeen in het hier volgende schema tot uiting is gebracht.

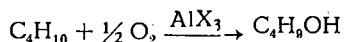


den, die weer als kettingstarters voor de isomerisatie fungeren.

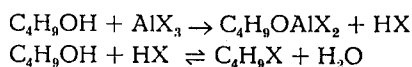
In plaats van het halogeenwaterstof kunnen ook kleine hoeveelheden zuurstof als promotor worden gebruikt<sup>28</sup>). De werking van deze zuurstof is echter nog niet volkomen duidelijk. Het is mogelijk dat het aluminiumhalogenide met de zuurstof reageert onder vorming van het oxyhalogenide van aluminium en halogeen, waarna het halogeen verder reageert met de koolwaterstof onder vorming van alkylhalogenide en halogeenwaterstof:



Het gevormde alkylhalogenide treedt op als starter van de isomerisatieketens. Een andere mogelijkheid is deze, dat de alkanen geoxydeerd worden door de zuurstof; dat het aluminium halogenide op dergelijke oxydatiereacties een katalytische invloed uitoefent, is bekend:

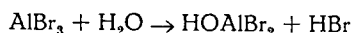


Het gevormde butanol zet zich nu met  $\text{AlX}_3$  als volgt om in alkylhalogenide:



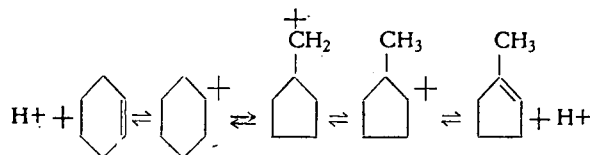
dat weer als ketenstarter dienst kan doen.

Het product, verkregen door ontleding van  $\text{AlX}_3$  met een geringe hoeveelheid water en uitdrijven van halogeenwaterstof door verhitting, bleek een zeer actieve isomeriseringskatalysator te zijn, die zelfs actief was zonder de aanwezigheid van halogeenwaterstof of olefinen<sup>29</sup>). *Wackher* en *Pines* veronderstelden dat zich basische halogeenaluminiumverbindingen hadden gevormd, die eveneens katalytische eigenschappen zouden bezitten, bijv.



Teneinde na te gaan welk deel van het hydroxyaluminium dibromide molecuul het actieve was, werd de reactie uitgevoerd met deuterio-oxy aluminium

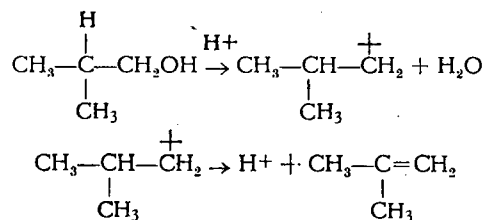
De skelet isomerisatie van ringvormige verbindingen verloopt in principe op analoge wijze: als voorbeeld geven we hier het schema van de isomerisatie van cyclohexeen in methylcyclopenteen



#### Dehydratiseren:

De omzetting van alcoholen in olefinen onder waterafsplitting is een van de oudste katalytische reacties die wij kennen. Tevens is het een van de meest onderzochte katalytische reacties omdat hierbij het probleem van de specificiteit van een katalysator bijzonder duidelijk naar voren komt. Naast de dehydratisering verloopt namelijk veelal een dehydrogenering van de alcoholen tot sterker geoxydeerde producten en de mate waarin deze beide reacties naast elkaar verlopen is voor verschillende katalysatoren verschillend. Als katalysatoren zijn een groot aantal verbindingen bruikbaar, zoals aluminiumoxyde, zinkoxyde, kaolien, thoriumoxyde, aluminiumfosfaat; de reactie verloopt vlot bij temperaturen van  $300-400^\circ \text{C}$ .

Voor de dehydratisering kan men het volgende carboniumionmechanisme opstellen<sup>9</sup>):

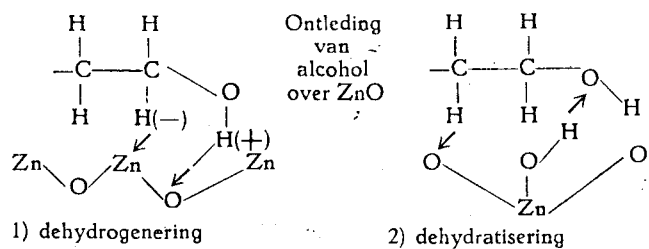


Het carboniumion dat als tussenproduct wordt gevormd vertoont weer de gebruikelijke omzettingen, bijv. isomerisatie, zodat het eindproduct, dat verkregen wordt veelal uit een mengsel van de verschillende isomere olefinen bestaat.



In Göttingen hebben *Eucken* en medewerkers, waaronder vooral *Wicke* genoemd moet worden, deze reacties nader bestudeerd. De dehydratisering en de dehydrogenering brengen zij in verband met verschillende kristalvlakken<sup>32) 33)</sup>.

Beschouwt men bijv. het kristalmodel van een stof als zinkoxyde (wurtzietrooster) dan blijkt dat er zowel kristalvlakken zijn waar zich de zinkionen als vlakken waar zich de zuurstofionen aan de buitenkant bevinden. In verband met de grote affiniteit van metaalionen voor waterstof werden de eerstgenoemde vlakken verantwoordelijk gesteld voor de dehydrogenerende werking, waarbij de afsplitsing van de waterstofatomen zou plaats vinden als in de figuur getekend, gevolgd door een wegdiffunderen van de waterstof over het oppervlak naar andere kristalvlakken.



De dehydratisering zou daarentegen verlopen aan de vlakken die geheel bezet zijn met zuurstofionen. De wijze waarop zij zich deze voorstellen is eveneens getekend in de figuur. Voor het verloop van de reactie is dus nodig dat het oppervlak gedeeltelijk gehydrateerd is (aanwezigheid van OH groepen). Daar beide soorten centra in gelijke aantallen aanwezig zijn, zou men verwachten dat de helft van de alcoholmoleculen gedehydrogeneerd en de andere helft gedehydratiseerd zou worden. Dit is echter niet zo omdat de snelheid van de reacties mede bepaald wordt door de snelheid waarmee de reactieproducten het oppervlak verlaten en deze is voor beide reacties verschillend. Bij zinkoxyde, waarbij in hoofdzaak dehydrogenering plaats vindt, zouden de watermoleculen uit de dehydratiseringscentra moeilijker gedesorbeerd worden dan de aldehyden of ketonen uit de dehydrogeneringscentra.

Bij het  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is het voorkomen van OH-groepen aan het oppervlak nauw verbonden met de kristallografische structuur. Het  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  heeft nl. een spinelstructuur en kan uit het rooster van spinel zelf,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , ontstaan gedacht worden door  $\frac{2}{3}$  van de magnesiumionen door aluminiumionen te vervangen en de overige plaatsen van de magnesiumionen onbezet te laten. Op de plaatsen aan het oppervlak boven deze onbezette plaatsen worden door de grote affiniteit voor positieve deeltjes protonen gebonden, zodat zich daar OH-groepen aan het oppervlak bevinden.

Terwijl dus *Eucken* en *Wicke* de dehydratatie als een protonenovergang beschouwen, is *Cremer*<sup>37)</sup> van mening dat het een elektronenovergang is, die de snelheid van het proces beheerst. Bepaalt men de reactiesnelheid  $k$  in afhankelijkheid van de temperatuur, dan kan men door toepassing van de vergelijking

$$k = A e^{-q/RT}$$

de van de temperatuur onafhankelijke constante  $A$  en de activeringsenergie  $q$  bepalen. Het blijkt nu, dat

voor verschillende katalysatoren tussen  $A$  en  $q$  een verband bestaat, en wel dat  $A$  groter is naarmate  $q$  groter is. De invloed van een grotere activeringsenergie  $q$ , dit wil zeggen een langzamere reactie, wordt dus meer of minder gecompenseerd door een grotere  $A$ .

*Cremer* trachtte dit nu te verklaren door een elektronenovergang als snelheidsbepalend proces aan te nemen. Stel dat het electron (of de electronen) twee posities  $A$  en  $B$  kunnen innemen, die gescheiden zijn door een potentiaalberg van hoogte  $U$ . Naast de mogelijkheid, die de klassieke mechanica biedt om van  $A$  naar  $B$  te komen over de berg heen, waarbij het electron tenminste de energie  $U$  moet bezitten, heeft het zoals de quantum-theorie leert, bovendien nog een eindige kans om door de berg heen te dringen, waarbij het dus minder energie hoeft te hebben dan  $U$  (tunneleffect). Deze kans neemt echter sterk af naarmate het electron op een lager niveau door de berg heen wil. Naarmate het electron dus lager door de berg heen moet (lagere activeringsenergie), zou de kans op deze elektronenovergang kleiner worden. *Cremer* vermoedt nu, dat de verschillende katalysatoren zich onderscheiden door een verschillende hoogte, waarop de electronen door de berg heen dringen; vereist een katalysator een hogere activeringsenergie (waardoor minder electronen voor de overgang in aanmerking komen) dan is voor een electron, dat een dergelijke energie bezit, de kans op de overgang groter.

Het zwakke punt in deze hele beschouwingwijze is, dat *Cremer* niet in staat is een bepaalde elektronenovergang aan te wijzen als bepalend voor de snelheid; dit is wel de voornaamste oorzaak waarom de theorie zo vaag blijft.

Zoals boven bleek, zijn wij door het aannemen van carboniumionen als tussenproducten bij verschillende reacties op het gebied van de heterogene katalyse, veelal in staat om de vorming van de talrijke eindproducten op bevredigende wijze te verklaren. Als zodanig is deze theorie zeer vruchtdragend geweest. Zo gauw men echter tracht iets te weten te komen over de carboniumionen zelf, stuit men al gauw op moeilijkheden. Wij zagen reeds, hoe de onderzoeken van *Beeck* leidden tot een voorstelling van het carboniumion, die geheel anders was dan de gebruikelijke. Nadere onderzoeken zullen nog moeten worden uitgevoerd, voordat in de structuur van de carboniumionen enige klaarheid komt.

Maar ook wat de katalysator zelf betreft, is het laatste woord nog niet gesproken. De kwestie of voor het verloop van een reactie de katalysator alleen maar electrophiele eigenschappen moet bezitten (Lewis zuur) of dat de aanwezigheid van protonen vereist is (Brönsted zuur) is nog verre van opgehelderd. Bovendien is het waarschijnlijk dat de verschillende reacties zich in dit opzicht anders gedragen, of zelfs dat dit nog afhankelijk is van de om te zetten uitgangsubstantie. Zo zou men zich kunnen denken dat voor de omzetting van paraffinen in carboniumionen afsplitsing van een hydride ion nodig is en dat dit alleen plaats vindt indien een proton aanwezig is om het hydride ion om te zetten in een waterstofmolecuul. Zoals wij echter reeds zagen, kan men zich daarentegen de omzetting van olefinen in carboniumionen ook voorstellen met electrophiele katalysatoren, die geen protonen dragen.

Tot dusver zijn het in hoofdzaak de zure eigenschappen van de katalysatoren geweest, die de aandacht hebben getrokken. Echter ook hierin zien we de laatste jaren een kentering optreden; in de voorstelling van de dehydratisering van alcoholen, zoals door *Eucken* en *Wicke* ontwikkeld werd, en ook min of meer het beeld, dat *Turkevich* en *Smith* voor de dubbele bindingsisomerisatie geven, spelen naast de zure centra ook de gelijktijdig aanwezige basische een belangrijke rol. Met deze theorieën heeft dus tevens

de base-katalyse haar intrede gedaan in de heterogene katalyse.

Het is mij een behoefte Dr. G. C. A. *Schuit* en Prof. Dr. L. J. *Oosterhoff* te danken voor de belangrijke discussies die ik met hen over dit onderwerp gevoerd heb.

Tenslotte dank ik de directie van het Koninklijke/Shell Laboratorium voor toestemming tot publicatie van dit overzicht.

Amsterdam, Augustus 1950.

- 13) *Kossiakoff, A.* en *Rice, F. O.*, J. Am. Chem. Soc. 65, 590 (1943).  
 14) *Greensfelder, B. S.*, *Voge, H. H.* en *Good, G. M.*, Ind. Eng. Chem. 41, 2573 (1949).  
 15) *Voge, H. H.*, *Good, G. M.* en *Greensfelder, B. S.*, Ind. Eng. Chem. 38, 1033 (1946).  
 16) *May, D. R.*, *Saunders, K. W.*, *Kropa, E. L.* en *Dixon, J. K.*, Voordracht, gehouden op de bijeenkomst van de Faraday Society over Heterogeneous Catalysis, 12—14 April 1950, te Liverpool.  
 17) *Schmerling, L.*, J. Am. Chem. Soc. 66, 1422 (1944); 67, 1438, 1778 (1945); 68, 275 (1946); *Bartlett, P. D.*, *Condon, F. E.* en *Schneider, A.*, J. Am. Chem. Soc. 66, 1531 (1944); vgl. eveneens *Ipatieff, V. N.* en *Schmerling, L.*, „Alkylation of Isoparaffins” in „Advances in Catalysis”, Vol. 1, blz. 27 (1948), uitgegeven door *Frankenburg, W. G.*, *Komarewsky, V. I.* en *Rideal, E. K.*  
 18) *Thomas, Ch. L.*, *Hickey, J.* en *Stecker, G.*, Ind. Eng. Chem. 42, 866 (1950).  
 19) *Kutz, W. M.* en *Corson, B. B.*, Ind. Eng. Chem. 38, 761 (1946).  
 20) *Kazanskii, B. A.* en *Rozengart, M. I.*, Zhurnal Obshchei Khimii (J. General Chem.) 13, 304 (1943); vertaling van deze publicatie in Natl. Petroleum News 36, R-643 (1944).  
 21) *Whitmore, F. C.*, Ind. Eng. Chem. 26, 94 (1934); vgl. eveneens *Schmerling, L.* en *Ipatieff, V. N.*, The Mechanism of the Polymerization of Alkenes in „Advances in Catalysis”, Vol. II, blz. 21 (1950), uitgegeven door *Frankenburg, W. G.*, *Komarewsky, V. I.* en *Rideal, E. K.*  
 22) *Evans, A. G.* en *Polanyi, M.*, J. Chem. Soc. 1947, 252.  
 23) *Plesch, P. H.*, *Polanyi, M.* en *Skinner, H. A.*, J. Chem. Soc. 1947, 257.  
 24) *Pepper, D. C.*, Nature 164, 655 (1949).  
 25) *Turkevich, J.* en *Smith, R. K.*, J. Chem. Phys. 16, 466 (1948).  
 26) *Bloch, H. S.*, *Pines, H.* en *Schmerling, L.*, J. Am. Chem. Soc. 68, 153 (1946); vgl. tevens *Pines, H.*, Isomerization of Alkanes, in Advances in Catalysis, Vol. I, blz. 201 (1948), uitgegeven door *Frankenburg, W. G.*, *Komarewsky, V. I.* en *Rideal, E. K.*  
 27) *Pines, H.* en *Wackher, R. C.*, J. Am. Chem. Soc. 68, 595 (1946).  
 28) *Pines, H.* en *Wackher, R. C.*, J. Am. Chem. Soc. 68, 599 (1946).  
 29) *Wackher, R. C.* en *Pines, H.*, J. Am. Chem. Soc. 68, 1642 (1946).  
 30) *Pines, H.* en *Wackher, R. C.*, J. Am. Chem. Soc. 68, 2518 (1946).  
 31) *Whitmore, F. C.* en *Mosher, W. A.*, J. Am. Chem. Soc. 68, 281 (1946).  
 32) *Eucken, A.*, Naturwiss. 36, 48 (1949).  
 33) *Wicke, E.*, Z. Elektrochem. 53, 279 (1949).  
 34) *Beeck, O.*, *Otvos, J. W.*, *Stevenson, D. P.* en *Wagner, C. D.*, J. Chem. Phys. 16, 255 (1948).  
 35) *Price, C. C.* en *Meister, M.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 1595 (1939).  
 36) *Whitmore, F. C.* en *Stahly, E. E.*, J. Am. Chem. Soc. 55, 4153 (1933).  
 37) *Cremer, E.*, Z. Elektrochem. 53, 269 (1949).

## De Massaspectrometer als hulpmiddel in chemie en industrie

door M. E. Reinders

539.155.222.08 : 66

In een massaspectrometer wordt een ionenbundel gevormd door het te onderzoeken gas te ioniseren door electronenbotsing, waarna de gevormde ionen een snelheid krijgen door ze een electrisch veld te laten doorlopen. In een magneetveld worden de ionen naar hun specifieke massa gescheiden. De zo gevormde ionenbundels van verschillende specifieke massa kan men achtereenvolgens op een collector laten vallen door het magneetveld of het electrische veld te variëren. Deze ionenstromen kunnen dan electronisch worden gemeten.

Als toepassingen van de massaspectrometer worden besproken:

Algemene gasanalyse, de analyse van organische gassen en dampen, continue controle van niet te snel verlopende chemische reacties, bepaling van ionisatie- en dissociatie-energieën, bepaling van de isotopenverhouding der stabiele isotopen, het zoeken van zeer kleine lekken in vacuumapparaten.

De massaspectrometer<sup>1) 2)</sup> is een deels electro-nisch, deels vacuumtechnisch instrument, dat zich mag verheugen in een steeds stijgende belangstelling, dank zij de vele toepassingsmogelijkheden op chemisch, fysisch en technisch gebied<sup>3) 4)</sup>. De laatste oorlog heeft een enorme stimulans gegeven aan de ontwikkeling van de massaspectrometer, daar er plotseling een instrument nodig was om snel analyses te maken op het gebied van vliegtuigbenzine, explosieven, synthetische rubber, etc.

Het belangrijkste onderdeel van een massaspectrometer is een zeer speciale vacuumbuis, waardoor het te analyseren gas continu stroomt onder lage druk.

De massaspectrometerbuis is schematisch weergegeven in horizontale doorsnede in fig. 1. De essentiële delen in de buis zijn:

- A. De ionenbron.
- B. De opvanginrichting.

Daar, waar de massaspectrometerbuis een hoek van 120° maakt, bevindt zich de afbuigmagneet. Deze is meestal uitwendig aangebracht.

- A. De ionenbron.

Een verticale doorsnede van de ionenbron is weergegeven in fig. 2. Een wolframgloeidraad (1) zendt electronen uit, die zich zullen bewegen in de richting van de ionisatiekamer (2), die op een positieve spanning van ongeveer 70 volt t.o.v. de gloeidraad staat. Dank zij het feit, dat het magneetveld van de hulpmagneet (3), die buiten de massaspectrometerbuis (4) is aangebracht, een bundelende werking uitoefent op

de uitgezonden electronen, zal een deel van de electronen door de nauwe spleet (5) (bijv.  $\frac{1}{2} \times 3$  mm) de ionisatiekamer binnenkomen. Ze doorlopen deze kamer met een eenparige snelheid, daar deze ruimte elektrisch vrijwel veldvrij is. De electronen blijven

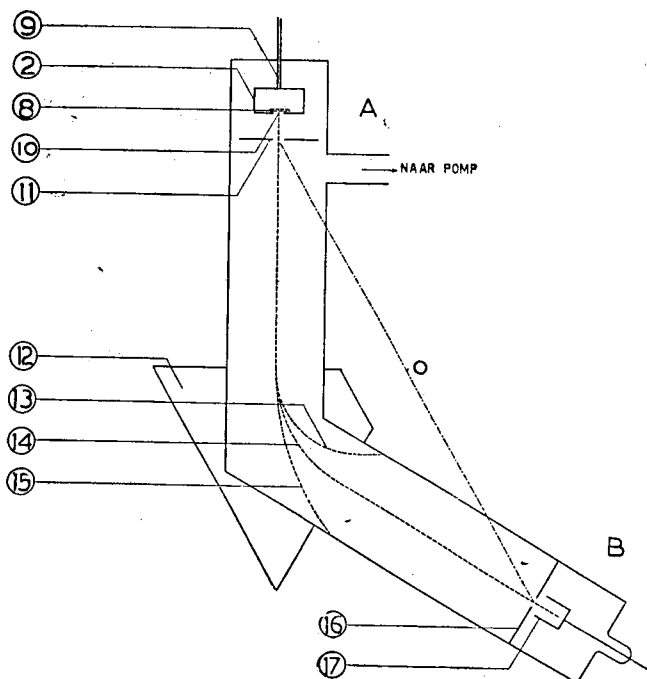


Fig. 1. Massaspectrometerbuis met ionenbanen van verschillende specifieke massa.

ook hier goed gebundeld door de werking van het hulpmagneetveld. Ze verlaten de ionisatiekamer door een dergelijke nauwe spleet (6), waarna ze worden ingevangen in een kooi van Faraday (7), die een spanning van ongeveer 50 volt heeft t.o.v. de ionisatiekamer.

Op deze wijze is dus een smal lint van electronen (8) ontstaan, die dezelfde energie hebben en de ionisatiekamer doorlopen.

De gastoevoer van het te analyseren gas door de buis (9) wordt nu zodanig geregeld, dat in de ionisatiekamer een druk heerst van  $10^{-4}$  mm Hg, terwijl de druk in de massaspectrometerbuis  $10^{-6}$  mm Hg of lager is. Er bestaat nu een zekere waarschijnlijkheid, dat een electron botst met een gasmolecuul, wat tot gevolg kan hebben, dat het molecuul een positief ion wordt of in brokstukken wordt geslagen, terwijl een of meer van deze brokstukken een positieve lading krijgen.

Verder bevat de ionisatiekamer nog een spleet (10), ongeveer  $\frac{1}{3} \times 6$  mm. Om nu in te zien, hoe de ionen de ionisatiekamer verlaten, bekijken we weer fig. 1. Op een afstand van bijv. 5 mm van de ionisatiekamer bevindt zich een electrode (11), waarin eenzelfde spleet is aangebracht. Deze electrode staat op aardpotentiaal, terwijl de ionisatiekamer een spanning heeft van bijv. 1000 volt positief t.o.v. aarde.

Er bevindt zich dus een sterk elektrisch veld tussen (2) en (11). Het is te begrijpen, dat dit sterke elektrische veld doorgrijpt door de spleet (10). Door deze doorgreep worden de gevormde ionen naar buiten gezogen, waarna ze in het sterke elektrische veld komen. Hier worden ze dus versneld. Bij het passeren van de spleet in (11) vervolgen ze hun weg

in de richting van het magnetische veld van de magneet (12). Doordat de spleten zo nauw zijn, wordt een scherpe, smalle ionenbundel verkregen.

De tekening van de ionenbron is zeer schematisch. In werkelijkheid bevinden zich meer electroden in de bron, die echter een secundaire rol spelen.

De massaspectrometerbuis bestaat uit niet magnetisch metaal of uit glas. In het laatste geval is tegen de wand een verend metalen lint aangebracht, dat

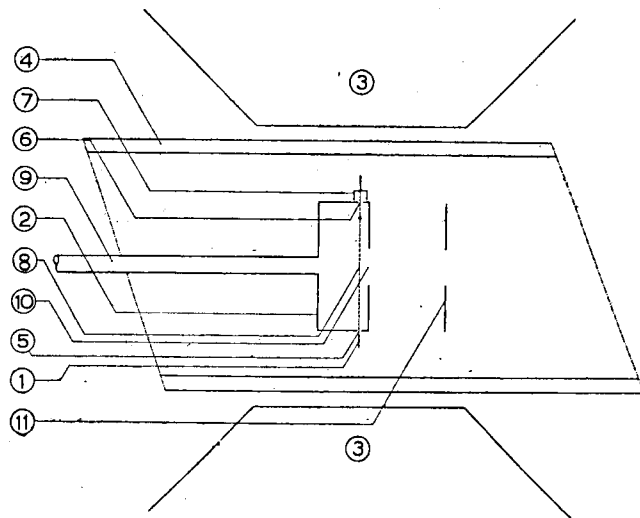


Fig. 2. Ionenbron.

met aarde verbonden is. Dit dient om oplading van de wand door ionen, die tegen de wand botsen, te voorkomen. In dit geval immers zouden de ionenbanen gestoord worden.

#### De magneet.

De ionen komen met eenparige snelheid in het magnetisch veld van de magneet (12). Dit is een permanente- of een electromagneet met een veldsterkte, die bijv. te variëren is van 2000—6000 Gauss. Zoals bekend ondervindt een geladen deeltje, dat een zekere snelheid bezit een kracht loodrecht op zijn bewegingsrichting als zijn baan bij het passeren van een magnetisch veld de krachtlijnen loodrecht snijdt. De ionenbaan wordt dus afgebogen. De kromtestraal van de baan blijkt dan te zijn:

$$R = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2mV}{e}}$$

Hierin is H het magnetische veld, m de massa van het ion, e de lading van het ion en V de spanning, aangelegd tussen de ionisatiekamer (2) en de geaarde electrode (11).

Nemen we nu aan, dat het hier gaat om éénwaardige, positief geladen ionen, dan ziet men uit de formule van de kromtestraal, dat de ionen van verschillende massa banen met verschillende kromtestralen gaan beschrijven en wel naar gelang de massa kleiner is, is de kromtestraal ook kleiner. Zo zou bijv. in fig. 1 de ionenbundel (13) een bundel waterstofionen, (14) een bundel heliumionen en (15) een bundel stikstofionen kunnen zijn. Het magneetveld werkt dus scheidend op een bundel ionen, waarin ionen van verschillende massa voorkomen.

Wanneer we nu de versnellende spanning verhogen, blijkt uit voornoemde formule, dat de kromtestralen van alle ionenbundels groter worden.

### B. De opvanginrichting.

Het collectorgedeelte is sterk vereenvoudigd weergegeven bij B in fig. 1. De electrode (16) is geaard en bevat ook weer een nauwe spleet (bijv.  $\frac{1}{3} \times 6$  mm). Achter deze spleet bevindt zich een kooi van Faraday (17), die een uiterst goed geïsoleerde uitvoer heeft door de wand van de massaspectrometerbuis.

Met de versnellende spanning kunnen we de kromtestraal variëren. We kiezen de versnellende spanning nu zodanig, dat de ionen van één bepaalde massa op de collectorspleet (16) vallen. Daarna vallen ze op de collector (17), waar de ionen hun lading afgeven.

Het prettige is, dat, wanneer de ionenbundel, bestaande uit ionen van dezelfde massa, de spleet in (11) als divergerende bundel verlaat, hij door het magneetveld weer tot convergerende bundel wordt gemaakt. Dit is kwalitatief wel in te zien uit fig. 3.

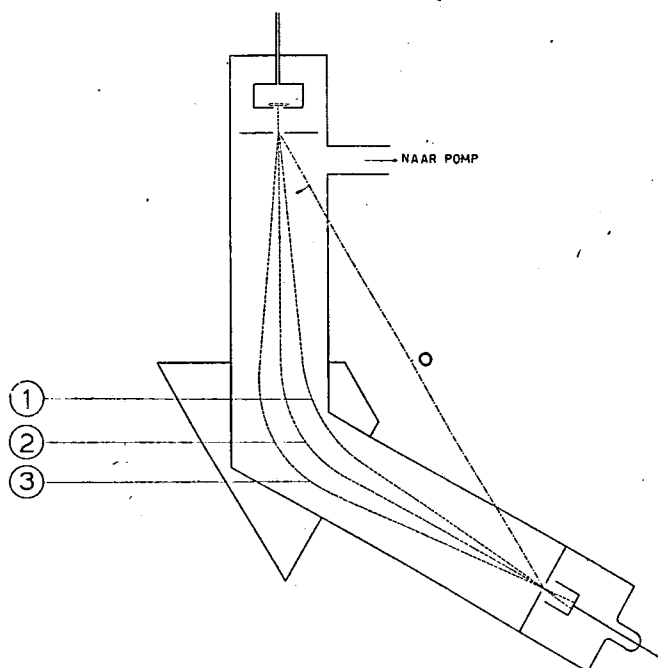


Fig. 3. De convergerende werking van de magneet op een bundel ionen met gelijke specifieke massa.

Stellen (1) en (3) de begrenzingen van de ionenbundel voor, dan ziet men, dat de ionen, die volgens (1) lopen een kortere weg afleggen in het magneetveld dan de ionen, die lopen volgens (3). Deze ionen zullen dus minder worden afgebogen dan die, waarvan de ionenbaan door (3) wordt gegeven. Zorgt men er nu voor, dat de middens van de spleten in (11) en (16) op een rechte lijn liggen met krommingsmiddelpunt 0 van de centrale baan (2), dan ligt het brandpunt van de convergerende bundel juist in het midden van de spleet van (16), zodat een scherpe ionenoptische afbeelding wordt verkregen.

### De versterker.

De grootte van de ionenstromen varieert van  $10^{-10}$  tot  $10^{-15}$  Amp. Om deze stromen te kunnen meten, moeten ze met elektronische hulpmiddelen worden versterkt, zodat ze op een galvanometer zijn af te lezen. Ook kan men met behulp van een automatisch registratie-apparaat de ionenstromen opschrijven als functie van de aangelegde spanning. Uit een dergelijk

massaspectrogram kan men de kwantitatieve samenstelling van het te onderzoeken gas aflezen.

### Het regelbare lek.

Het gas, waarvan een analyse gemaakt zal worden, komt uit het gasinlaatsysteem via een regelbaar lek.

Met behulp van dit regelbare lek kan de druk in de ionisatiekamer worden ingesteld. Het moet zo geconstrueerd zijn, dat het goed instelbaar is en dat er geen fractionnering in optreedt. Immers de samenstelling van het gasmengsel in de ionisatiekamer moet identiek zijn met die van het gasmonster en de samenstelling van het gasmengsel mag niet met de tijd veranderen.

### De toepassingen van de massaspectrometer.

De vele toepassingen van de massaspectrometer zijn in de volgende hoofdgroepen te verdelen:

1. Algemene gasanalyse.
2. Analyse van organische gassen en dampen.
3. Continue controle van niet te snel verlopende chemische reacties.
4. Bepaling van ionisatie- en dissociatie-energieën bij spectroscopisch of thermochemisch moeilijk toegankelijke moleculen en radicalen.
5. Bepaling van de isotopenverhouding der stabiele isotopen.
6. Het zoeken van zeer kleine lekken in vacuum-apparaten.

### 1. Algemene gasanalyse.

Wanneer de hoeveelheid gas, die onderzocht moet worden te klein is om te analyseren langs chemische weg kan men met voordeel gebruik maken van de massaspectrometer, daar het gasverbruik zeer klein is. Met een gasmonster van  $10 \text{ mm}^3$  van normale temperatuur en druk is al een analyse te maken.

In de lampenindustrie wordt de massaspectrometer toegepast om de samenstelling van het edelgas in gloeilampen te onderzoeken.

In verouderingsovens moet de stikstofatmosfeer zoveel mogelijk vrij zijn van zuurstof. Met behulp van een goede massaspectrometer is in stikstof nog 0.001 percent zuurstof aantoonbaar.

De massaspectrometer heeft een belangrijke rol gespeeld als controle-apparaat van de gasstroom in de gasdiffusiefabriek te Oak Ridge, waar uranium werd gesepareerd. Om na te gaan, of er ook gas in de leidingen lekte, en zo het kostbare materiaal verontreinigde, werden op verschillende punten automatisch registrerende massaspectrometers geplaatst.

De voordelen van de massaspectrometer hiervoor zijn:

- 1e. Ze zijn in staat iedere component uit de gasstroom te meten.
- 2e. Een te verwaarlozen gebruik van het kostbare materiaal.
- 3e. Ogenblikkelijk registreren van veranderingen in de samenstelling van de gasstroom.
- 4e. Continue automatische registratie.

In gevallen, waarin het instrument wordt gebruikt om analyses te maken van een gas, dat een grote hoeveelheid  $\text{UF}_6$  bevat, treden moeilijkheden op. Het inleiden van  $\text{UF}_6$  in een massaspectrometer geeft aanleiding tot de vorming van isolerende lagen op die

electroden van de massaspectrometer, die door electronen gebombardeerd worden. Daardoor treden fouten op in de metingen. Om dit te vermijden wordt het gas door een  $UF_6$  val geleid, bestaande uit een vat met kwik, zoals fig. 4 aangeeft.

Het  $UF_6$  reageert met kwikdamp zodanig, dat het niet-vluchtige verbindingen vormt. Zo schrijft de massaspectrometer alleen de verontreiniging op.

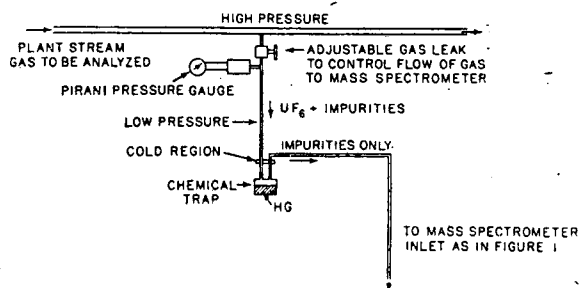


Fig. 4. Gasinlaat van een massaspectrometer voor het controleren van verontreinigingen in  $UF_6$ .

## 2. De analyse van organische gassen en dampen<sup>5) 6)</sup>.

Wanneer een electron in de ionisatiekamer van de massaspectrometer een neutraal molecuul voldoende dicht nadert kan het molecuul energie absorberen van het electron. Dit kan tengevolge hebben, dat een molecuul een electron verliest, of in brokstukken uiteenvalt. Een of meer van deze brokstukken kunnen geïoniseerd worden. Op deze wijze kan het massaspectrum van één koolwaterstof een aantal ionen opleveren met verschillende massa. In de praktijk blijkt nu, dat iedere koolwaterstof een voor hem karakteristiek massaspectrum geeft. In dit massaspectrum treden steeds bij dezelfde massa's pieken op en de relatieve piekhoogte bij die massa's is altijd dezelfde. Zelfs de isomeren van een bepaalde koolwaterstof, die dus dezelfde bruto formule hebben ( $C_nH_{2n+2}$ ), hebben ieder een karakteristiek massaspectrum. Als voorbeeld willen we drie isomeren van  $C_8H_{18}$  bekijken. De relatieve piekhoogten van 2,2,3-trimethylpentaan, 2,2,4-trimethylpentaan en 2,3,4-trimethylpentaan zijn weergegeven in tabel I.

Het optreden van deze karakteristieke spectra is nu als volgt te verklaren. Uit fysisch-chemische proeven is wel gebleken, dat de C—H-binding in koolwaterstoffen veel sterker is dan de C—C-binding.

Deze C—C-binding is minder hecht naarmate hij meer centraal in het molecuul gelegen is en naarmate er aan één van de koolstofatomen meer C-atomen gebonden zijn. Zo is in te zien, dat de pentanen het makkelijkst breken bij de door (X) aangegeven C—C-bindingen. Door (+) wordt de op één na waarschijnlijkste breuk aangegeven. Bij een breuk van het 2,2,3-isomeer en het 2,2,4-isomeer bestaat dus de grootste kans op de vorming van butylradicalen, terwijl bij het 2,3,4 de grootste kans bestaat op de vorming van amyl- en propylradicalen.

Voor een bepaalde koolwaterstof heeft het ontstaan van een bepaald brokstuk een vaste waarschijnlijkheid, terwijl de kans op ionisatie van dat brokstuk ook constant is. Zo is dus wel in te zien, dat iedere koolwaterstof een karakteristiek massaspectrum levert.

Zoals we nu zullen zien, biedt dit de mogelijkheid de hoeveelheid van een koolwaterstof in een mengsel te bepalen.

De massaspectra van elk der componenten in het mengsel moeten daartoe bekend zijn. Verschillende koolwaterstoffen zullen een piek geven bij dezelfde massa. Deze pieken worden dus op elkaar gesuperponeerd. Fig. 5 laat zien hoe het massaspectrum van een mengsel is opgebouwd uit de massaspectra van de componenten. Bij een analyse doet men juist andersom.

De superpositie van de pieken is lineair. Wil men dus uit het massaspectrum van het mengsel de samenstelling vinden, dan moet men n vergelijkingen met n onbekenden oplossen. De coëfficiënten van deze vergelijkingen worden bepaald uit het massaspectrum van de afzonderlijke componenten, de onbekenden zijn de percentages hiervan in het mengsel. Het bekende rechter lid van de vergelijkingen is de grootte van één der n gekozen pieken van het opgenomen massaspectrogram. Bestaat het mengsel uit n componenten, dan moeten dus ten minste n pieken uit het massaspectrogram gebruikt worden. Voor iedere piek wordt dus één vergelijking met n onbekenden opgeschreven. Het oplossen van deze n vergelijkingen met n onbekenden geschiedt met behulp van een speciale rekenmachine. Het opnemen van een massaspectrum vereist 20 minuten en de berekening 30 minuten (voor bijv. 10 componenten).

Uit het bovenstaande blijkt wel duidelijk, dat het absoluut vereist is, dat de samenstelling van het gas

Tabel I.

Relatieve piekhoogten in de massaspectrogrammen voor drie isomeren van  $C_8H_{18}$ .

Massa	$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ + & &   \\ \text{C} + \text{C} \times \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ + \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\ + & &   \\ \text{C} + \text{C} \times \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ + \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} & & \text{C} \\   & &   \\ \text{C} - \text{C} \times \text{C} \times \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \\ \text{C} \end{array}$
	2,2,3-trimethylpentaan	2,2,4-trimethylpentaan	2,3,4-trimethylpentaan
114 ( $C_8H_{18}^+$ )	0,1	0,02	0,3
99 ( $C_7H_{15}^+$ )	3	5	0,1
85 ( $C_6H_{13}^+$ )	3	0,02	0,05
71 ( $C_5H_{11}^+$ )	1	1	40
56 ( $C_4H_9^+$ )	70	80	9
43 ( $C_3H_7^+$ )	15	20	50

(X) Geeft de plaats van de meest waarschijnlijke breuk aan, (+) die van de op één na meest waarschijnlijke breuk.

in de ionisatiekamer dezelfde moet zijn als in het gasmonster en verder, dat de additiviteit van de pieken goed moet zijn. Het optreden van de ene piek mag die van een andere piek dus niet beïnvloeden.

Gezien het feit, dat de massaspectrometer in staat

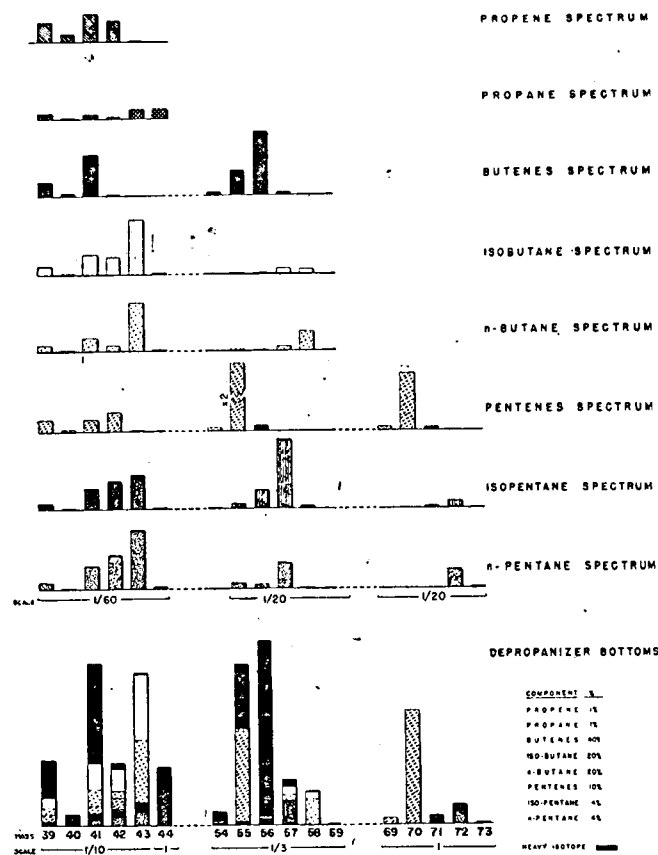


Fig. 5. Het ontstaan van het massaspectrum van een mengsel.

is ingewikkelde koolwaterstofmengsels snel met een nauwkeurigheid van 1% te analyseren is het te begrijpen, dat het een onmisbaar instrument in de petroleumindustrie is geworden.

### 3. Continue contrôle van niet te snel verlopende chemische reacties.

Daar een massaspectrometer in staat is met een gasmonster van 1—10 mm<sup>3</sup> van normale temperatuur en druk een massaspectrogram te geven, is het mogelijk op geregelde tijden zeer kleine proefmonsters uit een reactievat, waarin een reactie verloopt, te halen en zo de samenstelling van de mengsels te bestuderen tijdens het verloop van de reactie, zonder het reactie-evenwicht te verstoren.

Op deze wijze bestudeerden *Leifer en Urey*<sup>7)</sup> de thermische decompositie van dimethylether en acetaldehyde. Hierbij bleek dat formaldehyde een stabiele tussenvorm is bij het thermisch uiteenvallen van dimethylether.

### 4. Bepaling van ionisatie- en dissociatie-energieën bij spectroscopisch of thermochemisch moeilijk toegankelijke moleculen en radicalen.

Het is mogelijk met de massaspectrometer ionisatie- en dissociatie-energieën te meten, hoewel hiervoor veel nauwkeuriger methoden bestaan, zoals de spectroscopische en thermochemische. Een dergelijke meting geschiedt als volgt:

Het gas, waarvan de dissociatie- of ionisatie energie gemeten zal worden, wordt toegelaten tot de ionisatiekamer. Het spanningsverschil tussen gloeidraad en ionisatiekamer wordt nu van 0 af steeds opgevoerd, waardoor dus de electronen, die door de ionisatiekamer lopen, een steeds grotere energie krijgen. Men let nu op, bij welke electronenenergie voor het eerst ionen ontstaan. Dat dergelijke metingen soms tot interessante conclusies leiden, bewijzen wel de metingen van *Mariner en Bleakney*<sup>8)</sup>.

Zij maten op deze wijze de dissociatie-energie van mierenzuur en kozen hun ionenversnellende spanning in de massaspectrometer zodanig, dat ze de massapieak van de HCOO<sup>+</sup> ionen te zien kregen. Het resultaat van hun metingen is weergegeven in fig. 6.

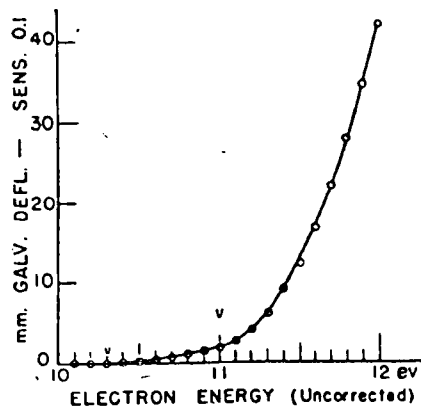
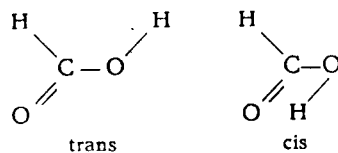


Fig. 6. Bepaling van de verschijningspotentiaal van het HCOO<sup>+</sup>-ion. Er zijn twee knikken in de kromme, nl. bij 10.3 volt en bij 11.0 volt.

Het blijkt dus, dat de electronen, die de moleculen van mierenzuur bombarderen ten minste een energie van 10.3 e.V. moeten bezitten, zullen er HCOO<sup>+</sup> ionen ontstaan. Bij 11.0 volt treedt een tweede knik op. Hier vindt dus een plotselinge toeneming van het aantal HCOO<sup>+</sup> ionen plaats. *Mariner en Bleakney* menen een verklaring hiervoor te vinden in een cis-transisomerie, die op zou treden bij mierenzuur.



Volgens hen is uit deze structuren wel in te zien, dat bij de cisvorm het hydroxylwaterstofatoom moeilijker weggeschoten zal worden dan bij de transvorm. Bij de cisvorm bevindt het hydroxylwaterstofatoom zich dicht bij het O-atoom dan in het geval van de transvorm, zodat de onderlinge wisselwerking daar het sterkste zal zijn.

Om dergelijke metingen goed te kunnen verrichten, zodat men scherp het eerste optreden van de eerste ionen kan zien en eventueel optredende knikken in de kromme scherp kan waarnemen, moet men bepaalde eisen stellen aan de massaspectrometer. Daar meestal slechts één massa gemeten wordt, worden geen bijzondere eisen gesteld aan het oplossend vermogen. Men zal de spleten van de massaspectrometer dus vrij wijd kiezen. Hierdoor wordt de intensiteit van de ionenbundel groter, wat het waarnemen van het eerste optreden van ionen zeer vergemakke-

lijkt. Verder zal het gewenst zijn, dat de energieverbreiding van de electronen zo klein mogelijk is. Het is dus nodig, dat de potentiaalverschillen langs de gloeidraad zo klein mogelijk zijn.

#### 5. Bepaling van de isotopenverhouding der stabiele isotopen.

Ook hiervoor gebruikt men bij voorkeur een speciale massaspectrometer, en wel een met twee collectors, zodat men *gelijktijdig* twee isotopen van eenzelfde element kan meten. Meet men ze na elkaar, dan worden de metingen onnauwkeurig wegens inmiddels optredende veranderingen van de werkgrootheden (gasdruk, electronenenergie, enz.).

De stabiele isotopen vormen als „tracer” een belangrijk hulpmiddel bij chemische en biologische onderzoekingen. Voor waterstof en deuterium is dit reeds in voorgaande artikelen aangetoond. Het voordeel van de stabiele isotopen t.o.v. radio-actieve isotopen is, dat de tijd geen rol speelt. Bovendien is de nauwkeurigheid van massaspectrometrische bepalingen hoger dan die van radio-actieve bepalingen. De gevoeligheid van laatstgenoemden is echter groter.

We willen nog een paar voorbeelden noemen van het gebruik van stabiele isotopen als tracer.

##### a. De toepassing van de „isotopenverdunningsmethode”<sup>9) 10)</sup>.

Als voorbeeld van de isotopenverdunningsmethode zullen we nagaan, hoe men snel kwantitatieve chemische analyses kan maken met behulp van isotopen.<sup>11)</sup>

In de klassieke chemische analyse moet het element of de verbinding, waarvan men de hoeveelheid wil weten, een speciale reactie vertonen, die daarvoor karakteristiek is. Men moet dan meestal drie handelingen verrichten, waarbij men kwantitatief moet werken:

- 1) De gezochte stof moet geconcentreerd en zoveel mogelijk bevrijd worden van de andere componenten van het mengsel. Wil men bijvoorbeeld ijzer bepalen in het mengsel, dan wordt het eerst kwantitatief gescheiden, samen met hoeveelheden Al, Ti enz.
- 2) Het moet omgezet worden in een chemisch zuivere stof, die echter nog niet die samenstelling hoeft te hebben, waarin men de hoeveelheid wil bepalen. Het ijzer bijvoorbeeld wordt kwantitatief geïsoleerd als chemisch zuiver hydroxyde of sulfide.
- 3) Het omzetten in een andere verbinding, waarin men bijv. door weging de hoeveelheid bepaalt. Het ijzer wordt kwantitatief omgezet in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en gewogen.

Een ander voorbeeld is het bepalen van koolstof in organisch materiaal. Hier wordt de koolstof eerst kwantitatief omgezet in CO<sub>2</sub> en gescheiden van andere componenten van het systeem (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> enz.), dan kwantitatief omgezet in carbonaat en tenslotte wordt de hoeveelheid C bepaald door het carbonaat te wegen.

Door nu de elementaire isotopenanalyse toe te passen vervalt de eis van kwantitatief werken. Hierbij heeft men slechts de volgende handelingen te verrichten. De hoeveelheid stof, waarin men een bepaalde component kwantitatief wil analyseren, moet gewogen worden en het volume van de toegevoegde

isotoop moet gemeten worden. De isotopenverhouding van een gasmonster moet na de reactie bepaald worden met een massaspectrometer.

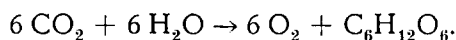
Dit procédé is uitgewerkt door Grosse, Hindin en Kirshenbaum<sup>11)</sup> voor de bepaling van de voornaamste elementen in de organische chemie: zuurstof, koolstof, stikstof en waterstof. Het gaat als volgt: De afgewogen hoeveelheid van het te onderzoeken materiaal, waarin men een bepaald element kwantitatief wil bepalen, wordt samengevoegd met hetzelfde element, dat echter een overmaat van zijn zware isotoop bevat. Wil men dus de zuurstof in de te onderzoeken stof bepalen, dan voegt men zuurstof toe met een overmaat aan O<sup>18</sup>. Dit mengsel wordt gedurende enige tijd op 600—800° C gebracht, bij voorkeur in aanwezigheid van een katalysator. Er ontstaat dan een evenwicht tussen de zuurstof in het te onderzoeken materiaal en de toegevoegde zuurstof. Is het evenwicht tot stand gekomen, dan wordt het mengsel snel afgekoeld, waardoor het evenwicht wordt vastgevroren. Daarna wordt de zuurstof van de andere verbrandingsproducten gescheiden, hetgeen niet kwantitatief hoeft te geschieden. De isotopenverhouding wordt gemeten met een massaspectrometer.

Een bekende gewichtshoeveelheid a van het te onderzoeken materiaal, dat x gewichtsprocenten van het te analyseren materiaal bevat, komt in evenwicht met een bekende gewichtshoeveelheid b van het element, dat m % overmaat van de zware isotoop bevat. Is nu n % de overmaat van de isotopenconcentratie na instelling van het evenwicht, dan kan men inzien, dat:

$$x = \frac{b(m-n)}{a n} \cdot 100.$$

##### b. Biochemische toepassingen.

We willen nog een voorbeeld laten zien met O<sup>18</sup> als tracer. Bij de fotosynthese, die zich door middel van chlorophyl in de planten afspeelt wordt zuurstof ontwikkeld, zoals blijkt uit de reactie



Rubin en Randall<sup>12)</sup> vroegen zich nu af of de ontwikkelde zuurstof afkomstig was van het kooldioxyde of van het water.

Om dit te weten te komen brachten ze een eencellige plant, de chlorella in water, dat een overmaat O<sup>18</sup> bevatte. Daarna werd NaHCO<sub>3</sub> toegevoegd als CO<sub>2</sub>-bron. Bij belichting kwam zuurstof vrij, waarvan het gehalte aan O<sup>18</sup> gelijk was aan dat van het water. Geregeld nam men CO<sub>2</sub>-monsters om te zien of zuurstofuitwisseling plaats vond met water. Dit bleek het geval te zijn, maar zelfs bij het einde van de proef was de concentratie van O<sup>18</sup> in de CO<sub>2</sub> nog steeds minder dan die in het water. Omgekeerd bleek dat, wanneer men de overmaat O<sup>18</sup> aanbrengt in het HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ion en normaal water gebruikt, er in het vrijkomende zuurstofgas zeer weinig O<sup>18</sup> voorkomt. Hieruit kon dus worden geconcludeerd, dat de zuurstof van het water afkomstig is.

##### 7. Het zoeken van zeer kleine lekken in vacuumapparaten.

Bij het lekken zoeken verbindt men via een leiding het te onderzoeken geëvacueerde vacuumapparaat



met de ionenbron van de massaspectrometer. Als het vacuumapparaat omringd wordt met een atmosfeer tracergas of als de plaats van het lek getroffen wordt door een straal van het tracergas, dringt er iets van het gas in de ionenbron van de massaspectrometer. De ionenversnellende spanning van de massaspectrometer wordt zo ingesteld, dat slechts de testgasionen de uittreespleet passeren en de collectorplaat bereiken en zo op de galvanometer waarneembaar zijn.

Het testgas moet de volgende eigenschappen hebben:

1. Een laag molecuulgewicht, zodat er een grote diffusiesnelheid optreedt door het lek (He en H<sub>2</sub>).
2. Het tracergas mag niet in de lucht voorkomen (He en halogeenverbindingen). Sporen H<sub>2</sub>, maar vooral waterdamp vindt men in de lucht.
3. Het mag de elektroden van de ionenbron niet aantasten en mag niet geabsorbeerd worden (H<sub>2</sub> en He, geen halogeenverbindingen).
4. Het moet goedkoop zijn, daar veel gas wordt verbruikt.

Het blijkt wel, dat He de voorkeur verdient als testgas. Het grote bezwaar van He, althans buiten Amerika, is dat het duur is. In ons laboratorium werd

een leakdetector-massaspectrometer gebouwd en onderzocht in hoeverre waterstof als testgas te gebruiken is<sup>12)</sup>. Het resultaat voor de „gevoeligheid” van het lekkenzoeken was, dat nog

1 deel waterstof was aan te tonen op 10<sup>4</sup> delen lucht en

1 deel helium op 5 · 10<sup>4</sup> delen lucht.

Lichtgas is dus een factor 3 ongevoeliger dan waterstof. Waterstof is dus een factor 5 ongevoeliger dan helium. Een voordeel is, dat waterstof, en zeker lichtgas in ieder laboratorium aanwezig is en goedkoop is.

Voor het lekkenzoeken worden weer speciale eisen gesteld aan de massaspectrometer. Het oplossend vermogen mag laag zijn, maar een hoge ionenintensiteit is gewenst. Daarom kiest men de spleten vrij breed. Verder moet de pompsnelheid groot zijn.

Het prettige van het lekkenzoeken met een testgas is, dat men kleine lekken kan aantonen, terwijl nog grote lekken aanwezig zijn.

Gezien de vele toepassingsmogelijkheden valt het niet te verwonderen, dat thans de massaspectrometer een onmisbaar hulpmiddel geworden is in de chemie en industrie.

Amsterdam, Lab. voor Massaspectrografie. Stichting F.O.M.

- 1) Nier, A. O., Rev. Sci. Instruments 11, 212 (1940).
- 2) Nier, A. O., Rev. Sci. Instruments 18, 398 (1947).
- 3) Kistemaker, J., De Ingenieur 60, no. 20 (1948).
- 4) Kistemaker, J., Anal. Chim. Acta 2, 522 (1948).
- 5) Washburn, H. W., Wiley, H. F. en Rock, S. M., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 541 (1943).
- 6) Washburn, H. W., Wiley, H. F., Rock, S. M. en Berry, C. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 74 (1945).
- 7) Leifer, E. en Urey, H. C., J. Am. Chem. Soc. 64, 994 (1942).

- 8) Mariner, T. en Bleakney, W., Phys. Rev. 72, 798 (1947).
- 9) Rittenberg, D. en Forster, G. L., J. Biol. Chem. 133, 737 (1940).
- 10) Bloch, K. en Anker, H. S., Science 107, 228 (1948).
- 11) Grosse, A. V., Hindin, S. G. en Kirshenbaum, A. D., Anal. Chem. 21, 386 (1949).
- 12) Rubin, S. en Randall, M. F., J. Am. Chem. Soc. 63, 877 (1941).
- 13) Reinders, M. E., Schutten, J. en Kistemaker, J., verschijnt spoedig in Applied Sci. Research.

## Handel en Economie

547.435 : 661.185

### Aethanolaminen.

De vraag naar aethanolaminen neemt zeer sterk toe. De productie in Amerika bedroeg in:

1935	1 700 ton
1940	4 000 „
1945	10 000 „
1950	13 500 „
1955	22 500 „ (schatting)

De mono-, di- en tri-aethanolaminen zijn kleurloze vaste stoffen met een laag smeltpunt, welke gemakkelijk water absorberen en dan visceuse vloeistoffen geven. Dit zijn sterke basen, welke naar ammoniak ruiken. Enige eigenschappen volgen hieronder:

	Formule	Smp.	Kookp.
Mono-aethanolamine MEA	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	10.5° C	171° C
Di-aethanolamine DEA	(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	28° C	217° C/150 mm.
Tri-aethanolamine TEA	(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	21° C	277 C/150 mm

Men bereidt deze aminen door verhitting van aethyleenoxide onder druk met ammoniak; overmaat aethyleenoxide bevordert de vorming van het TEA, overmaat am-

moniak de vorming van het MEA. Vervangt men de ammoniak door alkyl- of arylaminen, bijv. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> dan ontstaan de overeenkomstige alkyl- en arylderivaten.

Met vetzuren vormen deze verbindingen vloeibare synthetische wasmidelen. Het in Amerika bekende product Joy, een vloeibaar wasmiddel voor huishoudelijk gebruik, van Procter and Gamble, een van de drie grote wasmiddelproducenten met Lever Bros en Colgate, bestaat waarschijnlijk voor 45 % uit een alkanolamine laurylsulfaat, voor 15 % uit mono-aethanolamine cocosvetzuuramine en voor de rest uit water en alcohol.

Ook is het gebruik zeer groot in de textielindustrie, in wasserijen als basis voor cosmetica en voor de bereiding van sproei-emulsies voor insecten- en schimmelbestrijding in de landbouw.

Een andere toepassing, waarvoor grote hoeveelheden gebruikt werden, is het absorberen van zure gassen, zoals kooldioxyde en zwavelwaterstof. Door verwarming van de oplossing boven 50° C komen deze gassen weer vrij. TEA wordt gebruikt voor de bereiding van 2,4 D, een onkruidbestrijdingsmiddel. MEA en DEA vinden eveneens toepassing als emulgatoren, o.a. in verven en vernissen, in smeeroliën en in poetsmiddelen.

De volgende tabel geeft een schatting over het gebruik van de verschillende aminen voor 1951:



Gebruik in tonnen	TEA	DEA	MEA
Opp. actieve stoffen	—	700	700
Huishoudelijke wasmiddelen	2 250	—	—
Gasabsorptie	—	700	900
Cosmetica	2 250	—	—
Textielindustrie	1 600	—	450
2,4-D	450	—	—
Sproeimiddelen	700	450	900
Geëmulgeerde schoonmaakmiddelen	700	200	900
Andere alkyloaminen	200	700	200
	8 150	2 750	4 050

De prijs was van \$ 3,50 per pound in 1930 teruggelopen tot \$ 0,17 in 1946; momenteel bedragen de prijzen per pound voor

TEA	24,5 \$c
DEA	27,5 \$c
MEA	28 \$c

Men ziet de afzet voor de toekomst zeer gunstig in; het aantal toepassingen stijgt met de dag en vooral de vraag voor synthetische wasmiddelen en voor de absorptie van gassen neemt sterk toe.

Chemical Industries Week, 21 April 1951 en 10 Februari 1951.

E. L. Krugers Dagneaux.

## Allerlei nieuws

### op chemisch en aanverwant gebied

#### Nederlandse Chemische en Pharmaceutische Producten en hun Fabrikanten.

Dezer dagen is de tweede uitgave van het bovenstaande boek, dat nog grotere kring de aandacht trekken nu het register der Chemische Producten en de indeling van Nederlandse pharmaceutische producten behalve in het Nederlands, Engels, Frans en Duits ook in het Spaans is gesteld.

Deze nieuwe uitgave, die uiteraard geheel up to date is, zal in nog grotere kring de aandacht trekken nu het register der Chemische Producten en de indeling van Nederlandse pharmaceutische producten behalve in het Nederlands, Engels, Frans en Duits ook in het Spaans is gesteld.

Behalve het voorwoord van de hand van Ir. D. J. Akkerman, secretaris der Bedrijfsgroep Chemische Industrie en een toelichting op de indeling bestaat de inhoud uit:

- Lijst van adverteerders.
- Alphabetische lijst van Nederlandse chemische producten.
- Engels producten register.
- Frans producten register.
- Duits producten register.
- Spaans producten register.
- Indeling van Nederlandse pharmaceutische producten in het Nederlands.
- Indeling van Nederlandse pharmaceutische producten in het Engels.
- Indeling van Nederlandse pharmaceutische producten in het Frans.
- Indeling van Nederlandse pharmaceutische producten in het Duits.
- Indeling van Nederlandse pharmaceutische producten in het Spaans.
- Lijst van Nederlandse pharmaceutische fabrikanten.

Deze nieuwe uitgave (387 pg., 24 × 16 cm, gebonden) is verkrijgbaar tegen de prijs van f 10.— voor het binnenland en f 11.— voor het buitenland, beiden inclusief vrachtkosten, bij het Secretariaat van de Bedrijfsgroep Chemische Industrie, Javastraat 2, 's-Gravenhage, tel. 183560, giro no. 443354.

#### Oprichting van Industriële Research Centra in Europa.

In 1953 zal in Europa in het belang van de Europese economie een internationaal research instituut worden opgericht.

Het wordt opgericht door het Batelle Institute, Columbus, Ohio V.S., de grootste industriële stichting ter wereld en zal de naam voeren van Batelle International Institute. De opzet is om de Europese Industrie door middel van Wetenschap en techniek te bevoordelen, waarbij het niet de bedoeling is enige winst te maken.

De financiering zal geschieden door giften van deelnemers uit industriële kringen en door inkomsten uit octrooien die in het bezit van Batelle zijn.

Batelle's research activiteit omvat: productie calculatie, machine- en apparatenbouw, voor de industrie toegepaste fysica, metallurgie, chemie, chemische industrie, ceramische technologia, grafische kunst, las-techniek, electro-chemie, lucht- en waterverontreiniging, minerale ontwikkeling, werktuigkundige economie, electriciteit, brandstoffen, verbrandingsprocessen, landbouw-

wetenschappen, plastic, rubber, verven, electronen, theoretische en toegepaste mechanica en kern-physisca.

#### Acta Phytotherapeutica.

Onder deze titel zal met ingang van Januari 1952 een aan plantaardige geneesmiddelen gewijd nieuw tijdschrift worden uitgegeven.

Het staat onder redactie van de uitgever E. F. Steinmetz, Keizersgracht 714, Amsterdam-C en zal een maal per maand, behalve Augustus en September, in formaat 21 × 29,7 cm verschijnen. De prijs per jaarabonnement van 10 exemplaren bedraagt f 20.— bij vooruitbetaling.

## Personalia

Dr. E. van Dalen, wiens benoeming tot gewoon hoogleraar in de anorganische en analytische chemie aan de Vrije Universiteit te Amsterdam op blz. 581 werd vermeld, werd op 18 October 1902 te Assen geboren en behaalde in 1921 het eindexamen van de R.H.B.S. aldaar.

In October 1921 ving hij zijn studie in de scheikunde aan de R.U. te Groningen aan, waar hij in Januari 1928 het doctoraal-examen met bijvak natuurkunde aflegde.

In 1928 en 1929 was hij assistent van Prof. Jaeger voor het analytische en later tevens voor het anorganische practicum der candidaten. Na van 1 November 1929 tot 1 Februari 1930 assistent en daarna tot 1 Februari 1932 hoofdassistent onder Prof. van Nieuwenburg aan het Laboratorium voor Analytische Scheikunde van de Technische Hogeschool geweest te zijn promoveerde hij aldaar in Mei 1933 bij deze hoogleraar op een proefschrift „Orienterende onderzoekingen over tandcementen”.

Van 1 Februari 1932 tot 1 April 1950 was hij conservator van het Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit te Amsterdam, van 6 October 1934 tot 1 September 1938 privaatscandocent en sedert dien lector in de analytische scheikunde tevens belast met colleges over de anorganische scheikunde voor candidandi. Van zijn hand verschenen een zestal publicaties over analytische onderwerpen.

Drs. J. Boeke te Amsterdam is thans directeur van het Technisch Ontwikkelingsbureau voor Instrumentatie, T.O.B.I. N.V., Keizersgracht 345 A.

Ir. G. P. Snel te Voorburg is werkzaam als octrooigemachtigde bij Octrooibureau Bartels te 's-Gravenhage.

## Verenigingsnieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

#### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van Zaterdag 30 Juni 1951 onder 230 t/m 233 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als buitengewoon resp. huisgenoot lid en gewone leden.

#### Candidaat-leden.

Voorgesteld als geassocieerd lid van de Nederlandse Chemische Vereniging:

259: Clément (Ir. Jozef J. M.), i.i., Ninove, België, Steenweg op Aalst 20, gewoon lid van de Vlaamse Chemische Vereniging.

Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1951.

- Blz. 34: Boer (Ir. P. J. de), Hobart, Tasmania, Australia, Degraives St., c.o. Tip Top Chemical Products Pty. Ltd.  
.. 35: Bongers (P. F.), chem. stud., Leiden, Vreewijkstraat 10.  
.. 37: Brammeijer (Ir. J. J.), Breda, van Dillenburgstraat 3.  
.. 44: Dammers (H. F.), tijdelijk: Amsterdam-Z., Deurloostraat 121 III.  
.. 53: Gelber (Ir. E. Th.), tot 1 Januari 1952: Akron 9, Ohio, U.S.A., c.o. General Tire and Rubber Co.  
.. 76: Krijgsman (Ir. M.), 's-Gravenhage, Fahrenheitstraat 360 A.  
.. 76: Kuiper (B. E.), chem. stud., Leiden, Nieuwe Rijn 22 A.  
.. 77: Kwestroo (W.), chem. cand., Leiden, J. de Wittstraat 50.  
.. 92: Oudenaarden (Drs. P. C.), Veendam, Adderstraat 3.  
.. 104: Schwarz (L.), tech. stud., 's-Gravenhage, Godetiaweg 24.  
.. 106: Smit (Ir. J. G.), Voorschoten, Kon. Julianalaan 45.  
.. 109: Stigter (Drs. D.), Los Angeles 7, California, U.S.A., 3518 University Avenue.  
.. 115: Veenstra (Ir. H.), 's-Gravenhage, van Hoiijtemastraat 38.  
.. 116: Verkaaik (Dr. B.), Naarden, Rembrandtlaan 77.  
.. 123: Welie (Ing. S. van), Enschede, Bolhaarslaan 66.  
.. 124: Wiers (U. W.), chem. cand., Veendam, H. J. Topstraat 36 a.

### Secties

#### Sectie voor Chem. Technologie en Bedrijfschemie.

Verslag van het Symposium over  
„Aankorstringen in verdampers”.

Leden van de Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie, die een gratis exemplaar van het bovengenoemd verslag wensen te ontvangen, wordt verzocht hiervan voor of uiterlijk op 10 September a.s. kennis te geven aan het Secretariaat der Nederlandse Chemische Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, telefoon: 110744.

#### Mededelingen van verwante verenigingen

#### Hauptversammlung 1951 der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. v. Hamburg 7—11 October.

Van 7 tot 11 October 1951 zal in Hamburg de Hauptversammlung 1951 der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. plaats vinden.

Het voorlopige programma dat op het Redactie-bureau ter inzage ligt vermeldt o.a. 59 voordrachten.

De kosten voor deelnemen bedragen voor D.G.F.-leden DM. 10 voor niet-leden DM. 20. Studenten hebben gratis toegang. Aanmelding kan tot 15 September geschieden bij de Geschäftsstelle D.G.F., Lortzingstrasse 10, Münster, tel. 5785.

#### Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Wetenschappelijke Vergadering  
op Zaterdag 22 September 1951 om 14.30 uur in het  
Natuurkundig Laboratorium der Vrije Universiteit,  
de Lairessestraat 174, Amsterdam.

#### Dagorde:

1. B. R. A. Nijboer (Utrecht): „De bepaling van de wisselwerking tussen neutronen en electronen uit verstrooiingsproeven”.  
(Theoretische beschouwingen doen het bestaan van een niet-magnetische wisselwerking tussen neutronen en electronen vermoeden. Rabi en medewerkers zijn er pas onlangs in geslaagd om uit nauwkeurige metingen van de transmissie van neutronen door gesmolten lood en bismuth de grootte van deze wisselwerking te bepalen. Bij de interpretatie van hun meetresultaten is het noodzakelijk het interferentieverschijnsel, dat bij verstrooiing in dichte media optreedt, nader te beschouwen).
2. Enkele flitsen van de Conferentie te Kopenhagen.  
(Internationaal laboratorium, V- en  $\tau$ -deeltjes).

Bezichtiging van het Natuurkundig Laboratorium der Vrije Universiteit.

De bezoekers van de hierboven aangekondigde vergadering kunnen des morgens van 11 tot 13 uur kennis maken met het experimentele werk, dat in het Laboratorium gedaan wordt. Gedemonstreerd zullen worden:

1. proportionele telbuizen;
2. beta-spectrografen;
3. neutronen verstrooiing;
4. ruismetingen;
5. radio-chemie.

Van 13 tot 14 uur is er gelegenheid voor een gemeenschappelijke lunch (voor eigen rekening) in het Melkhuis in het Vondelpark (3 belegde broodjes en koffie: f 1.20). In het Laboratorium wordt koffie geschonken voor degenen, die een zelf meegebrachte lunch daar wensen te gebruiken.

Zij, die aan de bezichtiging van het laboratorium en/of de gemeenschappelijke lunch wensen deel te nemen, dienen dit voor 19 September a.s. te berichten.

C. C. Jonker, 2e Secretaris.

Leden van de Nederlandse Chemische Vereniging hebben toegang tot de vergaderingen en symposia der Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

### Mededelingen van verschillende aard

#### International Symposium on abrasion and wear op 14 en 15 November 1951 te Delft.

Op 14 en 15 November zal in het nieuwe gebouw van de Rubber-Stichting, Oostsingel 178 Delft (tel. 2500) een international symposium over *Abrasion and Wear* worden gehouden.

#### Programma:

##### Woensdag 14 November 1951.

- 10.00 uur: Opening van het Symposium door Dr. Ir. R. Houwink.  
10.15 .. Dr. H. C. J. de Decker, Introductory remarks and Communications.  
10.30 .. Dr. F. P. Bowden, The friction of solid surfaces.  
11.30 .. Ir. H. Blok, Principles of wear prevention.  
12.30 .. Hollandse koffietafel in het nieuwe gebouw, aangeboden door de Rubber-Stichting. Deze lunch zal worden gevolgd door een demonstratie van slijtage-apparaten.  
15.00 .. Prof. Ir. J. J. Broeze, Chemistry of wear.  
16.00 .. Dr. Ing. G. Salomon, Morphological aspects of abrasion and wear.  
17.00 .. Sluiting.

##### Donderdag 15 November 1951.

- 10.00 uur: J. M. Buist, Abrasion and wear of rubber.  
11.00 .. Dr. A. Schallamach, Studies in the abrasion of rubber.  
12.00 .. Lunch als op Woensdag. Voortzetting demonstratie Slijtage-apparaten.  
14.00 .. Dr. N. A. Brunt, The abrasion resistance of paints.  
15.00 .. Dr. R. D. Stiehler, Some factors influencing the road wear of tires.  
16.00 .. Dr. H. C. J. de Decker, General survey of the symposium.  
16.45 .. Sluiting van het Symposium door Dr. Ir. R. Houwink.

Tijdens het symposium zal de tentoonstelling van slijtage-apparaten voor de deelnemers toegankelijk zijn.

Op Vrijdag en Zaterdag, 16 en 17 November zullen in aansluiting op het symposium enige excursies worden gehouden.

Hoofdzakelijk zullen industrie- en overheidslaboratoria worden bezocht, terwijl ook enige „sightseeing” tochten zullen worden gemaakt. Bijzonderheden hierover zullen zo spoedig mogelijk volgen.

Resumés van de op het symposium in de Engelse taal te houden lezingen zullen tijdig in gestencilde vorm worden verspreid onder alle deelnemers.

De lezingen zullen onmiddellijk na het symposium worden gepubliceerd in het Engelse tijdschrift „Engineering”.

Ieder, die het symposium wenst bij te wonen, wordt om administratieve redenen verzocht een aanmeldingsformulier in te vullen dat verkrijgbaar is bij de secretaris, aanmelding voor 30 September 1951.

Helaas is het nodig het aantal deelnemers te limiteren tot 150.

De Organisatie Commissie:  
Dr. Ir. R. Houwink, Voorzitter.  
Dr. H. C. J. de Decker, Secretaris.  
Rubber-Stichting, Postbox 66,  
Delft.

## Contactgroep Opvoering Productiviteit.

### Mail Inquiry Service.

Het „Office of Technical Services” (O.T.S.) van het Department of Commerce te Washington, verleent aan het bedrijfsleven in Amerika diensten door vragen op technisch gebied, die haar van die zijde worden voorgelegd, in behandeling te nemen en te beantwoorden. Zij bedient zich daarbij van de kennis en ervaring van haar eigen technisch personeel alsmede van een uitgebreide documentatie, terwijl zij verder nog een beroep kan doen op de medewerking van een 400-tal industriële ondernemingen en researchinstellingen. De O.T.S. is bereid gevonden haar diensten uit te strekken tot de landen die bij het E.H.P. zijn aangesloten, d.w.z. ook tot Nederland.

Daardoor is thans ook voor het Nederlandse bedrijfsleven de mogelijkheid geopend door tussenkomst van de Contactgroep Opvoering Productiviteit te profiteren van de diensten der O.T.S. De C.O.P. verwacht in dit verband vragen, betrekking hebbende op technische problemen uit de praktijk.

Teneinde te voorkomen dat nodeloos vragen naar Amerika worden gezonden, die evengoed in Nederland beantwoord kunnen worden, wordt, alvorens opzending naar Amerika plaats vindt, eerst nagegaan of de beantwoording wellicht hier te lande kan geschieden.

Het verdient in het algemeen aanbeveling zich er eerst zo goed mogelijk van te vergewissen of de vraag misschien in ons eigen land kan worden beantwoord.

### De te volgen procedure:

1. Belanghebbende zendt zijn vraag in drievoud, zo goed mogelijk geformuleerd, in bij de Contactgroep Opvoering Productiviteit, Raamweg 43, Den Haag.
2. Tegelijkertijd stort hij een bedrag van f 25.— op postgiro 2586 van de C.O.P.
3. Door het Technisch Documenten Centrum in samenwerking met het N.I.D.E.R. en eventueel andere in aanmerking komende instellingen wordt een summier literatuuronderzoek ingesteld teneinde na te gaan of de vraag in Nederland beantwoord kan worden.
4. Indien dit het geval is wordt de vraagsteller dienovereenkomstig ingelicht, en tevens verwezen naar een met name genoemde instelling voor uitgebreide informatie. Het gestorte bedrag van f 25.— wordt hem in dat geval gerestitueerd.
5. Blijkt de vraag hier te lande niet voor beantwoording vatbaar, dan wordt ze naar Amerika gezonden. Omtrent het resultaat van het aldaar verrichte onderzoek wordt de vraagsteller door tussenkomst van het Technisch Documenten Centrum ingelicht.

## Hoofdcmissie voor de normalisatie in Nederland.

### Normalisatie van onderzoekingsmethoden van melk en melkproducten.

De Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland (H.C.N.N.) heeft ter critiek gepubliceerd de ontwerpnorm:

V 1381 Peroxydaseproef. Reactie van Storch.

#### Toelichting.

Deze norm werd opgesteld door de Wetenschappelijke Commissie inzake het vaststellen van Methoden van Onderzoek voor melk en zuivelproducten, ingesteld door de Minister van Landbouw, Visserij en Voedselvoorziening en is op verzoek van genoemde Commissie door de H.C.N.N. als Nederlandse norm aanvaard.

Melk, ook die voor de bereiding van melkproducten, bestemd voor consumptie door mens en dier, wordt ter voorkoming van de ontwikkeling en verspreiding van ziektekiemen, onderworpen aan verhitting.

Een der middelen ter controle van de doeltreffendheid van deze verhitting, is de peroxydaseproef.

Bij zure melkproducten ondervond men vroeger vaak moeilijkheden bij het uitvoeren van deze kleurreactie, omdat men niet steeds de juiste zuurtegraad van het reactiemilieu kon verkrijgen.

Bij de in dit normblad omschreven werkwijze wordt gebruik gemaakt van een bufferoplossing ter verkrijging van de gewenste zuurtegraad van het reactiemilieu.

Wanneer men het voorschrift nauwkeurig opvolgt, zal men meestal geen hinder ondervinden van nevenreacties, die optreden bij de aanwezigheid van kleine hoeveelheden koperen/of ijzerverbindingen, afkomstig uit onvoldoende vertinde apparatuur van de zuivelbedrijven.

Het normblad V 1381 wordt ter critiek gepubliceerd, waardoor belangstellenden in de gelegenheid worden gesteld eventuele opmerkingen ter kennis van de commissie te brengen opdat daarmee rekening kan worden gehouden bij het vaststellen van de definitieve norm. De commissie zal het zeer op prijs stellen, indien bij voorgestelde wijzigingen, resultaten van onderzoek of op het vraagstuk betrekking hebbende literatuur mede worden vermeld. Deze critiek wordt gaarne ingewacht voor 1 Februari 1952 bij het Centraal Normalisatiebureau, Lange Houtstraat 13 A te 's-Gravenhage.

V 1381 is verkrijgbaar bij de boekhandel of rechtstreeks bij de Uitgeverij Waltman, Hippolytusbuurt 4 te Delft tegen de prijs van f 0.50.

### Normalisatie van onderzoekingsmethoden van melk en normalisatie van boter- en kaasboor.

Door de Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland (H.C.N.N.) zijn als definitieve normen gepubliceerd

- N 1563 Bepaling van het vetgehalte van karnemelk en aangezuurde ondermelk volgens de butyrometrische methode van Gerber.
- N 1616 Berekende gehalte aan totale droge stof in melk.
- N 1672 Korte boterboor.
- N 1673 Lange boterboor.
- N 1674 Brede kaasboor.

#### Toelichting.

Deze normen werden samengesteld door de Wetenschappelijke Commissie inzake het Vaststellen van Methoden van Onderzoek voor Melk- en zuivelproducten, ingesteld door de Minister van Landbouw, Visserij en Voedselvoorziening in 1947 en op verzoek van genoemde commissie door de H.C.N.N. als Nederlandse normen aanvaard.

Wijzigingen in opzet en inhoud ten opzichte van de destijds ter critiek gepubliceerde ontwerpen bleken niet nodig te zijn. Slechts enkele redactionele veranderingen werden aangebracht, die de duidelijkheid en leesbaarheid van de bladen verhogen.

### Normalisatie op verfgebied.

Door de Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland (H.C.N.N.) is als definitieve norm gepubliceerd

N 941 Benamingen op Verf- en Vernisgebied.

#### Toelichting.

Deze norm werd ontworpen door commissie T9 voor de normalisatie van Keuringsvoorschriften voor verfwaren.

Het ontwerp-normblad (V 941) werd in Juni 1949 in de vakbladen aangekondigd en o.a. uitvoerig behandeld in de Verfkroniek (1949 blz. 139 en 225). Terwijl in andere landen de definities en terminologie als eerste programmapunt van de normalisatie zijn behandeld (o.a. Frankrijk) zijn deze in ons land min of meer achteraf gekomen. Het belang van juiste en duidelijke benamingen is reeds veelvuldig ter sprake gebracht. In het bijzonder bij het optreden naar buiten (voordrachten, publicaties, ook brochures, octrooien) is de terminologie van belang; er mag dan geen twijfel bestaan aan de uitleg van bepaalde termen.

Deze doeleinden streeft het blad na en hoewel reeds het ontwerpblad V 941 een gunstige werking mag hebben gehad, zij ook het definitieve blad nog eens in de aandacht van belanghebbenden aanbevolen.

De wijzigingen die bij de definitieve vaststelling zijn aangebracht naar aanleiding van binnengekomen critiek, zijn van ondergeschikte aard gebleken; wij wijzen echter op de nieuwe definities van „afwasbaar” en „wasbaar”.

Toegevoegd zijn de termen: drager, kantsteen, malen, mixtion,

tamponneren. Termen, beginnend met een c, die als k wordt uitgesproken, zijn met k gespeld, in verband met de op handen zijnde vaststelling van de spelling.

Zoals vanzelf spreekt is een taal een levend organisme en mag een „definitief” normblad nooit tot verstarring leiden. Opmerkingen zullen dus steeds welkom blijven voor eventuele latere herzieningen.

## Vraag en Aanbod

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

### Ter overneming gevraagd:

Synthèses organiques, Volume (Collectief) I, 1935.  
Verslag van de 1e Ned. Kleurendag.  
J. Moeller, Mikroskopie der Nahrungs und Genussmittel.  
G. Gassner, Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- u. Genussmittel.  
L. v. Itallie en Bijlsma, Toxilogie en gerechtelijke scheikunde.  
Kolthoff and Sandell, Textbook of quant. inorg. analysis.  
O. Wohryzek, Chemie der Zuckerindustrie.  
Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte.

### Ter overneming aangeboden:

Natuurk. beschrijvingen der Insecten, wormen en slakken, schulpdieren, Hoorens, Zeegewassen en Planddieren, volgens het Zamenstel van C. Linnaeus door M. Houttuyn, med doctor 1766, 10 dln, 733 met de hand gekleurde platen.  
Archief voor de Java-suikerindustrie (compleet).  
H. v. Tappeiner, Lehrb. d. Arzneimittellehre u. Arzneiverordnungslehre, 1908.  
P. May, The Chem. of synthetic drugs, 1918.  
E. Gilg u. W. Brandt, Lehrb. d. Pharmakognosie, 1921.  
E. Gilg, Grundzüge d. Botanik f. Pharmazeuten, 1921.  
Benrath, Chem. Grundbegriffe, 1920. S.G. no. 804.  
A. Gautier, La chimie de la cellule vivante.  
J. Tyndall, Das Wasser in seinen Formen als Wolken und Flüsse, Eis und Gletscher 1873.  
E. Giltay, Sieben Objecte unter dem Mikroskop 1893.  
S. I. Levy, An introduction to indus. chem. 1926.  
A. J. Berry, Volumetric analysis 1915.  
A. J. Tulleners, Het gebruik van aethyleen en homologen in de chemische techniek, Diss. Delft 1933.  
G. Giesberger, Beiträge zur Kenntnis der Gattung Spirillum Ehb. Diss. Utrecht 1936.  
L. H. C. Perquin, Bijdrage t. d. kennis der oxydatieve dissimilatie van Asp. niger van Tieghem. Diss. Delft 1938.  
van Arkel, Moleculen en kristallen 1946.  
Felix, Mech. Technologie 1948.  
Ulich, Kurzes Lehrb. d. physik. Chemie 1942.  
Richtmeyer-Kennard, Intr. to modern physics, 1942.  
Kronig, Leerb. d. natuurkunde I.  
Gatterman-Wieland, Die Praxis d. org. Chemikers, 23ste druk 1933.

*De opgaaf van het aangeboden en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenst men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf nodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien de plaatsing niet meer nodig is.*

### Wij ontvingen:

(500) Van het Tin Research Institute, Fraser Road, Greenford, Middlesex, England: Tin and its uses no. 24, Juli 1951.  
(501) Van de Rubber Chemicals Division of E.I. du Pont de Nemours & Co. (Inc.) Neoprene notebook No. 48, April 1951.  
(502) Van de Rubber-Stichting, Delft-Holland, Communicatie No. 158 (1951) Cost of manufacture of articles from latex ebonite in comparison with objects.  
(502) Van de N.V. Chemische Fabriek „Naarden” de maandelijke prijscourant van etherische oliën en kunstmatige reukstoffen, Augustus 1951.  
(504) Verslag over 1950 van het Vezelinstituut T.N.O.  
(505) Van het Verbond van Wetenschappelijke Onderzoekers, Groenhovenstraat 7, Leiden, een overdruk van de voordrachten gehouden tijdens de planctologische dag van de afdeling Wageningen van het V.W.O. op 12 Mei 1950.

Deze overdrukken zijn verkrijgbaar door storting of overschrijving van f 1.50 op postgiro 433884 t.n.v. de Secretaris V.W.O. te Leiden.

(506) Van de Bond van Leerlingen en Oud-leerlingen van de M.T.S. Dordrecht, Lustrumkracht no. 1, Augustus 1951 met gegevens over de viering van het 8ste Lustrum op 9 en 10 November 1951.

(507) Van het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek het 1ste jaarverslag over 1949—1950.

(508) Van de N.V. Philips' Verkoop-Maatschappij voor Nederland haar algemene catalogus met prijslijst van al haar artikelen.

Deze fraai uitgevoerde met talrijke illustraties verluchte catalogus maakt het door zijn handige uitvoering mogelijk in korte tijd een volledig overzicht te krijgen wat deze nationale industrie aan kan bieden op het gebied van: 1. Gloeilampen; 2. Gloeilampenarmaturen; 3. „Philora” en „Philora”-armaturen; 4. Neon; 5. Radio-ontvangtoestellen en elektrische grammofoons; 6. Elonco; 7. Electro-acoustische artikelen; 8. Geluidsfilmapparaten en toebehoren; 9. Auto-artikelen; 10. Droogscheerapparaten; 11. Rijwielartikelen; 12. Koelkasten; 13. Foto en projectie; 14. Meetapparaten; 15. Electro-technische artikelen; 16. Lastechnische artikelen; 17. Medische apparaten; 18. „Infraphil”, „Biosol” en hoorapparaten.

(509) Van de N.V. Lijm-Gelatinefabriek „Delft” de Statuten 1951, zoals deze laatstelijk zijn gewijzigd. (No. 1013 van het Bijvoegsel tot de Staatscourant 21 Juli 1951, no. 139).

## Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 34.

De N.V. Zuid-Nederlandische Spiritusfabriek te Bergen op Zoom wenst een ervaren research chemicus aan te stellen.

Het Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek, Keern 25 te Hoorn vraagt wetenschappelijk gevormde medewerkers (Scheikundigen, Dr., Drs. of Ir.; bacteriologen, biochemici en landbouwkundig ingenieurs, richting zuivel).

Nieuw Zeeland vraagt chemici, biochemicus en een fysisch chemicus voor vacatures bij de Chemische Afdeling, Bodembureau, Departement van Wetenschappelijke en industrieel Onderzoek, Wellington.

### Verbetering

In regel 16 van de 2e kolom op blz. 611 is in de eerste zin van het Hoofdstuk: „Eigen ervaringen” een cijfer weggevallen. Deze zin dient te luiden:

Voor de sterilisatie werd de temperatuur 120—121° C gekozen, d.w.z. 1 atmosfeer overdruk.

## Correspondentie

Drs. H. J. van Buren, Zutphenschestraat 28, Velp (Gld.) zoekt hulp voor litteratuur over zandlopers (historie, vervaardiging, afbeeldingen enz.).

Wie kan hem daaraan helpen?

Ten vervolge op de mededeling, vermeld op blz. 568, dat een grote verzameling overdrukjes van binnen- en buitenlandse chemische publicaties (berustend bij Dr. W. P. Jorissen te Leiden) gaarne aan belangstellenden wordt afgestaan, moge worden medegedeeld, dat deze overdrukjes gerangschikt zijn volgens de namen der schrijvers. Men geve dus hun namen op en niet de onderwerpen, waarin men in 't bijzonder belangstelt. Het uitzoeken van deze zou de aanbieder te veel tijd kosten. Men kan altijd de niet gewenste publicaties weggeven of vernietigen (hetgeen ook ten slotte met de niet aangevraagde geschiedt). De aanbieder zal enige spoed zeer op prijs stellen.

## Agenda van vergaderingen

- 21 Sept.: Symposium „Constructiedetails van apparaten voor de chemische industrie” te Delft. Zie Chem. Weekblad pg. 600.  
22 Sept.: Ned. Natuurk. Vereniging (Amsterdam): Wetenschappelijke vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 658.