



C10021
68944

P1019
4344

Bibliotheek TU Delft
P 1019 4344



C 216894

1019 D 34.

Ms. 93.

33/

DE OXYDATIE EN DE POLYMERISATIE VAN SOJAOLIE.

BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO. — LEIDEN.

De Oxydatie en de Polymerisatie van Sojaolie.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Technische Wetenschap

AAN DE

TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

W. K. BEHRENS, C I.,

Hoogleraar in de Afdeeling der Weg- en Waterbouwkunde

VOOR EENE COMMISSIE UIT DEN SENAAT TE VERDEDIGEN

op **Maandag 3 November 1913, des namiddags te 3 uren,**

DOOR

Nicolaas Jacobus Aloysius Taverne,

Scheikundig Ingenieur,

GEBOREN TE LEIDEN.



LEIDEN. — EDUARD IJDO.

1913.

Aan mijn lieve Vrouw en Kinderen.

Bij het voltooien van dit proefschrift betuig ik mijn hartelijken dank aan de Hoogleeraren der Technische Hoogeschool, wier onderwijs ik heb genoten.

In het bijzonder, geldt mijn dank U, hooggeleerde STEGER, hooggeachte Promotor, voor de voorlichting en de belangstelling, die ik bij het bewerken van dit proefschrift van U heb mogen ondervinden.

Uw groote werklust en energie waren mij een voorbeeld, vooral in de dagen dat ik, door mijn leeraarswerkring bijna geheel in beslag genomen, tijd moest vinden om aan dit proefschrift te werken.

Ook tegenover U, hooggeleerde BOESEKEN, gevoel ik mij zeer verplicht. Het van U ontvangen onderricht zal steeds bij mij in dankbare herinnering blijven.

U, hooggeleerde DE HAAS, niet alleen een woord van dank voor Uwe belangstelling en steun bij alles wat ik in Delft deed, doch ook voor de vriendschap die ik altijd van U mocht ondervinden.

Het is mij een behoefte U, hooggeleerde SCHREINEMAKERS en U, hooggeleerde EINTHOVEN, mijn hartelijken dank te betuigen voor de gastvrije ontvangst in Uwe laboratoria te Leiden.

INHOUD.

INLEIDING	Bladz. 1
---------------------	----------

HOOFDSTUK I.

Literatuur overzicht	3
--------------------------------	---

HOOFDSTUK II.

Experimenteel onderzoek	28
De bepaling van de constanten der gebruikte olie.	

HOOFDSTUK III.

De oxydatie der sojaolie	35
<i>a</i>) bij kamertemperatuur aan de lucht	35
<i>b</i>) bij 70° C. in zuurstof	47
<i>c</i>) bij 150° C. aan de lucht	55
<i>d</i>) onder den invloed van ultravioletlicht	59

HOOFDSTUK IV.

De invloed van een katalysator op de oxydatie	67
---	----

HOOFDSTUK V.

De Polymerisatie der sojaolie	81
---	----

HOOFDSTUK VI.

Bespreking der resultaten	90
STELLINGEN.	97

I N L E I D I N G.

De sojaolie wordt uit de in China en Japan inheemse boonen van „Soja hispida” (familie der Papilionaceën) gewonnen en als spijsolie maar ook voor technische doeleinden gebruikt.

Daar de sojaboonen, niet alleen om hun hoog vet (± 20 %) maar vooral ook om hun zeer hooge caseïnegehalte (± 35 %) zoowel voor menschelijk en dierlijk voedsel als voor technische doeleinden, van het grootste belang zijn, spreekt het van zelf dat men in verschillende landen getracht heeft de boonen te kultiveeren. Ook in onze Indiën neemt de aanplanting steeds toe en is de boon als „katjang kadeleh” een belangrijk volksvoedsel.

Engelsche firma's hebben kosten noch moeite gespaard om de sojaboonen in Britsch-West-Afrika aan te kweeken en met zeer gunstig resultaat.

In Duitschland heeft men ook proeven genomen, maar zonder gevolg, terwijl in Hongarije de omstandigheden gunstiger waren. Eerst in 1910 kwamen in Duitschland de eerste ladingen boonen aan de markt, terwijl eenige jaren vroeger deze boonen hoofdzakelijk alleen in Engeland en Denemarken op olie verwerkt werden.

In ons land wordt de sojaolie in steeds toenemende mate vooral in de Zaanstreek geslagen en geëxtraheerd en zijn vooral de zeepfabrikanten goede afnemers ervan. Wij kunnen hier met recht van een zeer nieuwe olie spreken, die zooals *Fahrión*¹⁾ zegt „wegen seiner Neuheit noch wenig studiert ist”.

Het leek mij dan ook van belang een onderzoek naar het oxydatie-vermogen van deze olie te beginnen, temeer daar de olie niet slechts voor zeep- en margarinefabrieken te gebruiken is, maar ook evenals lijnolie, voor vernissen en hieromtrent, hoewel onvolledig, reeds onderzoekingen begonnen waren.

Als leidraad bij het onderzoek koos ik gedeeltelijk een methode welke bij lijnolie gevolgd was, immers dat maakte een duidelijke vergelijking tusschen deze twee oliën mogelijk.

Het belangrijkste lijnolie-onderzoek leek mij dat van *Dr. A. Genthé*²⁾.

Later kom ik uitvoerig op dit onderzoek terug.

Voor ik tot de beschrijving en resultaten van mijn onderzoek overga, wil ik eerst een overzicht geven van wat er tot op heden in de literatuur over sojaolie bekend is.

Het spreekt vanzelf dat ik hierbij eenige analoge onderzoekingen over lijnolie niet voorbij kan gaan

¹⁾ *W. Fahrión*, Die Chemie der trocknenden Öle, bldz. 89.

²⁾ *Zeitschr. f. angew. Chemie* 1906, bldz. 2087.

HOOFDSTUK I.

Literatuur Overzicht.

Volgens Marpmann¹⁾ zijn er alleen in China al ± 30 verschillende soorten sojaboonen. Het spreekt dus van zelf dat er veel verschillende analyses bestaan.

Dr. C. Niegemann²⁾ rangschikte alle bekende analyses in tabellen en kwam tot de volgende hoofdconclusie:

Het gemiddelde verzeepingsgetal uit de eerste groep bedraagt 191,7.

Het gemiddelde joodgetal uit de eerste groep bedraagt 126,6.

De gemiddelde brekingsindex uit de eerste groep bedraagt 1,4737—1,47806.

Van een tweede groep zijn deze getallen resp. 208,9, 124 en 1,4757 tot 1,4798.

Eigenaardig hierbij is dat een hoog verzeepingsgetal behoort bij een betrekkelijk laag joodgetal.

Hij merkt verder op dat het versnijden van lijnolie (voor

¹⁾ Journ. f. Landwirtschaft 1910 bldz. 244.

²⁾ Farbenzeitung 1910, bldz. 2470.

het maken van vernis) met sojaolie altijd loonend en niet zoo schadelijk is als een vervalsching met raapolie.

Zeer moeilijk is een vervalsching van lijnolie met sojaolie te herkennen, daar de brekingsindices van beide oliën zeer dicht bij elkaar liggen en alleen een lager joodgetal eenige aanwijzing geeft.

Niegemann hoopt echter spoedig een methode uitgewerkt te hebben om sojaolie naast lijnolie vlug aan te toonen.

H. v. d. Waerden¹⁾ onderzocht eenige monsters sojaolie van Nederlandsche firma's en ook een z.g. gekookte sojaolie die zou moeten dienen ter vervanging van lijnolie en gemaakt was in de Chem Verf-Fabriek te Loenen a/Vecht.

Hij vond bij A en B, monsters van gewone olie en C gekookte olie:

	A.	B.	C.
s.g. bij 15° C.	0,9272	0,9289	—
brekingsindex 15° C	1,4749	1,4729	1,4771
zuurgraad	2,7	3,8	—
verzeepingsgetal	192,4	193,2	189,7
joodgetal	124,—	133.—	129,7

zuurstofopname = gewichtstoename aan de lucht (volgens Livache)

Na	A.	B.	C.
18 uur	0,91	—	2,04
27 uur	3,90	1,45	3,83
48 uur	4,8	2,84	4,50
65 uur	5,5	4,7	4,6
90 uur	5,9	5,6	5,3

¹⁾ Pharmaceutisch Weekblad 1912.

Monster C bevatte lood- en mangaanverbindingen.

Hij vermeldt ook dat de olie met succes gebruikt wordt in de bakkerij ter vervanging van reuzel en ander dierlijk vet.

Dr. S. Keimatsu ¹⁾ stelde een uitvoerig onderzoek in omtrent de samenstelling van de olie.

Op de voor olie-onderzoek gebruikelijke methoden vond hij:
0,2 % phytosterine waarin geen stigmasterine,
12 % verzadigde zuren waarin stearine- en palmitinezuur,
80 % onverzadigde zuren, waaronder 50 % isomere linol-
zuren.

Hij zegt: „über die nähere Kennzeichnung der Säuren möchte ich weiter arbeiten und behalte mir nähere Mitteilungen vor.”

Echter in hetzelfde jaar publiceerden H. Matthes en A. Dahle ²⁾ een zeer uitgebreid onderzoek „Über Sojabohnenöl”.

Zij vonden :

94 % totaal vetzuren,
± 15 % vaste verzadigde vetzuren,
± 80 % vloeibare onverzadigde vetzuren.

Als vast vetzuur slechts palmitinezuur.

Wat betreft de vloeibare vetzuren, bestaan deze uit :

- a) 70 % oliezuur,
- b) 24 % linolzuur,
- c) 6 % linoleenzuur.

¹⁾ Chem. Zeit. 1911, bldz 839.

²⁾ Arch. der Pharmacie 249. bldz. 424, 1911

Zij zeggen dat linoleenzuur nog door niemand gevonden was.

Veel werk maakten zij van het onderzoek van het onverzeepbare gedeelte van sojaolie.

Het werd in een vast en een vloeibaar gedeelte gescheiden en afzonderlijk onderzocht. Het resultaat was:

Het geheele onverzeepbare gedeelte bedraagt 0,7 %.

Het vaste gedeelte bedraagt $\pm 55\%$ en bestaat uit:

a) $\pm 2,4\%$ phytosterine met twee dubbele bindingen, sterk links draaiend, smeltpunt 169°C . identiek met stigmasterine. Spec. draaiingsvermogen in chloroform -45° .

Op grond van het hoog spec. linksdraaiingsvermogen openen zij de mogelijkheid om het aanwezig zijn van sojaolie in andere oliën met behulp van de bepaling van het spec. draaiingsvermogen van het onverzeepbare vaste gedeelte te herkennen.

Maar de specifieke draaiing moet eerst nog nauwkeuriger onderzocht worden, omdat phytosterine uit sojaolie multirotatie vertoont en het aan te nemen is dat phytosterine uit andere oliën hetzelfde doen.

b) $\pm 97\%$ phytosterine met één dubbele binding, smeltpunt 139°C ., ook links draaiend; hiervan ontbreken nadere opgaven.

Het vloeibare gedeelte, $\pm 45\%$, bestaat uit zuurstofhoudende onverzadigde verbindingen die phytosterine-reacties geven.

Verder publiceeren zij proeven over de veranderlijkheid der constanten van sojaolie bij de inwerking van lucht,

vocht, en zuivere zuurstof, bij zesmaandelijksche inwerking van daglicht.

Er werden twee monsters onderzocht, n.l. zuivere en onzuivere olie; waarschijnlijk bedoelen zij ongeraffineerde.

I Zuivere olie

	Constanten.	Inwerking van lucht op de olie in een open vat.	Olie bij 130° gedroogd en aan droge lucht blootgesteld.	Olie bij 130° met zuurstof ingesmolten.	Niet droge olie met zuurstof in vacuo ingesmolten.
brekingsindex $N_D 40^\circ$	1,4680	1,4691	1,4690	1,4680	1,4678
kleur	lichtgeel	bijna kleurloos	kleurloos	lichter	lichter
joodgetal	131,2	122,5	129,7	132,9	132,7
zuurgetal	5,711	7,847	2,034	1,743	7,847
verzeepingsgetal	192,3	197,6	196,3	195,3	195,3
estergetal	186,5	198,97	194,26	193,55	187,45

II. Onzuivere olie.

brekingsindex	1,4680	1,4770	1,4680	1,4680	mislukt
kleur	donker	kleurloos	lichter	lichter	
joodgetal	132,6	105,4	125,0	133,1	
zuurgetal	1,713	5,2	8,138	1,743	
verzeepingsgetal	194,3	206,41	195,3	195,3	
estergetal	192,5	201,21	187,16	193,55	

De resultaten waren dus:

- 1) In alle gevallen wordt door vocht het zuurgetal grooter.
- 2) Zuivere zuurstof en vocht werken niet op het joodgetal in.
- 3) Zuivere zuurstof alleen werkt niet op het joodgetal in.

4) De atmospherische zuurstof doet in vereeniging met de vochtigheid der lucht het joodgetal dalen.

Eigenaardig is dat de temperatuursverhooging tot 130° C. weinig invloed op de constanten schijnt te hebben.

Zooals verder zal blijken, vond ik zelf bij langere verhitting op hoogere temperatuur een daling van het joodgetal.

Henry A. Gardner¹⁾ onderzocht „the value of certain paint oils.”

Hij merkt op dat het vermogen om zuurstof op te nemen zich het best uitwijst in het joodgetal van de olie.

Hij bepaalde de joodgetallen van mengsels van lijnolie en sojaolie en vond:

25 %	sojaolie	en	75 %	lijnolie;	joodgetal	175,5.
50 %	„	en	50 %	„	„	160,9
75 %	„	en	25 %	„	„	140,4.

Hij onderzocht welk siccatief het best voor de olie te gebruiken was en vond dat 0,02 % MnO₂ met 0,5 % PbO het meest voldoen.

Ook maakte hij een droogmiddel door verzepte Chineesche houtolie met loodacetaat te behandelen, het product watervrij te maken en met een klein percentage colophonium en borax te vermengen. Sterk zwavelzuur geplaatst in den bak waarin de olie op glazen platen uitgespreid droogde, werd bruin gekleurd, een bewijs dat bij de oxydatie een vluchtig

¹⁾ Journ. of the Franklin Institute 171, bldz. 55.

product optreedt, dat door het zwavelzuur opgenomen wordt.

Ook werd een eigenaardig aromatische geur bemerkt als de olie in droge lucht geoxydeerd werd. In vochtige lucht geleeek die reuk op dien van propionzuur.

Gardner meent dat de zuurstof de glycerine aantast en deze in koolzuur, water en andere vluchtige stoffen verandert, die ontwijken vóór de olie geheel droog is.

Ook bleek dat de olie sneller droogt bij wit dan bij rood licht.

Een merkwaardig stukje vind ik verder in de Seifensiederzeitung van 1909 door Louis Hoffmann, Directeur der Berar Oil Works te Londen.

Hij zegt o. m. „de raffinatie geschiedt als bij katoenzaadolie, n.l. behandelen met Na OH bij een bepaalde temperatuur, nawasschen en bleeken door het inblazen van heete lucht”. Hierbij teekent de redacteur van dit tijdschrift aan: „Na inlichtingen van bevoegde zijde, voert het bleeken met loog niet tot een bruikbaar resultaat, wel daarentegen behandeling met zwavelzuur, zooals voor raapolie aangegeven wordt”.

Nu is mijzelf gebleken bij het werken in een fabriek dat de behandeling met loog goed voldoet en juist het bleeken met zwavelzuur minder. Van te voren moet men echter weten hoe de ongeraffineerde olie verkregen is, n.l. door persing (koud of warm) of door extraheeren.

In geval de olie door extraheeren gewonnen is, voldoet een zuivering met loog uitstekend.

Dipl. Ing. M e i s t e r¹⁾ zegt: „Bij de tegenwoordige hooge lijnolieprijzen, heeft een olie, die misschien bestemd is de lijnolie in menig opzicht in de lak-, kleur- en vernis-industrie te vervangen, recht op groote belangstelling.”

Hij onderzocht twee monsters;

a) een dat helder en bruingeel,

b) een dat iets lichter, iets groen gekleurd en troebel was

Reuk en smaak waren bij beiden zeer zwak en niet karakteristiek.

De olie was zeer gemakkelijk te verzeepen en liet zich met Florida-aarde sneller bleeken dan lijnolie.

De olie laat zich gemakkelijk polymeriseeren (hier ontbreken nadere aanduidingen).

Het hooge joodgetal (133,6 en 132,8) als ook het feit dat de z.g. Elaïdine-proef geen vast eindproduct oplevert, bestempelt de olie als een goed drogende.

Van beide monsters werd de relatieve zuurstofopname (gewichtstoename) en de tijd van droging bepaald, ook nadat verschillende siccatieven toegevoegd waren. Bovendien werd de olie met verschillende percentages lijnolie tot vernis gekookt. Zelfs werden verfproeven met sojaolie verricht en een harslak ervan gemaakt.

De olie werd op even groote dunne glasplaten uitgespreid en wel zoo, dat 0,5 mgr. olie op 1 cM². aanwezig was.

Een proefje werd als droog beschouwd, als het glas bij

¹⁾ Farbenzeitung N^o. 33, 14 Mai 1910.

voorzichtige aanraking met den vinger niet meer vast bleef kleven.

Na het ontstaan van het vernishuidje trad dikwijls bij de sojaolie een niet onbelangrijke gewichtsvermeerdering op, die in gelijke mate als het harder worden toenam.

Later trad bij alle proefjes een gewichtsvermindering op, die echter in de tabellen niet aangegeven is.

Het bleek dat de ruwe sojaolie in ongeveer 6 dagen droogt, wat in vergelijking met lijnolie een verschil van $2\frac{1}{2}$ dag uitmaakt.

De gewichtstoename van de sojaolie was niet belangrijk minder dan bij lijnolie, ($\pm 17\%$ tegen $19,5\%$).

Bij toenemend lijnoliegehalte wordt de tijd van droging korter, maar zeer merkwaardig is het, dat de gewichtstoename niet stijgt.

Door toevoeging van drogende middelen kan men in elk geval met sojaolie voor de praktijk bruikbare droogtijden verkrijgen.

Toch staan tegenover deze voordeelen nadeelen. Meestal zijn de sojaolie-vernissen donkerder dan die van lijnolie. Bovendien laten de vernishuidjes veel te gemakkelijk los, ze zijn lang niet zoo elastisch en stevig en bestand tegen invloeden van buiten.

Maar het ergste is dat de sojaolie niet glad opdroogt, doch in onregelmatige vlekken en strepen uitloopt, vooral bij de olie die van siccatief is voorzien. Alleen bij een gehalte van 75% lijnolie droogde het mengsel gelijkmatig op.

Ditzelfde verschijnsel doet zich bij houtolie voor, maar is niet zooals bij deze olie door verhitting te vermijden.

Meister meent dat we hier met een ontmengingsverschijnsel te doen hebben en wel dat twee of meerdere oliën van verschillende droogkracht in de sojaolie aanwezig zijn en zich in een zeker stadium van het droogproces van elkander scheiden.

De vraag is nu echter of alle sojaoliesoorten dit verschijnsel vertoonen? Bij zijn verproeven merkt Meister op, dat vooral de lood- en zinkverven ronde, door de verf niet bedekte vlekken vormen, terwijl de witte sojaolieverven bij iets hooger temperatuur geel worden en wel vlugger dan de lijnolieverven.

Hij komt dan tot het volgende resultaat.

Sojaolie is een middelmatig goed drogende olie. Men kan er vernissen uit maken, die voor de praktijk bruikbare droogtijden hebben en zeker is, dat ze in de industrie een rol zal gaan spelen en den lijnolieprijs zal beïnvloeden.

Het is noodzakelijk dat vastgesteld wordt of de door Meister bemerkte strepen- en vlekkenvorming ook bij andere oliesoorten plaats grijpt en men moest onderzoeken of dit euvel verholpen kan worden.

In elk geval is een mengsel van 25 % sojaolie en 75 % lijnolie voor alle doeleinden goed te gebruiken.

Tot beter overzicht laat ik hierachter zijn tabel (zie bldz. 14 en 15) met de opgegeven gewichtstoename in uren volgen.

De *cursieve* getallen geven het begin van kleverig worden aan; de *vette* cijfers het droog worden.

In 1911 publiceerde Meister wederom een verhandeling, nu over het gebruik van sojaolie in de vernis-industrie ¹⁾).

Bij het verniskoken moeten de sterkst drogende stoffen genomen worden, maar men moet oppassen de olie niet met siccatief te overladen, daar de vernishuid dan te week en kleverig wordt.

Ook de temperatuur bij het koken moet hooger zijn dan bij lijnolie. De vroeger opgegeven nadeelen van de sojaolie verdwijnen, als men ze met lijnolie vermengt en wel bleek het meest daartoe geschikt beide oliën afzonderlijk tot vernis te koken en de vernissen warm te mengen. Het bruikbaarste mengsel is 2 deelen lijnolie op 1 deel sojaolie. Men verhitte daartoe de sojaolie op 110—120° C. en blaze bij deze temperatuur gedurende een uur een sterken luchtstroom door de olie. Dan verhitte men tot 170° C en voege onder omroeren $\pm 5\%$ van de droogstof toe, die afzonderlijk in de olie, in de verhouding 2 tot 3 is opgelost. Na oplossing laat men onder voortdurend roeren de vernis langzaam afkoelen tot 120° C., houdt op met roeren en laat de vernis staan.

Na eenige uren vermengt men 1 deel sojavernis met 2 deelen even warme lijnolievernis, en 2 à 3 dagen later is dan de vernis goed.

Sojaolie laat zich polymeriseeren. De olie is zonder gevaar tot 340° C. te verhitten, maar verdikt zich niet zooals lijnolie.

¹⁾ *Farbenzeitung* 1911, bldz. 2797.

Het is zeer moeilijk een vervalsching met sojaolie in vernissen met zekerheid aan te toonen.

De bruikbaarheid van sojaolie voor vernis roemt Meister niet al te zeer, hoewel hij toch toegeeft dat ze, als de lijnolie duur is, belangrijke diensten kan bewijzen.

Meer optimist is Maximilian Toch ¹⁾ in zijn publicatie: „Soyabean oil for paint purposes”.

Hij merkt op dat „The Department of Agriculture at Washington” 280 variëteiten van sojaboonen beschrijft.

Zelf onderzocht hij 33 verschillende soorten boonen, waaruit hij de olie extraheerde. *Eenige van deze oliën droogden wel, andere weer niet in een praktisch bruikbaren tijd.*

Als het beste droogmiddel geeft hij aan lood- en mangaanzouten afgeleid van Chineesche houtolie (Tungoil).

Bij toevoeging van 5 à 7 % werd een droogtijd van ± 24 uur verkregen. Hij bemerkt ook dat de olie op 500° F. verhit en 5 à 7 uur met droge lucht geblazen als lijnolie ingedikt wordt, terwijl het zuurgetal daalt.

Voor praktische doeleinden bleek het meest geschikt:

een mengsel van 50 % sojaolie en 50 % lijnolie of 25 % tungolie met 75 % sojaolie.

Geblazen en ingedikte sojaolie is uitstekend te gebruiken voor linoleum en drukinkt.

Tot zoover degenen die zich met sojaolieonderzoek hebben beziggehouden. Zooals we zien is een eenigszins volledig

¹⁾ Journal of the Soc. of Chem. Industry, Vol. 31 bldz. 572.

onderzoek omtrent de oxydatie van sojaolie onder verschillende omstandigheden niet bekend en daarom koos ik dit voor onderzoek uit.

Naar ik vroeger reeds opmerkte, hield ik als voorbeeld van werkmethode het lijnolieonderzoek van G e n t h e ¹⁾ voor oogen, hoewel ik eenige veranderingen in de wijze van werken aanbracht en ook tegelijkertijd een nieuwere methode van W. F a h r i o n ²⁾ (waarop ik later terugkom) uitgewerkt en toegepast heb.

Het is dus van belang dat ik in grove trekken aangeef, hoe men in het algemeen een oxydatie van een drogende olie bestudeert.

Verskillende methoden om het zuurstofgetal van drogende oliën te bepalen.

Laat men lijnolie gedurende eenige maanden aan de lucht staan, dan bemerkt men een aanzienlijke gewichtsvermeerdering.

Een nauwkeurig en regelmatig onderzoek leert dat op sommige dagen een gewichtsvermindering optreedt, hetgeen toe te schrijven is aan het ontwijken van vluchtige producten, die bij de oxydatie ontstaan. Zelfs vonden M u l d e r en K i s z l i n g ³⁾ dat de geheele gewichtsvermindering

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1906 bldz. 2087.

²⁾ Farbenzeitung 1912. 17. bldz. 2530—2636.

³⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1895. 8. 45.

grooter kan zijn dan de totale gewichtsvermeerdering. Men moet dus onderscheid maken tusschen een *waar* en een *schijnbaar* zuurstofgetal. Het is duidelijk dat een *waar* zuurstofgetal alleen langs gasometrischen weg is te bepalen.

Meestal vergenoegt men zich ter beoordeeling van het drogend vermogen met het schijnbaar zuurstofgetal.

In 1883 trad een methode van *Livache* ¹⁾ sterk op den voorgrond, welke in de meeste leerboeken dan ook werd opgenomen. Zij luidt als volgt: Een oplossing van een loodzout wordt met zink behandeld, het afgescheiden lood met water, alcohol en aether gewasschen en in vacuo gedroogd. Van het zoo verkregen loodpoeder wordt ± 1 gram op een groot horlogeglas uitgespreid en hierop 0,6—0,7 gr. olie gedruppeld. Het geheel laat men dan bij kamertemperatuur goed in het licht geplaatst staan en weegt daarna.

Het ligt niet in mijn bedoeling een overzicht te geven van de vele fouten, die men volgens de methode *Livache* kan maken. Door vele en uitgebreide onderzoekingen van specialiteiten als *Weger* en *Fahrion* is uitgemaakt, dat deze methode zelfs geen enkele aanbeveling verdient.

Men trachtte het loodpoeder te vervangen door: koperpoeder, zinkstof, houtskoolpoeder, bruinsteen, enz. enz., totdat men er ten slotte toe overging de olie zonder bijmengsels in een dunne laag uit te spreiden en zóó aan de lucht bloot te stellen.

¹⁾ Compt. rend. 1883. 96. 260.

Lippert¹⁾ gebruikte achtereenvolgens platen van lood, aluminium en glas. Dit laatste materiaal bleef tot op heden het meest gebruikte en het z.g. „Glastafelverfahren” is uitvoerig bestudeerd door Weger²⁾.

Hij gebruikte dunne glazen plaatjes van ± 25 gr. gewicht en ± 80 cM². oppervlak. De olie moet met een penseel zoo gelijk mogelijk over het glas verdeeld worden en liefst zóó, dat op elke cM². hoogstens 1 m.gr. olie aanwezig is. Door het aanraken met den vinger moet men dan constateeren of de olie droog is, d. w. z. niet meer kleeft.

Dat deze methode veel moeielijkheden oplevert, spreekt van zelf. De hoeveelheid olie die gebruikt kan worden is zeer gering, zoodat weegfouten sterk op den voorgrond treden, terwijl het moment van „droog worden” moeielijk te controleeren is. Een na-onderzoek van de oxydatieprodukten is bovendien totaal uitgesloten.

Borries³⁾ bracht een afgewogen hoeveelheid olie met loodpoeder in een met zuurstof gevulde kolf die met een Hempelsche buret in verbinding stond. Uit de zuurstofvermindering kon dan het zuurstofgetal berekend worden.

Hierbij was echter geen rekening gehouden met het ontstaan van koolzuur, zoodat de cijfers zeker te laag zijn.

Tenslotte gebruikte Borries echter behalve chloorcalcium om de zuurstof te drogen, in de kolf waarin de olie afge-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898 11. 412. en 1899. 12. 540.

2) Chem. Rev. 1898. 5. 213.

3) Dissertatie Leipzig 1902.

wogen werd, bijtende kali ten einde de vluchtige produkten te binden.

A. G e n t h e ¹⁾ verrichtte een groot aantal onderzoekingen om het ware zuurstofgetal van lijnolie te vinden.

Hij merkt op dat de getallen, die op de gebruikelijke wijzen gevonden worden, sterk uiteenloopen en acht de oorzaak hiervan voor een groot gedeelte te zoeken in het feit, dat de meeste onderzoekers den invloed van het licht op het drogingsproces zoo goed als verwaarloosd hebben.

De olielaag die onderzocht wordt, wordt langzamerhand met een huidje bedekt, dat de ondergelegen olie tegen de inwerking van de zuurstof beschermt. Bij het meten van de reactiesnelheid meet men dus tegelijkertijd de diffusiesnelheid van de zuurstof in dat huidje. Bovendien is de spanning van de vluchtige produkten, vooral bij onderzoekingen bij hogere temperatuur, aanzienlijk en moet hierop bij volumetrische bepalingen streng gelet worden.

Genthe onderzocht op een nader te beschrijven wijze:

- a) de oxydatie bij kamertemperatuur in het donker;
- b) de oxydatie " " in daglicht;
- c) " " " " in Uviollicht;
- d) " " onder invloed van katalysatoren;
- e) " " bij hooge temperatuur in het donker.

De resultaten werden grafisch voorgesteld. Op de horizontale as werd de tijd afgezet en op de verticale as de

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1906. 17. 2087.

zuurstofvermindering uitgedrukt in cM. paraffineolie of mM. kwik.

a) Hier bleek de reactie eerst na 50 dagen geëindigd te zijn.

In fig. 1 zien we het resultaat en wel van twee proefnemingen.

Tot 10 dagen is er goede overeenstemming, dan zien we in de figuur een groot verschil optreden.

Genthe bemerkte dat de reactie uiterst gevoelig was voor de minste verontreiniging, zoodat bij iederen proef

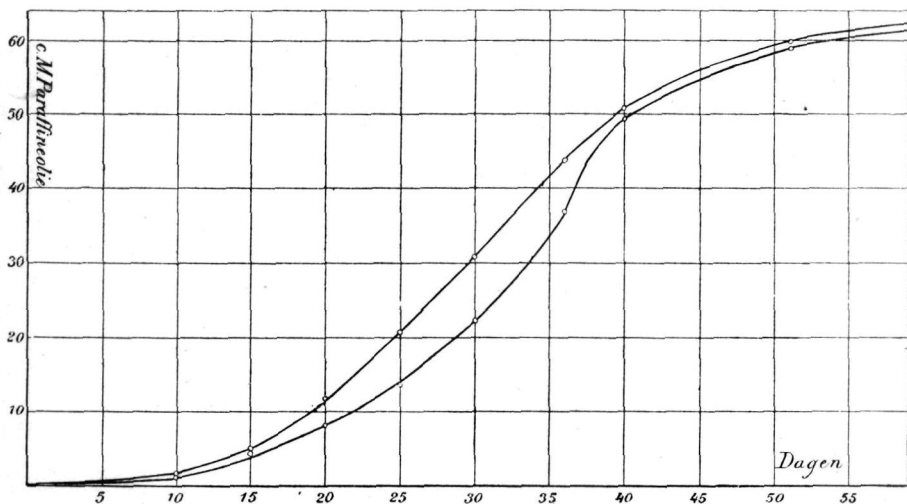


Fig. 1.

alle toestellen en pipetten zorgvuldig met chroomzuur schoongemaakt moesten worden.

Uit het laatste stuk der kromme lijn zien we dat nog een langzame zuurstofopname na de eigelijke hoofdreactie plaats

heeft. Hij verklaart dit te zijn de langzame verbranding van organische stof.

b) De oxydatie in daglicht verliep zeer veel vlugger.

Uit fig. 2, die het verloop dezer reactie voorstelt, zien we duidelijk het verschil in opname bij dag en bij nacht.

Het gearceerde gedeelte der lijn stelt de opname bij nacht voor.

Genthe merkt verder op dat de tot nu toe verkregen kromme lijnen alle een *S*-vorm vertoonen.

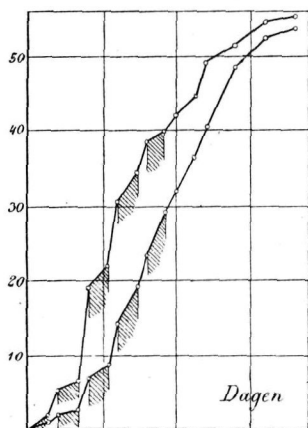


Fig. 2.

Dit langzaam toenemen van de reactiesnelheid wijst op een autokatalyse. Hij zegt dat de resultaten zich dan ook door een door Ostwald opgestelde vergelijking voor autokatalyse, n.l.

$$\frac{dx}{dt} = K(m + x)(a - x)$$

laten uitdrukken. (Zie later).

Hij maakt dan ook verder berekeningen die tot het vinden van K moeten leiden, waarop ik niet nader inga.

c) Het belangrijkste onderzoek werd verricht onder invloed van ultraviolette stralen afkomstig van een Uviollamp.

Daar ik dezelfde toestelletjes voor mijn onderzoek gebruikte (uitgezonderd enkele wijzigingen die ik aanbracht), volgt een uitvoeriger beschrijving van deze methode van werken later.



Hierbij bleek dat de reactie reeds in ± 24 uur afgelopen is, terwijl hiervoor in daglicht 8 à 10 dagen en in donker ± 50 dagen noodig waren. Merkwaardig was dat de reactie onafhankelijk bleek te zijn van den partielen druk van de zuurstof en dat, zooals Genthe ten minste in zijn patentbeschrijving beweert, *toevoeging van siccatief geen noemenswaardige versnelling veroorzaakt.*

Op dit beweren kom ik later uitvoerig terug.

Uit fig. 3 zien we dat drie gelijke proeven aanmerkelijke verschillen vertoonen.

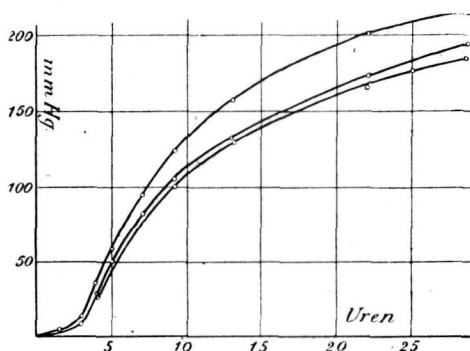


Fig. 3.

Zooals later ook al door Fahrion¹⁾ aangetoond werd, ontstaan bij de reactie peroxyd-achtige verbindingen en zou dus de gevormde autokatalysator een peroxyd zijn.

Genthe nam patent op deze wijze van vóór-oxydeeren, n.l. oliën gedurende eenigen tijd met Uviollicht te be-

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1910. 16. bldz. 722.

stralen en aldus beter geschikt te maken voor de vernisbereiding.

Van bevoegde zijde verneem ik echter, dat de resultaten niet meegevallen zijn, hoewel toch enkele fabrieken een z.g. Uviolöl in den handel brengen.

d) Hij voegde nu aan de lijnolie verschillende siccatieven toe en vond, dat deze stoffen het proces in het donker wel versnellen, maar niet in die mate als men steeds gemeend had.

Na 14 dagen is de reactie practisch geëindigd.

Hij onderzocht de werking van meerdere handelssiccatieven, vond echter weinig verschillen. Slechts de praeparaten afgeleid van lijnoliezuren hadden iets grooter droogkracht dan de andere.

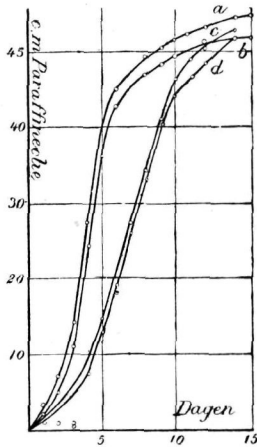


Fig. 4.

Fig. 4 geeft enkele voorbeelden. Lijn *a* en *b* stelt de oxydatie van Pb- en Mn-vrije technische lijnolievernissen voor. Lijn *c* en *d* geeft het resultaat weer van lijnolie met ongeveer 1 % harszuurlood. Sommige dezer siccatieven, vooral de lood- en mangaan-verbindingen van oliezuur, losten helder in de warme lijnolie op, sloegen echter na afkoeling in den vorm van een gelatineuse massa weer neer. De olie werd dan geschud en troebel als ze was op het filtreer papier gebracht.

Duidelijk is mij bij eigen onderzoek gebleken dat deze manier van werken niet tot goede resultaten leidt.

e). Daarna werd o.a. de reactiesnelheid bij hogere temperatuur bepaald.

De proeven werden nu uitgevoerd in een waterthermostaat bij 95° C.

Voor de absorbtie van vluchtige producten moest nog beter gezorgd worden. Pijpjes bijtende kali moesten deze producten absorbeeren.

Nu bleek de reactie practisch in 300 minuten geëindigd te zijn en het rechte gedeelte der lijn duidt, zooals op bldz. 21, weer op een verbranding van organische stof.

Fig. 5 geeft een beeld van het verloop der reacties.

Daarna gaat G e n t h e aan het berekenen van de constante uit de door O s t w a l d opgestelde en bovengenoemde vergelijking.

Hoè hij uit de zoo dikwijls afwijkende getallen iets met juistheid berekenen kan, is mij niet duidelijk geworden.

Een enkel voorbeeld toont dan ook al aan dat K alles behalve constant is. Zoo berekent hij uit de cijfers behorende bij fig. 1:

$$K = 0,00056. \quad K = 0,00486.$$

$$K = 0,00484. \quad K = 0,00380.$$

$$K = 0,00347. \quad \bar{K} = 0,00350.$$

De weinige overeenstemming in het begin van de K -waarden schrijft hij toe aan waarnemingsfouten. Bovendien werd bij deze proeven zonder thermostaat gewerkt, terwijl toch de invloed van de temperatuur een zeer belangrijke is.

Daarna toonde G e n t h e aan dat tegelijk met de oxydatie een polymerisatie plaats heeft.

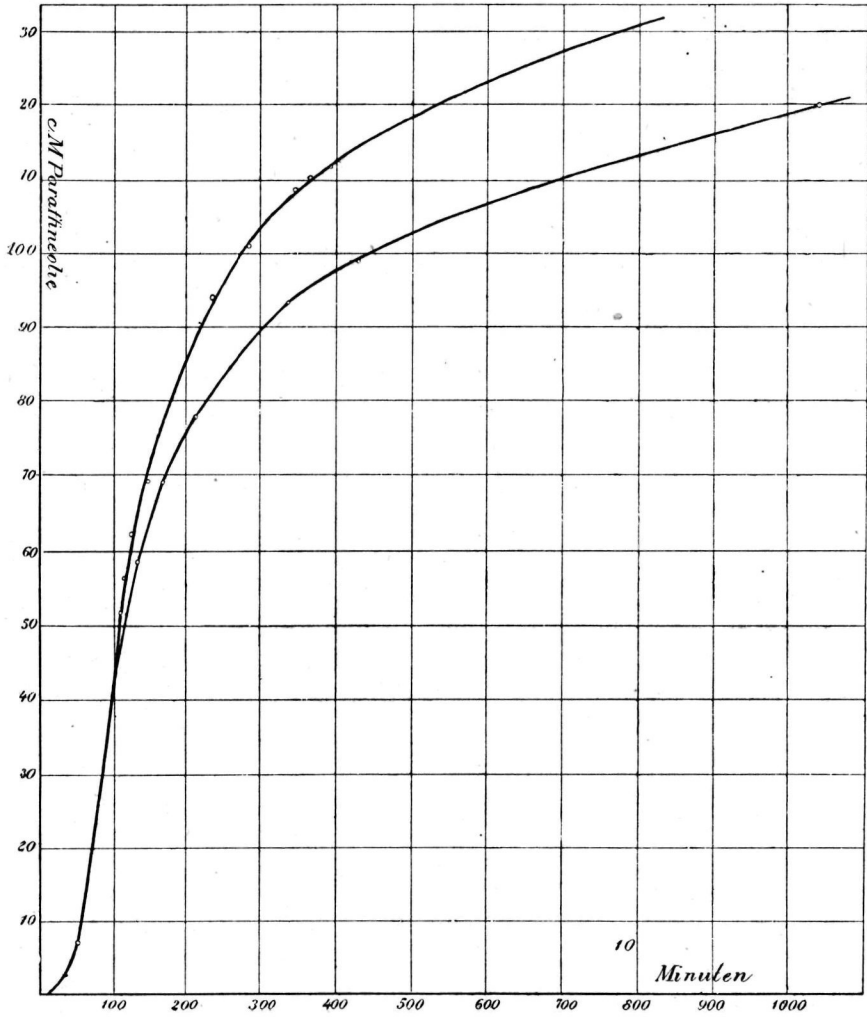


Fig. 5.

Hiertoe werd lijnolie in een bekersglas met goeden luchttoevoer op 135° C. verhit, totdat de massa vast geworden was.

Iederen dag werd het moleculair gewicht bepaald volgens de methode der kookpunts-verhooging in aetherische oplossing.

Zonder toevoeging van cijfers of nadere aanduidingen geeft hij het verloop volgens fig. 6. Later kom ik op deze kwestie terug.

Zooals we uit de figuur zien verloopt de lijn zeer regel-

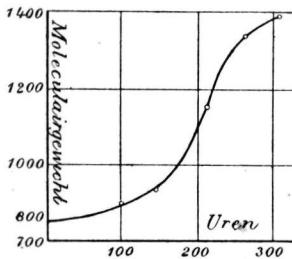


Fig. 6.

matig, terwijl toch moleculair gewichten die boven 1000 liggen niet nauwkeurig te bepalen zijn. Het is bovendien jammer dat G e n t h e geen enkele constante van de onderzochte lijnolie bepaald schijnt te hebben.

Uit het onderzoek van G e n t h e volgt, dat de zuurstofgetallen relatieve getallen zijn en gevonden worden, geheel afhankelijk van de wijze van werken, n.l. of men in het donker, in het licht, bij hooge temperatuur of met siccatief oxydeert.

De lichtstralen van kleine golflengte schijnen vooral versnellend op het oxydatieproces in te werken.

Dit komt overeen met de ervaring van schilders, dat de roode en vooral de zwarte kleuren slechté, de witte en blauwe echter goede „drogers” zijn.

HOOFDSTUK II.

Experimenteel Onderzoek.

De bepaling van de constanten der gebruikte olie.

De te onderzoeken olie was lichtgeel van kleur met een typische roode tint, had weinig reuk en een niet nader aan te duiden scherp en smaak.

Met den pyknometer werd het s.g. bij 15° bepaald op 0,9264.

Het *zuurgetal*, d.w.z. het aantal milligrammen kaliumhydroxyde noodig om 1 gram van de olie te neutraliseren, werd bepaald op 5,75.

Het *verzeepingsgetal*, d.w.z. het aantal milligrammen KOH hetwelk noodig is voor de verzeeping van 1 gr. olie, werd als volgt bepaald:

± 2 gr. olie werd in een wijdmondsche kolfje afgewogen en hieraan 30 cM³. eener ongeveer half normale alcoholische kaliloog toegevoegd. Dan werd een uur met terugvloeiakoeler op het waterbad verzeept.

De resterende loog werd daarna met zoutzuur teruggetitreerd. Hieruit werd gevonden een verzeepingsgetal 193,4.

Het *joodgetal*, d.w.z. het aantal grammen jodium, dat

door 100 gram olie opgenomen kan worden, werd bepaald volgens de methoden van W y s ¹⁾ en H a n u s ²⁾.

De hiervoor noodige oplossingen werden aldus gemaakt:

13 gr. jodium worden in 1 liter ijsazijn opgelost en de titer dezer oplossing met natriumthiosulfaat bepaald. Dan wordt droog chloorgas door de vloeistof geleid tot de titer verdubbeld is. Aan den kleuromslag der vloeistof ziet men na eenige oefening, wanneer dit punt bereikt is.

Deze oplossing heeft het voordeel lang denzelfden titer te behouden.

Eenvoudiger is nog de oplossing van H a n u s.

8 gram broom en 14 gram jodium worden in 1 liter ijsazijn gebracht en het geheel gedurende één nacht in water van $\pm 40^{\circ}$ C. gezet. Den volgenden morgen is de oplossing voor het gebruik gereed en blijft maanden lang onveranderd.

Alle in het vervolg opgegeven joodgetallen zijn volgens beide methoden naast elkaar bepaald en het gemiddelde opgegeven. De verschillen waren zeer onbelangrijk.

Het joodgetal werd nu op de volgende manier bepaald:

300 m.gr. olie werden in een literkolf opgelost in 10 cM³. CCl₄ en hieraan uit een buret 25 cM³. der joodchlorid respectievelijk 25 cM³. der joodbroomoplossing toegevoegd.

Tegelijkertijd wordt een blinde proef, dus zonder olie ingesteld. Zoo nu en dan werd geschud en na 1 uur staan

1) B.B. 1898 31. 750.

2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 4. 913.

20 cM³. eener 10 % joodkaliumoplossing toegevoegd en verdund met 400 cM³. water. Hierna werd getitreerd met $\frac{1}{10}$ n. natrium-thiosulfaat oplossing. Door vergelijking met de blinde proef is dan te berekenen, hoeveel jodium de olie geabsorbeerd heeft. Gevonden werd:

Volgens W i j s 137,7 137,4

Volgens H a n u s 137,3 137,0

De olie had dus een tamelijk hoog joodgetal. Het hoogste wat ik voor sojaolie in de literatuur kon vinden was 142.

Daarna werd in aansluiting met latere onderzoekingen bepaald het totaal aantal vetzuren, het z. g. *Hehnergetal*.

Hiertoe worden \pm 3 gram olie in een met glasstaafje gewogen porceleinen schaalpje afgewogen en met alcoholische kali op het waterbad verzeept tot alle alcohol verdwenen is.

De gevormde zeep wordt in 50 cM³. warm water opgelost en deze oplossing na afkoeling in een scheidrecter gebracht.

Daarna worden 30 cM³. petroleum-aether (kookpunt beneden 70° C.) en 10 cM³. 10 % zoutzuur toegevoegd en schudt men flink uit. Men laat een nacht overstaan, laat dan de zure vloeistof onderaan wegloopen en schenkt de aetherlaag af in een gewogen porceleinen schaalpje. Na herhaald uitschudden met petroleumaether dampst men voorzichtig op het waterbad in en weegt. Gevonden werd 94,3 % totaal vetzuren.

Het leek mij nu ook van belang deze vetzuren te splitsen in verzadigde en onverzadigde zuren en in de laatste te onderzoeken of linoleenzuur aanwezig was.

Immers de twee publicaties over het sojaolie-onderzoek

in mijn literatuuroverzicht op blz. 5 genoemd, zijn met elkaar in strijd. Keimatsu vindt *geen*, terwijl Matthes en Dahle *wel* linoleenzuur vinden.

De scheiding der onverzadigde en verzadigde zuren geschiedt meestal volgens de methode van Varrentrapp, hoewel Fahrion¹⁾ aangetoond heeft, dat de methode onnauwkeurig is. Ik handelde nu als volgt:

± 10 gr. sojaolie werden met alcoholische kali op het waterbad verzeept en verwarmd tot alle alcohol verdampt was.

De zeep werd in heet water opgelost, deze oplossing met azijnzuur zwak aangezuurd en daarna met verdunde kaliloog geneutraliseerd onder gebruik van phenolphtaleïne als indicator. Hierna werd een kleine overmaat van een kokende 10 % loodacetaat-oplossing aan de verwarmde zeepoplossing toegevoegd.

De loodzouten scheiden zich meestal aan den wand van het vat af.

Men laat staan tot afgekoeld is, dan is de vloeistof helder af te schenken. Na eenige malen met heet water uitgewassen te zijn, werden de loodzouten in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur gedroogd. Den volgenden dag werd de loodzeep flink met aether uitgeschud, zoodat de zeepmassa zich verdeelde en op het waterbad met terugvloeikoeler onder voortdurend omschudden ± 1 uur verwarmd.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1903. 16. bldz. 1197.

De loodzouten der onverzadigde zuren lossen dan in aether op.

Na afkoeling giet men de vloeistof door een vouwfilter in een scheidtrechter en spoelt de onopgeloste loodzeepen met aether op het filter.

Het is raadzaam de bewerking vlug te doen verlopen, daar bij het filtreren spoedig een oxydatie optreedt, die vooral aan de randen van het papier door een scherpe geelkleuring te bemerken is. Het is dan ook aan te raden den trechter bijvoorbeeld met een horlogeglas af te sluiten.

Zijn de loodzeepen niet goed gedroogd, dan laten ze zich zoo goed als niet van de aetherische oplossing affiltreren. Door toevoeging van een weinig alcohol is dit euvel te verhelpen, hoewel het beter is de loodzeepen geruimen tijd in vacuo te drogen.

Het aetherische filtraat werd nu met verdund zoutzuur geschud, waarbij de vrij geworden vetzuren in den aether overgaan.

Het afgescheiden loodchloride werd met de onderstaande vloeistof afgelaten en de aetherlaag gewasschen tot ze niet meer zuur reageert.

De aetherische oplossing der vetzuren werd nu in een koolzuurstroom zacht verwarmd en de aether afgedistilleerd.

Er bleef een naar levertraan riekende, lichtgeel gekleurde, dikke vloeistof over.

De hoeveelheid onverzadigde zuren bedroeg $\pm 78\%$.

De afgefiltreerde loodzeepen werden eveneens, nadat ze in aether verdeeld waren, met verdund zoutzuur behandeld

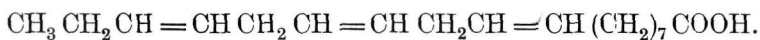
en de in den aether opgeloste vetzuren door verdamping van den aether op het waterbad gewonnen.

Gevonden werd 14,8 % verzadigde vetzuren met een joodgetal van 8,4.

Het smeltpunt der verzadigde vetzuren uit alcohol omgekristalliseerd, bedroeg 54° C.

In de onverzadigde zuren, waarvan het joodgetal 128,3 bedroeg, moest nu bepaald worden of linoleenzuur aanwezig was.

Het linoleenzuur $C_{18}H_{30}O_2$ is een onverzadigd zuur met 3-dubbele bindingen, aldus voor te stellen:



Het hexabroomlinoleenzuur $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ is onoplosbaar in azijnzuur. Van deze eigenschap wordt gebruik gemaakt om het linoleenzuur aan te toonen.

Een gedeelte der bovengenoemde onverzadigde vetzuren werd in ijsazijn opgelost en tot $\pm 5^\circ C$. afgekoeld. Daarna werd broom bijgedruppeld tot de bruine kleur niet meer verdween.

Na eenige uren staan werd gefiltreerd, herhaalde malen met ijsazijn en eindelijk met aether van 0° uitgewaschen en in vacuo gedroogd. Er bleef dan een witte kristallijne massa achter.

Na omkristalliseeren uit een warm mengsel van alkohol en benzol ¹⁾ werden witte naaldjes verkregen die smolten bij $177^\circ C$. ²⁾

¹⁾ Mij is gebleken dat dit mengsel de voorkeur verdient boven het gebruik van alkohol alleen.

²⁾ Bedford. B.B. 1909. 42. 1324 vindt $178,5^\circ C$.

Hiermede was dus de aanwezigheid van linoleenzuur in de gebruikte sojaolie aangetoond.

Nu werd het onverzeepbare gedeelte bepaald.

\pm 10 gram olie werd op het waterbad met alcoholische kali verzeept. Nadat tot droog ingedampt was, werd de zeep in water opgelost, in een scheitrechter gespoeld en na bekoeling eenige malen met aether uitgeschud. De aetherlaag scheidt zich moeilijk van de zeepoplossing af; door toevoeging van alcohol werd dit bezwaar opgeheven. De aetheruittreksels werden met water gewasschen en in een gewogen kolfje ingedampt.

Gevonden werd 0,8 % onverzeepbaar gedeelte.

Daarna werd ook het z.g. hexabromidgetal bepaald; 5 gr. olie werden opgelost in 100 cM³. aether waaraan 5 cM³. ijsazijn toegevoegd waren. De oplossing werd in een gesloten kolfje op 5° afgekoeld en nu druppelsgewijze broom toegevoegd, tot de roode kleur bleef. Na 3 uur staan werd het gevormde neerslag afgefiltreerd, met op 0° gekoelden aether uitgewasschen en bij 100° gedroogd.

Het gevonden hexabromidgetal was 2,57 % (lijnolie tot **37** %).

De brekingsindex der olie met den boterrefractometer bij 25° bepaald, werd gevonden op 1,4734.

HOOFDSTUK III.

De oxydatie der sojaolie.

a). De oxydatie bij kamertemperatuur aan de lucht.

De beste methode om de droogkracht van een olie te onderzoeken was tot op heden de zoogenaamde „glasproef” afkomstig van Lippert en vooral van Weger¹⁾.

Hierbij wordt op dunne glasplaatjes een kleine hoeveelheid, meestal niet meer dan 80 m.gr. olie over een oppervlakte van minstens 80 cm². uitgespreid en aan de lucht blootgesteld. Door wegen wordt dan de gewichtsvermeerdering bepaald.

Een voordeel van deze methode is dat ze de praktijk bij het drogen nabootst, maar een nadeel is dat slechts zeer geringe hoeveelheden olie verbruikt worden, zoodat weegfouten van grooten invloed op het resultaat zijn. Bovendien is het zoo goed als onmogelijk het gevormde harde laagje op oxyzen te onderzoeken.

In 1912 publiceerde Dr. W. Fahrion een nieuwe methode²⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1898. bldz. 490.

²⁾ Farbenzeitung No. 47, 48, 49, 50. 17e Jahrgang.

Hij liet de te onderzoeken olie door katoengaren opnemen, dat van te voren met verdunde loog uitgekookt was. Het voordeel hierbij is dat tamelijk groote hoeveelheden olie, over een groot oppervlak verdeeld, tegelijk verwerkt kunnen worden. Daarenboven, omdat de katoen bestand is tegen alcoholische loog, kunnen de oxydatieprodukten nader onderzocht worden op hun gehalte aan oxyzuren.

F a h r i o n onderzocht op deze wijze slechts enkele monsters en kan dan ook nog geen oordeel over zijn methode uitspreken; hij zegt echter: „die neue Methode ist ohne Zweifel eines weiteren Ausbaues fähig und ich würde es begrüßen, wenn auch die an der Sache interessierten Fachgenossen sich mit diesem Ausbau befassen würden”.

Het leek mij dan ook voor de hand liggend, deze nieuwe methode uit te werken bij mijn onderzoek over de oxydatie van sojaolie bij gewone temperatuur. Na een lange reeks vóóronderzoeken bleek mij eindelijk, dat de geschikste wijze van werken de volgende is.

Het katoengaren wordt eerst met verdunde, daarna met *alkoholische* kaliloog uitgekookt, en zorgvuldig met water nagespoeld. Dit uitkoken is noodig, omdat anders bij de bepaling der oxyzuren kleine garendeeltjes meegevoerd worden, die lastig te filtreeren zijn. De strengen garen worden aan de lucht uitgespreid en minstens gedurende een week gedroogd. Tot mijn schade moest ik een geheele reeks bepalingen overdoen, omdat bij een blinde proef bleek, dat het garen, na vier dagen aan de lucht gehangen te hebben, nog lang niet droog was, niettegenstaande het reeds na 2

dagen droog aanvoelde. Het garen wordt daarna in stukjes van ± 1 cM. lengte geknipt en in een gesloten stopflesch bewaard.

Fahrión gebruikte meest 3 gram garen en 3 gram olie en later 3 gram garen en 1 gram olie. Het kan zijn dat bij onderzoek van lijnolie of houtolie deze hoeveelheden praktisch zijn; mijn sojaolie begon echter eerst na 10 dagen een merkbare gewichtsvermeerdering te vertoonen.

Ik nam in 't vervolg 1 gram katoengaren en 300 m.gr. olie en daar steeds meerdere proeven (vier tegelijk) naast elkaar verricht werden, beschikte ik over $\pm 1,2$ gr. olie voor het onderzoek.

Zoo nauwkeurig mogelijk werd steeds eenzelfde hoeveelheid garen en olie in platte porceleinen schaaltes afgewogen.

De olie werd in petroleumaether opgelost en eerst dan het garen toegevoegd; door omroeren met een glasstaaf werd voor een goede verdeeling in het garen gezorgd.

Bij de onderzoekingen van Fahrión werd geen blinde proef verricht. Uit de tabel, die de gewichtsvermeerdering en vermindering naast het met olie gedrenkte garen van de blinde proef aangeeft, zal blijken hoe noodig het is een gelijke hoeveelheid garen zonder olie mee te wegen.

Alle monsters werden nu iederen dag gewogen en daarna omgekeerd. Nadat het gewichtsmaximum bereikt was, werd nog geruimen tijd de weging voortgezet, om te zien of hier, evenals dat bij lijnolie was gebleken, een gewichtsvermindering plaats heeft.

Oxydatie der Sojaolie.

Tijd in dagen.	A. % toename	B. % toename	Blinde proef toename in gr.
1	—	—	0,0138
2	— 0,4	— 0,5	0,0131
3	—	—	0,0073
4	0,25	0,27	0,0086
5	0,63	0,65	0,0025
6	0,71	0,7	0,0007
7	1,02	1,08	0,0045
8	2,3	2,1	0,0027
9	3,2	2,89	— 0,0080
10	4,1	3,0	— 0,0120
11	5,0	4,1	— 0,0080
12	5,5	4,6	— 0,0113
13	6,5	6,0	— 0,0039
14	7,4	7,1	0,0089
15	7,9	7,7	0,0009
16	8,2	8,3	0,0007
17	8,9	9,1	0,0034
18	8,7	8,95	— 0,0077
19	8,7	8,9	— 0,0107
20	8,6	8,9	— 0,0126
21	8,4	8,7	— 0,0178
23	8,4	8,6	0,0106
25	8,0	8,3	0,0084
27	7,8	7,95	0,0122
30	7,8	7,24	— 0,0008

Bij twee monsters werden gebruikt:

bij A, 1,0501 gr. katoen en 0,3130 gr. olie,
 „ B, 1,0507 „ „ „ 0,3172 „ „

en bij de blinde proef 1,0508 gr. katoen.

De gewichtsvermeerdering is opgegeven in procenten; waar gewichtsvermindering plaats had, is dit door een minusteeken aangeduid.

Zooals uit de blinde proef blijkt, varieert de gewichtsverandering sterk en wel, zoo mij bleek, tengevolge van den vochtigheidstoestand van de lucht. Den 13^{en}, 14^{en} en 15^{en} dag der proef was het weer regenachtig, de andere dagen afwisselend.

De porceleinen schaaltes werden onder een glazen afdakje voor stof beschut en buiten direct zonlicht opgesteld. De kamertemperatuur was vrij constant, $\pm 58^{\circ}$ Fahrenheit.

Zooals we zien wordt eerst na 17 dagen het maximale zuurstofgetal op $\pm 9\%$ bereikt.

F a h r i o n vond voor lijnolie, bij gebruik van 3 gram garen $+ 3$ gr. olie na 10 dagen, en voor 3 gr. garen $+ 1$ gr. olie na 6 dagen $\pm 13\%$.

W e g e r en M e i s t e r vonden bij lijnolie, volgens de glas-methode, na ± 5 dagen $\pm 17\%$.

Het ligt zeer voor de hand, dat men volgens de katoengaren-methode lagere zuurstofgetallen zal vinden, dan volgens de glasplaat-methode.

Bij de eerste zullen n.l. de vluchtige produkten beter kunnen ontwijken dan bij de tweede, immers bij de glas-

plaatjes zal een gedeelte dezer vluchtige stoffen in het gelatineuse laagje achterblijven, wat bij de uiterst fijne, bijna moleculaire verdeling op de katoenvezels niet het geval is.

Een nadeel der katoengaren-methode is, dat niet met zekerheid geconstateerd kan worden, wanneer de olie droog is, hetgeen, hoewel onnauwkeurig, bij de glasplaatjes met den vinger is na te gaan.

Wel bemerkt men bij het omkeeren van de katoenmassa of deze nog aan den kant blijft kleven; ik bemerkte dit na 15 dagen. Verschillende onderzoekers toonden aan dat bij de glasplaat-methode het z.g. „droog zijn” dikwijls niet samenvalt met de maximale gewichtsvermeerdering.

Voor vergelijkende bepalingen lijkt mij (zooals later nader zal blijken) de katoengaren-methode echter zeer geschikt en zal zich denkelijk beter algemeen laten invoeren dan de glasplaat-methode, die tot nu toe door Mulder, Weger, Lippert en Meister is toegepast.

Het ligt voor de hand dat men zich afvraagt: waarvandaan het verschil in de maxima der zuurstof-opneming bij lijnolie en sojaolie?

Vergelijken we de samenstelling van sojaolie met die van lijnolie, dan valt ons in hoofdzaak het verschil in gehalte aan *linoleenzuur* op.

Het leek mij daarom de moeite waard te onderzoeken in hoeverre een verhoogd linoleenzuurgehalte verandering brengt in de gevonden cijfers. Weliswaar is in beide oliën

het linoleenzuur aan glycerine gebonden, doch daar uit verschillende onderzoeken blijkt, dat ook het zuurgehalte bij de oxydatie stijgt, kan men aannemen dat bij de oxydatie vrij zuur gevormd wordt.

Bij het ransig worden van vetten wordt immers ook verondersteld dat eerst de vetzuren uit de glyceriden vrijkomen.

Ik bracht nu bij de sojaolie 25 % linoleenzuur en behandelde dit mengsel op dezelfde wijze als hierboven aangegeven.

A, genomen 1.0014 gr. katoen en 0.3180 gr. olie + 25 % linoleenzuur.
B, „ 1.0008 „ „ „ 0.3109 „ „ + 25 % „

In het vervolg zijn de veranderingen bij een blinde proef niet opgenomen in de tabel, maar wel in rekening gebracht.

Oxydatie van sojaolie + 25 % linoleenzuur.

Tijd in dagen.	A. % gewichtstoename	B. % gewichtstoename.
1	1,2	1,0
3	2,9	2,5
4	5,2	4,8
5	8,7	8,6
7	11,2	11,0
8	12,4	12,2
9	12,7	12,6
10	12,5	12,6
11	12,5	12,6
12	12,4	12,6

Vergelijken we deze uitkomst met de resultaten in de voorgaande tabel, dan zien we een aanzienlijk verschil. Bij de oxydatie van sojaolie alleen, wordt het maximum van $\pm 9\%$ eerst na 17 dagen bereikt, terwijl bij toevoeging van 25% linoleen zuur een maximum van 12,7% reeds in 9 dagen bereikt is.

Op dezelfde wijze werd nu zuivere lijnolie ¹⁾ onderzocht en hierbij na 8 dagen een maximale gewichtsvermeerdering van 12,9% gevonden. (Fahrion vond bij 3 gr. garen + 3 gr. olie na 10 dagen $\pm 13\%$).

Om het verschil in linoleenzuurgehalte van de beide oliën duidelijker te doen spreken werd van de lijnolie het hexabromidgetal bepaald, en gevonden op 23,4; terwijl bij de sojaolie voor dit getal 2,57 gevonden werd.

Volgens verschillende onderzoekers bevat dan ook lijnolie 35—45% en de sojaolie $\pm 6\%$ linoleenzuur.

Vergelijken we nu de hierboven verkregen resultaten met elkaar, dan volgt hieruit, *dat de oorzaak van de langzame oxydatie van de sojaolie gelegen is in het geringe gehalte aan linoleenzuur.*

Volgens de z.g. autoxydatie-theorie van Engler en Weissberg ²⁾ nemen de dubbel gebonden koolstofatomen der onverzadigde verbindingen geen zuurstofatomen op,

¹⁾ De gebruikte lijnolie was een geraffineerde lijnolie van de Deutsche Pharmacopee.

²⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904.

maar worden zuurstof*moleculen* opgenomen. Er ontstaan primair peroxyden, die de eigenschap hebben, de helft van de opgenomen zuurstof gemakkelijk aan andere oxydabele lichamen af te staan. Deze lichamen, die de afgestane zuurstof dan opnemen, noemen zij „Akzeptoren.”

Onder bepaalde omstandigheden kan het onverzadigde lichaam zelf als akzeptor fungeeren, dat wil zeggen, het neemt eerst moleculaire zuurstof op en later uit het primair gevormde peroxyde, atomistische zuurstof. Als er geen akzeptor voorhanden is, dan kunnen de peroxyden hun actieve zuurstof tot „eigen oxydatie” gebruiken, d.w.z. zij ondergaan een moleculaire omzetting, terwijl daarnaast nog polymerisatie kan optreden.

Wat de oxydatie der onverzadigde vetzuren en hunne esters betreft, rekenen Engler en Weisberg deze oxydatie tot de z.g. „directe autoxydatie”. Zij nemen n.l. aan dat bijvoorbeeld lijnolie niet als akzeptor fungeert, doch uitsluitend *moleculaire* zuurstof opneemt.

Meestal verloopt de directe autoxydatie aldus:

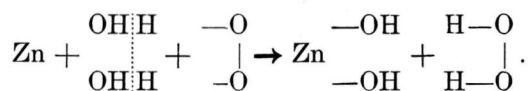


of $\text{AO}_2 + \text{A} \rightarrow 2\text{AO}$ (A autoxydator en zelf-akzeptor).

Meestal bemerkt men van het superoxyd niet veel, vooral niet als de reactie snel verloopt.

Tegenover de „directe autoxydatie” staat nu de „indirecte autoxydatie”. Hierbij is het lichaam, dat de autoxydatie veroorzaakt, niet gelijktijd de zuurstofbinder, maar liever de vormer van een secundair autoxydatieprodukt.

Dergelijke indirecte autoxydatoren zijn meestal waterstofatomen, die dan zuurstof*moleculen* opnemen en H_2O_2 vormen, bijvoorbeeld:



De katalytische verschijnselen die bij de autoxydatie optreden, noemen Engler en Weissberg „autoxykatalyze”.

Nu meent A. Genthe dat het drogingsproces der lijnolie een „autoxykatalyze” is, en dat dus de bij de oxydatie gevormde peroxyden katalysatoren zijn.

Hij staat hierbij dus tegenover de meening van Engler en Weissberg, die de oxydatie van lijnolie indeelen bij het hoofdstuk: „directe autoxydatie”.

Het leek mij nu van belang na te gaan of een linoleenzuur-peroxyde ook een belangrijke *versnelling* in de oxydatie teweegbrengt, dus als katalysator werkt.

Zooals bekend is, wordt de zuurstof bij langdurige bestraling met ultraviolet licht geozoniseerd en kan men bij inwerking van ozon op een of ander oxydeerbaar lichaam peroxydvorming verwachten.

Van deze gedachte ging ik uit om linoleenzuurperoxyde te verkrijgen.

5 gram linoleenzuur werd in een buis van Uviolglas met zuurstof ingesmolten en onder omschudden 10 uur lang aan de straling van een kwikdamplamp blootgesteld.

Na opening van de buis bleek de vloeistof iets geler gekleurd te zijn en een oplossing in alcohol gaf met titaanzwavelzuur een duidelijke geelkleuring, als bewijs van de peroxydvorming.

Van dit geoxydeerde linoleenzuur werd nu 25 % bij sojaolie gevoegd, en dit mengsel op de aangegeven wijze door verdeling in katoengaren aan de lucht blootgesteld.

In de volgende tabel zien we het resultaat:

A. 1,0004 gr. katoen en 0,2847 gr. olie.

B. 1,0002 gr. " " 0,2874 " "

Oxydatie van sojaolie + 25 % geoxydeerd
linoleenzuur.

Tijd in uren.	A.	B.
	% gewichtstoename	% gewichtstoename.
8	1,01	1,02
30	1,3	1,43
54	3,6	3,8
80	4,9	5,1
105	8,0	8,3
130	10,7	11,1
155	12,6	12,9
180	13,6	13,7
204	14,1	14,2
228	14,3	14,4
240	14,1	14,2

We komen hier tot de conclusie dat het peroxyde tot geen *versnelling*, wel echter tot het opnemen van *meer* zuurstof aanleiding geeft.

Het is dan ook geheel onjuist van een autokatalyse te spreken.

Is nu in een geoxydeerde sojaolie een peroxyde aan te toonen? Ter beantwoording dezer vraag werd een geoxydeerde sojaolie met alcohol 24 uur neergezet en zoo nu en dan geschud. Na filtratie gaf de oplossing met titaanzwavelzuur een geelkleuring, die echter eerst na 2 uur duidelijk te herkennen was.

Een beter resultaat werd verkregen *indien de olie niet geheel afgeoxydeerd was.*

Hiermede is dus bij de oxydatie de vorming van een peroxyd als tusschenprodukt aangetoond.

Om het gehalte aan oxyzuren te bepalen werden nog 3 gr. olie in 10 gr. katoengaren verdeeld en 30 dagen aan de lucht bloot gesteld.

De massa werd met alcoholische loog op het waterbad verwarmd, met warm water uitgetrokken en gefiltreerd.

Op de vroeger aangegeven wijze werden de oxyzuren bepaald en daarbij 38,4 % gevonden.

Uit deze onderzoekingen volgt dus:

- 1) bij de oxydatie worden primair peroxyden gevormd,
- 2) het linoleenzuurgehalte van een olie verhoogt het oxydatievermogen,
- 3) de oxydatie is geen autoxykatalyse.

b). Oxydatie van de olie bij 70° C. in zuurstof.

Om den invloed van de temperatuur op de oxydatie te leeren kennen en tegelijkertijd het *verloop* van de reactie te bestudeeren, maakte ik een inrichting, waarbij voortdurend de zuurstofopname volumetrisch bepaald kon worden.

Van Dr. A. Genthe te Worms nam ik eenige fleschjes over, die hij voor zijn lijnolie-onderzoek had laten maken en die ik behoudens eenige veranderingen op dezelfde wijze gebruikte.

In onderstaande figuur is *A* een fleschje van gewoon glas en 250 cM³. inhoud. Op dit fleschje is aangebracht een ronde ingeslepen stop, waardoor een buisje *a* met

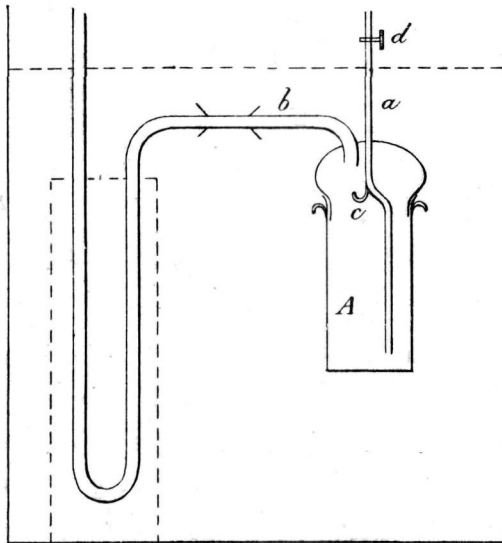


Fig. 7.

kraan *d* en glazen haakje *c* en een ander buisje *b* met slijpstuk gaat.

Aan het slijpstuk van *b* werd een lange manometer met kwik gevuld bevestigd.

Achter den manometer was een glazen schaalverdeeling aangebracht om niveaoverschillen af te lezen.

Aan het haakje *c* werd nu naar model van Dr. Genthe een lichaam van filtreerpapier gehangen, waarvan onderstaande teekening een denkbeeld geeft.

Een stuk filtreerpapier lang 30 cM. en breed 10 cM. werd gevouwen, van openingen voorzien en door middel van kleine glazen ringen tot een walsje gebogen.

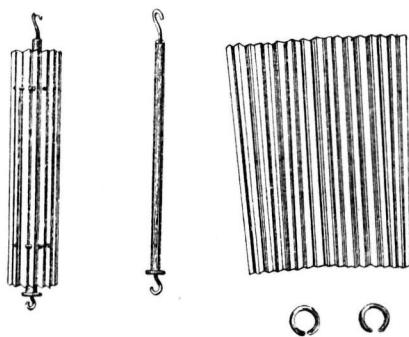


Fig. 8.

Aan een aluminium draad die door een glasstaafje gaat, kon dit papieren walsje aan het haakje *c* worden opgehangen. Om het papieren walsje waren nog dikke glazen ringen, door een glazen staafje verbonden aangebracht, teneinde te beletten dat de pijpjes kaliumhydroxyde (zie verder), die rechtop en evenwijdig aan het papier in het fleschje stonden,

tegen het papier aan zouden vallen. Op dit filtreerpapier werden nu telkens zoo nauwkeurig mogelijk 300 m.g. sojaolie gebracht.

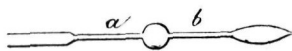


Fig. 9.

Ik maakte daartoe een pipet van nevenstaanden vorm:

a en *b* zijn capillaire buisjes die aan wijdere buisjes waren aangesmolten. Door het aanbrengen van merkteekens op de capillaire buisjes gelukte het mij een pipet te vervaardigen, waaruit vrij constant (op 2 à 3 m.g. nauwkeurig) 300 m.g. olie op het papier gebracht konden worden.

Daar ik bij de verhoogde temperatuur een belangrijke oxydatiesnelheid verwachtte, moest gezorgd worden voor een goede opname der vluchtige produkten, die, zooals andere onderzoekers al uitgemaakt hebben, in hoofdzaak uit lagere vetzuren bestaan.

Hiertoe werden dan 6 à 7 stangen KOH in het fleschje gezet.

Om den invloed van verandering der atmosferische lucht uit te schakelen, werd steeds een blinde proef tegelijk met de werkelijke proeven verricht, dus volkomen eenzelfde inrichting gemaakt, maar zonder olie op het papier.

Door de kraan *d* konden de fleschjes met zuurstof gevuld worden.

Steeds werden 2 fleschjes met olie en 1 zonder olie met elkaar vergeleken.

Ik probeerde eerst de fleschjes in een waterthermostaat te zetten en de manometers daarbuiten af te lezen.

Het gelukte mij op deze wijze niet, eenigszins betrouwbare waarnemingen te verkrijgen, terwijl bovendien de vluchtige produkten gedeeltelijk boven in den manometer condenseerden

Er moest toen een inrichting gemaakt worden, die alle drie de fleschjes met de manometers er bij constant op 70° kon houden. Dit geschiedde nu als volgt:

In een groot koperen waterbad van ± 80 L. inhoud, waarin twee dikke spiegelruiten waren aangebracht, bevond zich op $\frac{1}{3}$ van de hoogte een kopergaas, waarop de fleschjes konden staan, terwijl de manometers tot op den bodem van het waterbad afhingen.

Door de spiegelruiten was men in staat de manometers af te lezen.

Een groote kransbrander, die de watermassa in ± 5 uur op 70° bracht, en een klein brandertje dat verbonden was met een toluol-regulator, hielden zonder moeite de temperatuur op 0.2° C. constant, wanneer goed werd geroerd.

Nacht en dag moest het toestel gecontroleerd worden om te zien of het betrouwbaar was.

De glazen fleschjes werden van koperen bussen voorzien, die bodems van kopergaas hadden, zoodat het water om het fleschje kon opstijgen en toch tegelijk belet werd, dat de fleschjes gingen drijven.

Al spoedig bleek dat de fleschjes van bijzondere sluiting moesten voorzien worden, daar de manometers steeds na 5 à 6 uur lekten. De stoppen werden gesmeerd met z.g. Ramsayvet, d.i. een mengsel van vaseline en caoutchouc, terwijl

bovendien een koperen veer, die aan de op zij aangebrachte glazen aanzetstukjes bevestigd kon worden, de stoppen aangedrukt hield.

De fleschjes met filtreerpapier + olie werden nu met droge zuurstof gevuld en bij geopende kraan (die boven water uitstak) aan de manometers bevestigd en in het water neergelaten.

Meestal werd na een kwartier de kraan gesloten en gewacht tot de manometers een constanten overdruk aangaven.

In het begin werd om het half uur, na 3 uur echter om de 15 à 20 minuten afgelezen. Ten slotte verkreeg ik zeer goed vergelijkbare resultaten. Vooral in het begin daalden de beide manometers der oliefleschjes volkomen gelijk.

Onderstaande tabel geeft de 2 seriën waarnemingen weer, die ook grafisch worden voorgesteld.

Op de horizontale as is de tijd gegeven in minuten; op de verticale as de onderdruk in mM. kwik.

Zooals we zien, begint de reactie merkbaar na 150 minuten, gaat tot ± 500 minuten met sterk toenemende en daarna met verminderende snelheid voort, om bij ± 1800 minuten geëindigd te zijn.

De figuur vertoont een *S*-vorm.

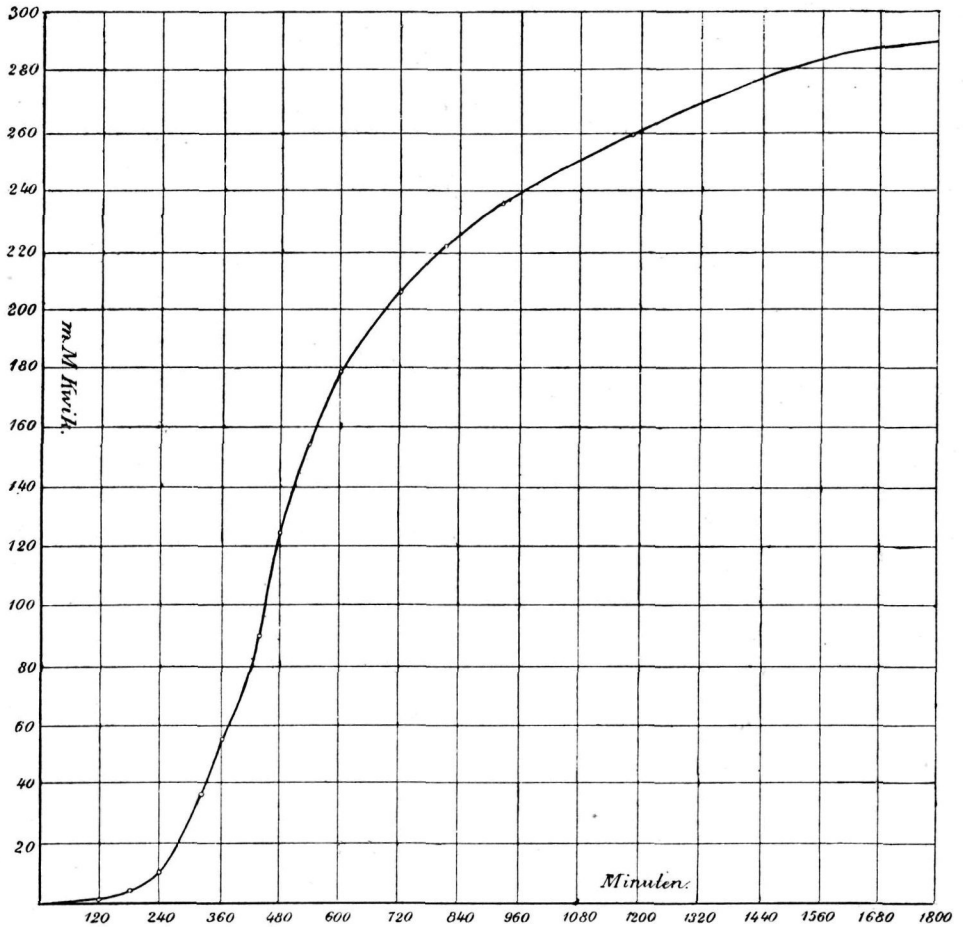


Fig. 10.

Oxydatie bij 70° C.

tijd in minuten.	A.	B.
	afname in m.M. Hg.	afname in m.M. Hg.
90	0,3	0,3
120	0,4	0,4
150	0,6	0,6
180	3,4	3,5
195	4,4	4,4
205	7,2	7,3
220	9,7	9,6
235	12,5	12,4
250	16,7	16,6
265	20,5	20,5
280	26,2	26 0
295	31,4	31,3
310	36,6	36,6
325	44,6	44,5
340	51,2	51,0
360	56,7	56,5
475	62,7	62,7
390	68,7	68,6
410	77,4	77,4
425	91,5	91,5
450	103,7	103,6
480	124,4	124,3
510	139,7	139,7
540	153,6	153,1
570	165,8	165,1
605	178,6	178,0

tijd in minuten.	A. afname in m.M. Hg.	B. afname in m.M. Hg.
635	184,8	184,2
660	193,5	192,9
720	205,4	204,8
810	223,3	221,6
870	231,2	230,5
910	235,6	234,7
950	237,8	237,0
1190	259,6	258,7
1310	269,1	268,4
1360	272,4	271,5
1420	276,7	275,8
1540	283,1	282,5
1660	287,3	286,2
1780	290,2	289,3
1900	290,2	289,5

Deze proeven hebben slechts kwalitatieve waarde, doen alleen zien hoe de reactie verloopt en geven slechts onnauwkeurig de zuivere zuurstofopname aan.

Immers is het onmogelijk met juistheid vast te stellen waar de additie van zuurstof ophoudt en de verbranding der organische stof begint.

c). De oxydatie van de olie bij 150° C. aan de lucht.

In een bekeerglas, geplaatst in een luchtbad, werd ± 400 gram olie geruimen tijd op 150° C. verhit. Boven het bekeerglas en dicht bij het olieoppervlak werd een wijd lampenglas in een statief vastgehouden. Dit lampenglas werkt als schoorsteen en zorgt dus voor goeden luchttoevoer. Het luchtbad werd door een microbrander verwarmd en de temperatuur kon door nauwkeurige regeling op 1 à 2° C. constant gehouden worden. Iederen dag werd een gedeelte der olie met een glazen buisje uit het bekeerglas opgezogen en hiervan het moleculairgewicht bepaald, volgens de methode van de vriespuntsverlaging in benzol.

Na ± 300 uur was de olie vast geworden, d.w.z. tot een caoutchoucachtige massa ingedikt.

Uit de hieronder volgende tabel zien we, dat het moleculairgewicht steeds stijgt.

De cijfers zijn op geheele getallen afgerond, daar dergelijke hoge moleculairgewichten niet nauwkeurig te bepalen zijn.

Ieder cijfer is het gemiddelde uit twee bepalingen; het eerste cijfer van sojaolie zelf, is een gemiddeld uit vier bepalingen.

Na het getal 1730 werd het moleculairgewicht niet meer bepaald wegens de steeds grooter wordende onnauwkeurigheid en vooral ook omdat de olie zóó dik vloeibaar werd,

dat ze zoo goed als niet meer in het toestel te schenken was en bovendien steeds slechter in benzol oploste.

Tot het getal 1300 zien we een vrij regelmatig verloop.

Figuur 11 stelt het verloop uit de tabel voor.

Na 266 uur verhittens moest ik nog 2 dagen doorgaan voor de olie tot vast ingedikt was.

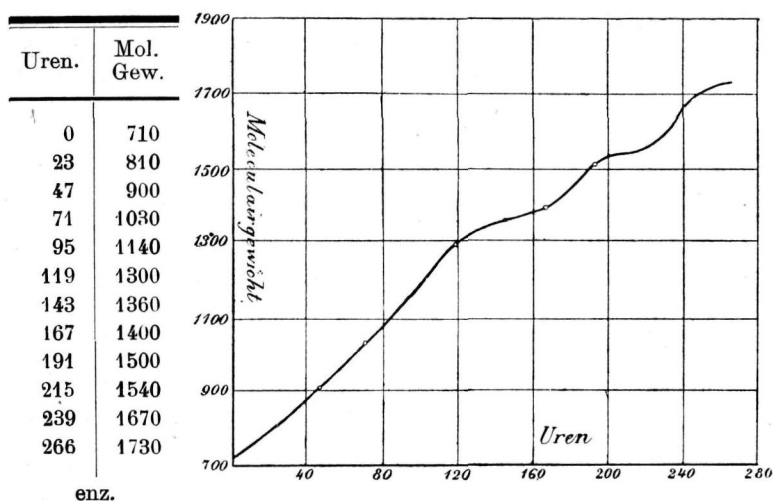


Fig. 11.

Bij het begin der verhitting geeft de olie een zeer door-
dringende, stekende lucht af. Deze lucht wordt na \pm 2
dagen minder sterk, terwijl de olie, die eerst iets donkerder
gekleurd werd, helderder wordt en een eigenaardige roode
tint krijgt bij doorvallend, waar zij groen fluoresceerend bij
opvallend licht is.

Hierna werden nog eens 400 gr. olie op dezelfde wijze,
maar nu op 135° verhit. Na 14 dagen werd een bijna

reuklooze, heldere, mooi rood schijnende, dikke olie verkregen.

Met den pyknometer werd het s.g. bij 15° op 0.9588 bepaald.

Het moleculairgewicht steeg ook wel, maar niet zoo snel als bij de verhitting op 150° C.

Uit deze stijging van het moleculairgewicht volgt dus in ieder geval, dat gedurende de verhitting een condensatie of een polymerisatie heeft plaats gehad; welk van de twee is niet uit te maken, al zijn er argumenten (bldz. 88) die voor het eerste pleiten.

Ik wenschte nu ook na te gaan hoever de oxydatie der olie was gegaan.

Een goede maatstaf om dit te kunnen beoordeelen is de bepaling van het gehalte der oxyzuren volgens de methode van Fahrion¹⁾.

Fahrion zegt dat bij het opnemen van zuurstof, uit het linol en uit het linoleenzuur der drogende oliën amorphe oxyzuren gevormd worden.

De oxyzuren van de vetzuren zijn in petroleumaether onoplosbaar, hunne glyceriden zijn echter wel oplosbaar, zoodat een olie tamelijk sterk geoxydeerd kan zijn en toch nog in petroleumaether oplosbaar.

Ter bepaling van de oxyzuren volgt men dezelfde methode van werken als bij die van het Hehner-getal, zooals op bladz. 30 is aangegeven.

¹⁾ Die Chemie der trocknenden Öle von W. Fahrion, bldz. 77.

De uit de kalizeep met zoutzuur bereide vetzuren worden eenige malen met petroleumaether uitgeschud.

De onoplosbare oxyzuren vormen klompen beneden de aetherlaag, of blijven tegen den wand van den scheidrechter vastkleven.

Nadat de petroleumaether verwijderd en nagespoeld is, worden de oxyzuren in warmen alcohol opgelost en de alcoholische oplossing in een gewogen porceleinen schaal op het waterbad ingedampt tot alle alcohol verdwenen is.

Voor de op 150°C . verhitte olie werden gevonden 31,8 % oxyzuren en 63,0 % oplosbare vetzuren.

De overeenkomstige cijfers voor de op 135°C . verhitte olie waren 27,2 % en 66,5 %.

Fahriou analyseerde een z.g. geblazen lijnolie, die voor linoleum gebruikt wordt, en vond: 21 % oxyzuren en 69,6 % in petroleumaether oplosbare zuren.

Uit dit onderzoek volgt m.i. met volkomen zekerheid, dat sojaolie in de linoleumfabrieken een afzetgebied kan vinden ¹⁾.

Ook het joodgetal werd nog bepaald en daarvoor gevonden: bij de op 150°C . verhitte olie 64,8.

” ” ” 135°C . ” ” 65,7.

In aanmerking nemende dat het oorspronkelijk joodgetal ± 137 was, beteekent dit, zooals we zien, een aanzienlijke daling.

¹⁾ Zie literatuuroverzicht blzd. 16.

d). Oxydatie onder den invloed van ultravioletlicht.

Reeds lang is bekend dat verschillende chemische reacties onder den invloed van licht, speciaal van ultraviolet licht, met grooter snelheid verlopen.

Een indeeling en bespreking dezer reacties geeft Dr. F. Weigert in zijn boek: die Chemischen Wirkungen des Lichts.

De eerste, die van dit belangrijke verschijnsel nut voor de praktijk heeft trachten te trekken, is Dr. A. Genthe geweest, die naar aanleiding van zijn reeds meer genoemde lijnolieonderzoekingen patent nam op de bereiding van z.g. „Uviolöl” ¹⁾.

Het gedeelte van de Patentanspruch dat voor ons van belang is luidt aldus:

„Verfahren zur Herstellung von Leinölprodukten, dadurch gekennzeichnet, dasz bestimmte, für den Leinöltrockenprozess eigentümliche Peroxyde vorgebildet werden, entweder dadurch, dass Leinöl unter Oberflächenentwicklung dem Luftsauerstoff und kurzwelligem Licht ausgesetzt wird, oder dadurch, dasz Leinöl im Anodenraum unter Verhältnissen oxydiert wird, die Peroxydbildung gestatten z. B. in schwach alkalischer Glaubersalzlösung mit Bleielectroden. Die gebildeten peroxydartigen Verbindungen sind die eigentlichen

¹⁾ D. R. Patent. 19 5663.

den Trockenprozess beschleunigenden Katalysatoren, während alle anderen Trockenmittel nur Pseudokatalysatoren sind die ihrerseits die Bildung der ersteren beschleunigen. Die erhaltenen Leinölprodukte sind besonders wertvoll, weil die Aufstriche schnell en gleichmässig durch die ganze Schichtendicke hindurch ohne Haut- en Riszbildung erstarren en ein glänzendes, emailartiges Aussehen haben. Die aufgetrocknete Schicht ist nicht klebrig, sondern hart en emailartig u. s. w."

Voor zoover mij bekend is, wordt in twee fabrieken het patent toegepast, n.l. te Langelsheim bij Goslar en te Eltville bij Frankfurt a. Main.

Aan den laatste fabrikant te Frankfurt bracht ik een bezoek om mij van een en ander op de hoogte te stellen. Het spreekt vanzelf dat het gefabriceerde produkt hemel-hoog geprezen werd.

Ook vond ik in de literatuur vermeld, hoe de Uviolöl gemaakt wordt en wel door Ingenieur Konrad Hahn te Jena. „Über die Uviollampe" ¹⁾. Hij zegt:

„Volgens het patent van Dr. Genthe wordt lijnolie gebleekt en tot indikking voorbereid (?) door bestraling met Uviollampen.

De Uviollampen, voorzien van beschermglazen uit Uviolglas, zijn in een vat met olie ondergedompeld, in ieder vat ± 20 lampen in 1000 K.G ruwe olie. De olie wordt eerst op 80° C. verwarmd, daarna de lampen aangestoken, terwijl

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1908, II, bldz. 1441.

men lucht in fijne verdeeling in de olie blaast. De lampen moeten zelf door een luchtstroom gekoeld worden. De nu optredende reactie geeft genoeg hitte, zoodat niet verder kunstmatig verwarmd behoeft te worden. Dan nemen 100 K.G. lijnolie 5 K.G. zuurstof op.

Om 100 K.G. olie te bleeken heeft men een stroomverbruik van ± 6 kilowatturen noodig, terwijl de druk der ingeblazen lucht ± 3 meter water bedraagt.

Het proces is zeer oeconomisch en verloopt snel".

Men zou uit dit alles toch zeker verwachten, dat de z.g. Uviolöl uitstekend voldoet.

En toch, waar ik ook informeerde, overal hoorde ik klachten en zelfs Dr. Fahrion schreef mij, dat de resultaten met Uviolöl niet aan de verwachtingen voldaan hadden.

Toch meende Genthe uit zijn Uviolproeven aangetoond te hebben, dat bij de belichting in zuurstof een katalysator ontstaat die het proces versnelt, ja hij ging zelfs verder en vond:

„Im Uviollicht waren die Sikkative vollkommen wirkungslos" en juist op grond van deze laatste uitspraak nam Genthe patent op de Uviololie-bereiding.

Zooals uit mijn verder onderzoek zal blijken, beïnvloeden de siccatieven het proces onder bestraling van ultraviolet licht integendeel *in hooge mate*.

Bij zijn proefnemingen heeft Genthe twee fouten gemaakt, n.l. dat hij te kleine hoeveelheden siccatief gebruikte (1 %), terwijl in de praktijk altijd meer genomen wordt, en dat de siccatieven niet voldoende in de olie waren opgelost. Immers

Gen the schrijft zelf, dat na eenigen tijd het siccatief in den vorm van een gelatineus neerslag zich weer in de olie afzette. Het leek mij nu van belang eens een monster van Uviolöl op oxyzuren, zuurgetal en joodgetal te onderzoeken. Op het etiket stond Uviol Soya I, het fleschje bevatte een zeer licht geel gekleurde olie, iets dikker dan mijn sojaolie, maar reuk en smaak waren weinig verschillend.

Ik vond: oxyzuren 7,3 %
 zuurgetal 4,7
 joodgetal 117,1.

De olie geruimen tijd met alcohol uitgeschud gaf na 2 uur staan *geen* geelkleuring met titaanzwavelzuur, hetgeen totale afwezigheid van peroxyden beteekende.

Trouwens zooals de wijze van bereiding aangeeft, wordt de olie bij de belichting o.a. op 80° C. verwarmd; hierbij ondergaan waarschijnlijk de gevormde peroxyden een verandering.

Vergelijken we het gehalte oxyzuren met het getal door mij gevonden in vergeoxydeerde sojaolie, dan zou daar uit moeten volgen, dat bij de bereiding globaal $\pm \frac{1}{5}$ der olie geoxydeerd was. Met dit onderzochte monster werden in het Natuurkundig Laboratorium der Technische Hoogeschool te Delft proeven genomen om te zien, of de olie werkelijk als blanke vernis te gebruiken was en de resultaten waren verre van gunstig.

1°. De olie droogde zeer langzaam, bleef kleverig en rimpelde bij het opdrogen zeer sterk.

2°. De olie trok in het hout en bleef na drogen dof.

Ook met zinkwit vermengd en op metaal uitgestreken,

te dikke laag

voldeed de olie in geen enkel opzicht aan een zelfs middelmatigen eisch van vernis, en was dus als zoodanig absoluut onbruikbaar.

Door het nu volgend onderzoek zal dan ook aangetoond worden, dat de technisch bereide Uviol-sojaolie *niet* als vernis te gebruiken is. Ik vond n.l.:

1°. dat hoewel de ultraviolette stralen het oxydatieproces aanmerkelijk versnellen, geen practisch bruikbare oxydatietijden verkregen worden;

2°. dat de siccatieven wel degelijk in ultraviolet licht een zeer groote versnelling veroorzaken en dus de grond van het patent foutief is.

Eigenaardig is dat Ingenieur Konrad Hahn van de fabriek te Jena, die Uviol-lampen levert, met geen woord spreekt over het maken van een olie geschikt voor vernis, doch alleen over het bleeken door middel van kwikzilverlampen. Met dit laatste kan ik mij zeer goed vereenigen. Immers de meeste bleekende werkingen zijn oxydatieprocessen en in elk geval wordt de oxydatie onder bestraling intensief versterkt.

Het zou daarom op den weg kunnen liggen van Nederlandsche oliëfabrikanten het bleeken van hunne ruwe oliën door bestraling met Uviollampen onder luchtdoorzuiging in het groot te probeeren. Het stroomverbruik der lampen is gering, uit dien hoofde is het proces dus niet duur.

Voor het onderzoek der oxydatie in ultraviolet licht nam ik weer de instrumenten van Genthe, waaraan ik echter aanzienlijke veranderingen aanbracht.

De manometers werden aan het fleschje (van Uviolglas gemaakt) aangesmolten. Zij droegen bij *a* een kort zijbuisje waaraan bij *b* een caoutchouc slang kon worden bevestigd, die met een beweeglijk kwikreservoir verbonden was. Door dit reservoir te laten zakken, werd de weg voor de zuurstof, die door de buis met kraan in het vat geleid werd, vrijgemaakt.

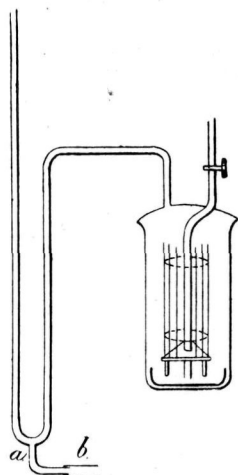


Fig. 12.

In plaats van de dikke, dicht ineen gevouwen papierwalsjes van Genthe maakte ik van zeer dun filtreerpapier een groote gevouwen halven cylander, die door aluminiumdraad bijeen gehouden werd.

Dit papieren lichaam werd gezet op een glazen driehoekig tafeltje, dat stond in een glazen bakje gevuld met langvezelige asbest, die gedrenkt was met geconcentreerde kaliloog.

Op deze manier werd aan de ultraviolette stralen een grooter oppervlak olie aangeboden, terwijl er minder kans bestond dat deze stralen voor het grootste deel door het papier geabsorbeerd werden.

Te zamen met een correctievat werden nu deze vaten in een blikken statief gezet en wel zoodanig, dat ieder volgend fleschje ± 5 cM. hooger stond dan het voorgaande. Dit was noodig omdat de gebruikte lamp niet verticaal maar onder een \angle van $\pm 45^\circ$ brandde, en zoo bleven de fleschjes evenwijdig aan de stralende kwikdampen.

Op het filtreerpapier werden telkens 300 m.g. olie gebracht, het toestel met zuurstof gevuld en de manometers ingesteld. Door vergelijking met den stand van het kwik in den manometer van het correctievat, werd de zuurstofopname gecontroleerd. De proef werd gestaakt zoodra de opname per uur minder dan 1 mM. kwikdruk bedroeg.

Het verloop der reactie volgt uit de tabel met grafische voorstelling.

De temperatuur opgenomen bij de fleschjes bedroeg gemiddeld 28°C en varieerde weinig.

Zoals we zien vertoont de grafische voorstelling weer een *S*-vorm.

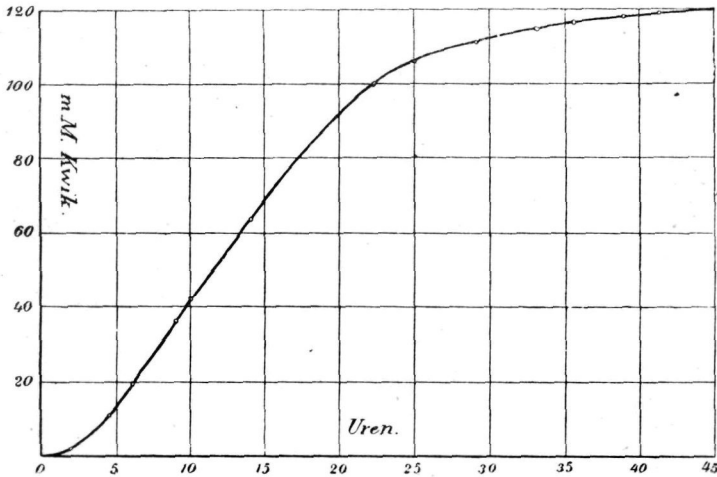


Fig. 13.

Oxydatie van sojaolie in ultraviolet licht.

tijd in uren. A.	onderdruk in mm. kwik.	tijd in uren. B.	onderdruk in mm. kwik.
2	1,5	1 $\frac{1}{2}$	1,4
2 $\frac{1}{2}$	2,5	2 $\frac{1}{2}$	2,5
3 $\frac{1}{2}$	6,5	4	10,5
5	16,5	5 $\frac{1}{2}$	17,5
6	19,5	6 $\frac{1}{2}$	25,5
7	26,5	8	35,5
8	34,0	9	37,0
9	37,5	10	43,0
10	43,5	11	49,0
13	59,0	12	55,0
14	64,0	13	60,0
22	103,0	25	108,0
24	105,5	27	110,0
26	108,0	29	112,0
29	110,0	34	117,0
33	115,0	37	118,5
35	116,5	40	119,5
38	117,0	42	120,5
41	118,0	45	121,5
46	118,5	—	—

HOOFDSTUK IV.

De invloed van een katalysator op de oxydatie.

Voor de praktijk is de droogtijd van lijnolie (3 tot 7 dagen) zelfs in een dunne laag uitgespreid, veel te lang, terwijl bovendien voor heel veel doeleinden één enkele verving niet voldoende is.

Natuurlijk moet de eerste laag geheel droog zijn voor men er een tweede overheen kan aanbrengen.

Het spreekt dus vanzelf dat men er reeds vroeg op uit was om middelen te vinden, ten einde het droogproces te bespoedigen.

Stoffen die aan lijnolie toegevoegd de droging versnellen heeten „siccatieven”, terwijl een siccatief-houdende lijnolie den naam draagt van lijnolievernis.

Alle tegenwoordig gebruikte siccatieven bevatten een zeker percentage lood of mangaan of lood en mangaan en worden dan nog verdeeld in onoplosbare en oplosbare siccatieven. De onoplosbare siccatieven zijn oxyden van lood en mangaan, of zouten van deze metalen afgeleid van anorganische of laag moleculaire organische zuren.

Ze zijn in aether, chloroform en terpentijnolie onoplos-

baar, maar lossen in lijnolie eerst na langdurige verhitting op 120—290° op.

De oplosbare siccatieven zijn lood- en mangaanzouten van hoog moleculaire zuren uit dierlijke of plantaardige vetten en ook van harsen. Sommige lossen op in aehter en chloroform, maar alle doen dat in terpentijnolie.

In lijnolie lossen ze soms reeds in de koude en anders bij geringe verwarming op.

Men onderscheidt bovendien nog gesmolten en gepraecipiteerde siccatieven.

De eerste worden verkregen door samensmelten der lijnoliezuren met basen; de laatste door een waterige oplossing der natron- of kali-zeepen met een oplosbaar lood- of mangaanzout neer te slaan. Het spreekt vanzelf dat de laatste siccatieven duurder zijn.

De oplosbare siccatieven spelen in de vernisindustrie een hoofdrol en hebben langzamerhand de onoplosbare verdrongen.

Een goed siccatief voldoet aan de volgende voorwaarden:

- 1) de olie mag door het siccatief niet veel donkerder gekleurd worden;
- 2) het siccatief mag na eenigen tijd staan geen troebeling veroorzaken;
- 3) de gevormde vernis moet snel drogen, liefst na 12 uur;
- 4) het siccatief moet goedkoop zijn.

Van de firma E. Merck verkreeg ik eenige siccatieven:

„Harssaures Blei-Mangan, geschmolzen.”

„Leinölsaures Blei-Mangan, geschmolzen.”

„Leinölsaures Blei, gefällt.”

Het eerstgenoemde bleek mij het werkzaamste te zijn. Het bestond uit kleinere en grootere harsachtige broze stukken, die bij verwarming geheel in terpentijnolie oplossen.

In lijnolie loste een gedeelte reeds bij gewone temperatuur op; beter na 15 minuten verwarmen op 100 à 120° C.

Nooit werd meer dan 5 % siccatief toegevoegd.

In sojaolie loste het in de koude zoo goed als niet op, het moest minstens $\frac{1}{2}$ uur op 120—150° C. verhit worden om een heldere oplossing te geven.

Het loodgehalte van dit siccatief werd bepaald op 6,28 %.

Het mangaangehalte op 5,76 %.

Ook bereidde ik zelf een siccatief op de volgende wijze.

Houtolie werd met alcoholische kali verzeep en ingedampt tot de alcohol verdreven was. De gevormde zeep werd in water opgelost en in 2 deelen verdeeld.

De oplossing werd met azijnzuur zwak zuur gemaakt, daarna met zeer verdunde kaliloog zoo nauwkeurig mogelijk geneutraliseerd, met phenolphtalëine als indicator.

Bij het 1^e deel werd een 10 % oplossing van loodacetaat in overmaat toegevoegd, waardoor een dik wit neerslag ontstond, dat snel werd afgezogen, uitgewassen met water, daarna met alcohol en tusschen filtreerpapier in vacuo werd gedroogd.

Het 2^e deel werd op dezelfde wijze behandeld met mangaan sulfaat.

Het neerslag was eerst licht geel, maar werd onder het afzuigen reeds licht bruin gekleurd.

Na langdurige droging werden de lood- en mangaan-zeepen in de verhouding der atoomgewichten Pb en Mn bijeen gevoegd en innig vermengd. Aldus werd een licht-bruin poeder verkregen.

Van het harszure Pb-Mn en het houtoliezure Pb-Mn werd nu een gedeelte fijn gepoederd en in sojaolie tot 5 % opgelost. De sojaolie werd eerst op 150° C. gebracht en het poeder onder omroeren er zeer langzaam in opgelost. Slechts van deze twee siccatieven verkreeg ik na bekoeling heldere oplossingen; de andere gaven minder goede resultaten.

Eenzelfde oplossing maakte ik met lijnolie.

De sojaolievernis was iets donkerder gekleurd dan de lijnolievernis, bleef echter na eenige dagen staan volkomen helder.

Op de gewone wijze werd nu de gewichtsvermeerdering bepaald door verdeling in katoengaren.

De hieronder volgende tabel geeft het resultaat weer van,

A.	1,0009	gr. katoen	+	0,2051	gr. sojaolie	+	5 %	houtolie-siccatief.
B	1,0012	„	„	+	0,2043	„	„	+ 5 % „

Tijd in uren.	A. % gewichtstoename	B. % gewichtstoename
2	—	—
3 ¹ / ₂	—	—
5	—	0,30
8	0,7	0,74
10	1,6	1,66
12	1,7	1,73
14	2,6	3,00
18 ¹ / ₂	4,4	4,50
23	5,3	5,40
25	5,4	5,60
27	5,7	5,70
29 ¹ / ₂	6,2	6,20
31	6,8	6,80
33	7,2	7,30
35	7,1	7,16
40	7,0	6,95

Zoals we zien wordt het maximum eerst na 33 uur bereikt, een tijd die voor de praktijk veel te lang is.

Hetzelfde werd nu gedaan met sojaolie + 5 % Pb-Mn harszuur.

A. 1,0021 gr. katoen en 0,2046 gr. olie.

B. 0,9990 „ „ „ 0,2221 „ „

Tijd in uren.	A.	B.
	% gewichtstoename	% gewichtstoename
1 ¹ / ₂	0,34	0,4
3 ¹ / ₂	0,7	0,68
5	1,1	1,2
7	2,3	2,1
9	7,1	6,5
11	7,3	7,2
13 ¹ / ₂	8,2	8,1
16 ¹ / ₂	9,4	8,6
20	9,5	9,3
23	10,2	9,7
26	10,1	9,5
27 ¹ / ₂	10,0	9,5
29	10,0	9,45

Zooals de tabel doet zien, geeft dit siccatief in 23 uur reeds een maximum van $\pm 10\%$ toename.

Nu is het natuurlijk door deze proef niet uit te maken, wanneer het moment van „droog worden” optreedt. Dikwijls valt dit niet samen met het maximum der zuurstofopname; andere onderzoekers hebben immers nog een aanzienlijke gewichtsvermeerdering na het droog worden kunnen constateeren.

Om te beoordeelen welk siccatief het best zal voldoen, lijkt me deze methode zeer geschikt.

Ter vergelijking werd nu ook lijnolie + 5% Pb-Mn harszuur geoxydeerd.

Hierbij werd gevonden uit:

A. 1,0002 gr. katoen + 0,3063 gr. olie.

B. 1,0019 „ „ + 0,3184 „ „

bij A maximum na 11 uur 12,8 %

„ B „ „ 11 „ 13,3 %

Dit zeer belangrijke verschil gaf mij aanleiding eens na te gaan wat een bepaald gehalte sojaolie bij lijnolie in dit opzicht bewerkt.

Eerst werd nagegaan hoe de oxydatie verloopt zonder siccatief, indien 25 % sojaolie bij 75 % lijnolie gevoegd werd.

In de nu volgende tabel is:

A. 1,0043 gr. katoen + 0,3217 gr. olie (75 % lijnolie + 25 % sojaolie)

B. 1,0039 „ „ + 0,3045 „ „ (75 % „ + 25 % „)

Tijd in dagen.	A. % gewichtstoename	B. % gewichtstoename
7	2,4	1,7
8	3,7	3,4
9	5,1	5,1
10	6,7	6,8
11	8,3	8,5
12	9,8	10,3
13	11,6	12,3
14	12,6	13,6
15	13,1	13,9
16	14,2	14,7
17	14,4	14,7
18	14,2	14,6
19	14,2	14,6
20	14,1	14,5

Hieruit bemerken we (zie bldz. 39), dat reeds een gehalte van 25 % sojaolie de snelheid van oxydatie der lijnolie belangrijk doet afnemen. Uit de tabel zien we alleen dat de maximum gewichtstoename door de lijnolie aanzienlijk verhoogd is.

Daar de oliën op zich zelf veel te langzaam oxydeeren, lag het dus voor de hand een siccatief toe te voegen en dan verschillende mengsels met elkaar te vergelijken.

Onderzocht werd:

- | | | |
|----------------------------------|---|-----------------------|
| a) 25 % lijnolie + 75 % sojaolie | } | + 5 % Pb-Mn harszuur. |
| b) 50 % lijnolie + 50 % sojaolie | | |
| c) 75 % lijnolie + 25 % sojaolie | | |

tijd in uren.			a.	b.	c.
a.	b.	c.	% maximale gewichtstoename.	% maximale gewichtstoename	% maximale gewichtstoename.
14	12 $\frac{1}{2}$	11 $\frac{1}{2}$	10,2	10,7	11,2

Alle opgegeven waarden zijn gemiddelden uit 2 bepalingen; zooveel mogelijk werden gelijke hoeveelheden afgewogen. Vergelijken we hierbij de getallen gevonden bij 100 % sojaolie en 100 % lijnolie dan krijgen we

zuivere sojaolie	in 23 uur	9,95 %
25 % sojaolie + 75 % lijnolie	in 11 $\frac{1}{2}$ uur	11,2 %
50 % sojaolie + 50 % lijnolie	in 12 $\frac{1}{2}$ uur	10,7 %
75 % sojaolie + 25 % lijnolie	in 14 uur	10,2 %
zuivere lijnolie	in 11 uur	13,05 %.

De verschillen in tijd en in maximale gewichtstoename

zijn aanzienlijk genoeg om op deze wijze een gehalte aan sojaolie in lijnolie te kunnen aantonen.

Het zou echter van belang zijn meerdere gegevens met verschillende oliesoorten te verzamelen om uit te maken of de hier aangegeven methode voor de praktijk bruikbaar is.

Nu blijkt echter niet alleen de snelheid maar ook de mate van oxydatie van allerlei invloeden sterk afhankelijk te zijn, zoodat het steeds wenschelijk is alle proeven te gelijk op éézelfden dag te verrichten.

Ter onderzoek of een lijnolie met sojaolie vervalscht is, acht ik buiten de bepaling van het hexabromidgetal de volgende methode voor uitwerking vatbaar.

Men maakt vernissen van lijnolie met bekend gehalte sojaolie, weegt van deze oliën en van de te onderzoeken olie gelijke hoeveelheden (300 mgr.) af en bepaalt de maximale gewichtstoename door verdeeling in katoengaren. Door vergelijking krijgt men dan een begrip van de hoeveelheid toegevoegde sojaolie. Het lag niet op de lijn van mijn onderzoek, dit verder uit te werken. Natuurlijk verdient een dergelijk onderzoek van lijnolie met raapolie bij gewone, maar ook bij hoogere temperatuur, alle aanbeveling.

Op dezelfde wijze werd nu sojaolie met 5 % loodmangaanharszuur onderzocht in Uviollicht. Hierbij werd de proef gestaakt, indien geen aanmerkelijke drukverschillen meer werden waargenomen.

Daar ik nog slechts over twee fleschjes beschikte, moesten twee proeven achter elkaar genomen worden.

Hoewel de resultaten eenige verschillen aanwijzen, is dit verschil toch niet zoo groot om van geen vergelijkbare getallen te spreken.

Uit de tabel en het verloop der lijn zien we dat de uitspraak van Genthe **onjuist** is en dus *de siccatieven in Uviollicht het oxydatieproces in hooge mate versnellen.*

Oxydatie van sojaolie $\pm 5\%$ Pb.-Mn.
Harszuur in Ultravioletlicht.

Tijd in minuten.	A. Onderdruk in mM kwik.	Tijd in minuten.	B. Onderdruk in mM kwik.
30	7	30	6,5
60	26	60	27,5
90	47,5	90	48
120	60	120	58,5
150	69	150	70
240	87,5	180	78,5
270	93,9	240	87
330	99,5	300	97,5
360	102	360	101
420	106	450	106
450	108	510	110
510	112	570	112
570	113,5	690	115
690	117	750	117
750	118		

Evenals Genthe bemerkte ook ik dat verontreinigingen het proces sterk beïnvloeden. Door Genthe's werk gewaarschuwd, maakte ik de fleschjes bij iederen proef met

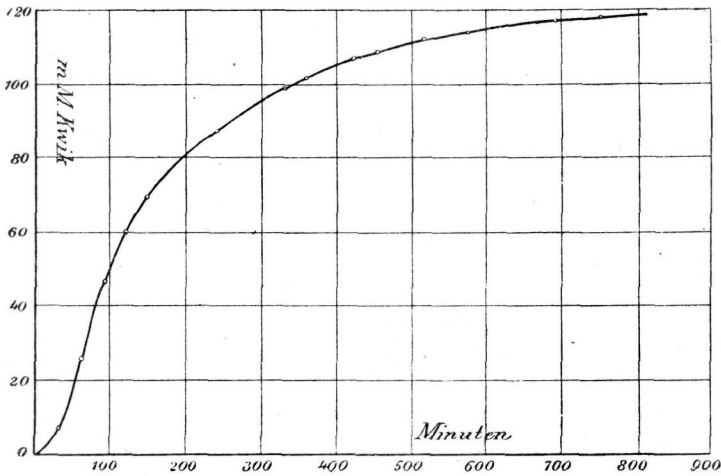


Fig. 14.

bichromaat en zwavelzuur schoon, spoelde met alcohol na en droogde bij 100° C. Ik verzuimde echter ook de stoppen, waaraan de toevoerbuïs voor de zuurstof die tot beneden in het fleschje reikte, met bichromaat te reinigen. In den aanvang kreeg ik daardoor dan ook geen overeenstemmende resultaten, maar vertoonden de cijfers ook nog aanmerkelijke verschillen met de ware cijfers. De reactie begon soms eerst na 6 uur. Toen ik alles steeds zorgvuldig rei-

nigde, klopten de bepalingen met een en hetzelfde fleschje gedaan voortreffelijk.

Ten slotte belichtte ik een kleine hoeveelheid olie gedurende 10 uur, trok het filtreerpapier met alcohol uit en liet een paar uur staan.

Het uittreksel gaf met titaanzwavelzuur een duidelijke geelkleuring; een bewijs dat dus ook in ultravioletlicht peroxyden gevormd zijn. Eigenaardig is dat op de papiertjes na afloop van de proef geen gele kleur der olie meer te bespeuren was. Dit wijst op een belangrijke bleeking.

Dezelfde proeven als in Hoofdstuk III sub *b*) werden nu verricht met toevoeging van 5 % Pb-Mn harszuur.

De resultaten werden eveneens grafisch voorgesteld.

Zooals we uit het verloop der kromme lijn zien (vergelijk bldz. 52 en bldz. 53), begon de reactie belangrijk vroeger en verliep in den aanvang met groote snelheid, zoodat de fleschjes nu onmiddellijk gesloten in het waterbad gebracht moesten worden en de reactie in de eerste 20 minuten bijna niet nauwkeurig te volgen was. Geruimen tijd werd om de 5 minuten afgelezen en na vele herhalingen slaagde ik er ten slotte in het verloop met voldoende nauwkeurigheid te leeren kennen.

De algemeene gedaante dezer grafische voorstelling wijkt niet zoo veel af van die der oxydatielijn zonder siccatief.

We kunnen dan ook zeggen *dat de siccatieven het oxydatieproces slechts versnellen, maar niet wezenlijk veranderen.*

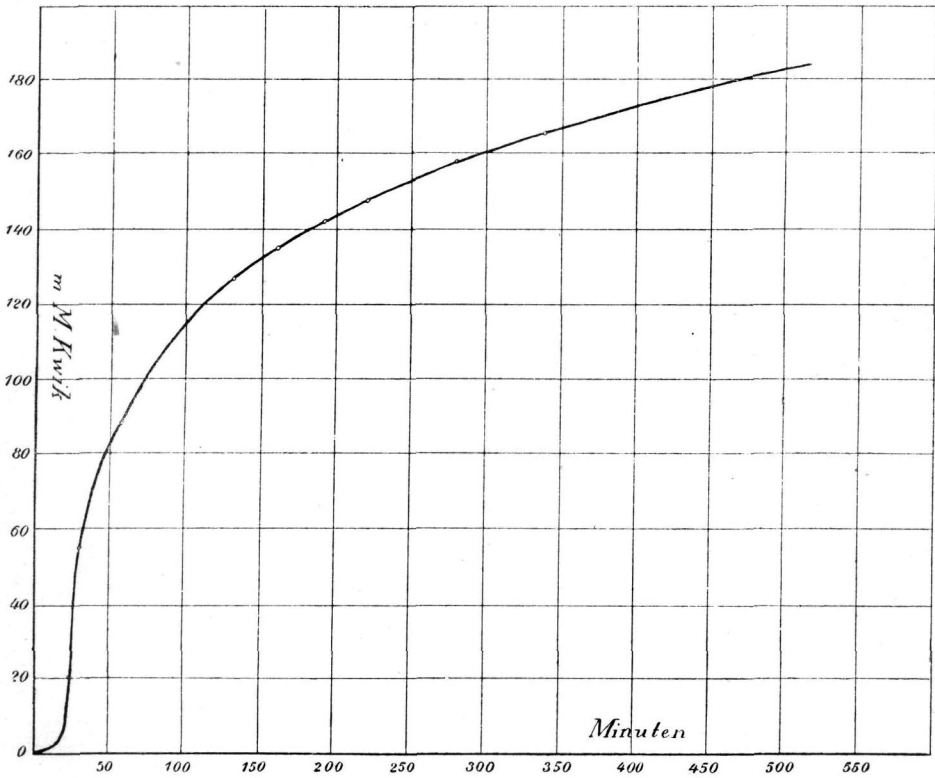


Fig. 15.

Sojaolie \pm 5 % Pb-Mn harszuur bij 70° C.

Tijd in minuten.	Onderdruk in mM. kwik.	
20	19,7	21,0
25	31,4	32,2
30	52,4	53,0
35	62,4	62,5
40	71,3	71,6
45	78,0	78,5
50	83,3	83,0
55	88,4	88,0
60	92,3	92,1
70	100,2	100,0
85	109,4	108,5
100	116,3	166,3
115	122,4	122,3
130	127,9	127,4
160	135,6	135,4
190	143,4	143,4
220	149,4	149,4
280	159,4	159,4
340	167,2	166,7
400	174,1	173,8
460	180,6	179,3
520	186,1	185,8
580	191,3	—

enz. enz. constant.

HOOFDSTUK V.

De Polymerisatie der sojaolie.

Het zoogenaamde „dikkoken” van lijnolie door verhitting in bedekte ketels, dus zooveel mogelijk zonder dat de lucht kan toetreden, wordt al jaren lang toegepast voor de bereiding van de vernis, die in de boekdrukkerij gebruikt wordt.

Bij het verhitten wordt de lijnolie steeds dikker en gaat ten slotte in een kleverige massa over.

Mulder ¹⁾ verhitte lijnolie 36 uur lang in een retort op $\pm 130^\circ$.

In de eerste 6 uur ging met sterke acroleïnluicht $\pm 6\%$ van de olie over, die bij afkoeling eerst vloeibaar bleek en daarna tot een boterachtige stof vast werd. Wat overbleef was een taaie caoutchoucachtige massa, die Mulder voor lijnoliezuuranhydride aanzag. Werd de massa in kaliloog opgelost en de oplossing daarna behandeld met zuren, dan bleef een kleverige massa over, terwijl toch

¹⁾ G. J. Mulder, „De Scheikunde der drogende oliën”. 1867.

een dun vloeibare olie, n.l. de lijnoliezuren, verwacht waren. Hij meende daarom dat de lijnoliezuren gepolymeriseerd waren tot zuren met het dubbele moleculairgewicht.

De ruwe lijnolie bevat in den regel nog sporen water, die bij ongeveer 130° ontwijken. Deze temperatuur noemde en noemt men nog heden wel het „kookpunt” van de olie.

Om de olie dik te koken zijn echter veel hoogere temperaturen noodig, ofschoon verschillende onderzoekers het over de juist te kiezen temperatuur niet eens zijn.

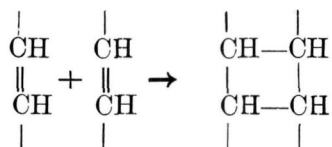
Meestal worden bij het dikkoken de ontwijkende dampen aangestoken en laat men ze een tijd lang branden, zoodat men verwachten kan dat gedurende dit gedeelte van het proces de temperatuur nog aanzienlijk stijgt. Dergelijke oliën heeten in Engeland „burnt oil”. Andere spreken weer van „standolie” of „lithographenverniss”.

In de literatuur is betrekkelijk weinig te vinden over onderzoekingen betreffende de z.g. gepolymeriseerde olie.

De bekende analyses geven een stijging van het zuurgetal en een daling van het joodgetal aan, zoodat men wel als zeker kan aannemen, dat bij het verhitten een gedeelte van de glycerine afgesplitst wordt.

Ook bleek dat de onderzochte monsters een zeker percentage oxyzuren bevatten, maar toch altijd zóó weinig, dat de groote daling in het joodgetal daardoor niet te verklaren is. Men is dus gedwongen een werkelijke polymerisatie van de onverzadigde verbindingen aan te nemen.

Schematisch zou men die als volgt kunnen voorstellen:



De ingedikte oliën door oxydatie verkregen, verschillen in één opzicht belangrijk van die welke door polymerisatie verkregen zijn.

De eerste geven met water een blijvende emulsie, terwijl de laatste deze eigenschap niet alleen missen, maar zich bovendien in lange draden laten uittrekken.

M. Kitt¹⁾ onderzocht gepolymeriseerde lijnolie in zeven verschillende graden van verdikking. I was nog tamelijk dun vloeibaar, terwijl VII caoutchoucachtig vast was. Hij vond de volgende dalende joodgetallen

Soorten	Joodgetallen.
I	159,2
II	100,7
III	95,6
IV	83,6
V	79,1
VI	76,2
VII	71,1

J. Lewkowitsch²⁾ constateerde dat bij het dikkoken vooral het hexabromidgetal snel afneemt en tot 0 kan dalen.

Hieruit besluit hij dat het linoleenzuur het eerst gepoly-

¹⁾ Chem. Rev. 1901 8. 40.

²⁾ Analyst 1904 29. 2.

meriseerd wordt en dat de betrekkelijk nog hoge joodgetallen van gepolymeriseerde oliën toe te schrijven zijn aan het linolzuur, waarvan de glyceriden dan voor het grootste deel onveranderd zouden blijven.

Men zou echter het dalen van het hexabromidgetal ook zóó kunnen verklaren, dat bij de polymerisatie de dubbele bindingen van het linoleen en het linolzuur slechts gedeeltelijk opgeheven worden, immers een linoleenzuur waarbij nog maar twee dubbele bindingen intact zijn, zal niet meer in staat zijn een hexabroomlinoleenzuur te geven.

Geheel anders denkt A. Tixier¹⁾ er over. Volgens hem blijft het gewicht van lijnolie door verhitting onder luchtafsluiting zelfs bij 300° C. constant. Het spec. gewicht kan echter boven 1 stijgen. Hij meent met een soort aldolcondensatie te doen te hebben. Echter de carboxylgroepen blijven volgens Fahrion in hoofdzaak aan glycerine gebonden en anders is er geen zuurstof voorhanden, zoodat in geen geval aldehydgroepen ontstaan kunnen.

Fokin²⁾ verhitte lijnolie in toegesmolten buizen op 250—300° C.

Door de vriespuntsverlaging in benzolische oplossing vond hij een moleculairgewicht van 2083, terwijl het moleculairgewicht van de oorspronkelijke olie 832 was.

Zeer vreemd resultaat gaf de verhitting bij 90—118 atmosferen druk en 250—270° C., 130 uren lang. Niettegen-

1) Monit. scientif. 1905 19. II 576.

2) J. Russ. Phys. Ges. 1907. 39 310.

staande de olie sterk verdikte bleek het moleculairgewicht nagenoeg hetzelfde gebleven te zijn.

Zooals we zien is over het algemeen het z.g. polymerisatieverschijnsel nog weinig onderzocht. Er wordt wel gezegd dat men in de praktijk er op uit is de luchtzuurstof te weren, zoodat men zelfs voorsloeg de verhitting in vacuo te doen plaats hebben. Door informatie bleek mij echter, dat men voor de zuurstof in de praktijk zoo bang niet is. Een oliëfabrikant deelde mij zelfs mede, dat hij zijn standolie steeds in open ketels stookt, die soms voorzien worden van een soort omgekeerden trechter om de verstikkende dampen te verwijderen.

Zooals ik in mijn literatuuroverzicht vermeldde, was Meister de eerste die trachtte sojaolie te polymeriseeren.

In 1910 zegt hij: „Das Sojabohnenöl lässt sich leicht polymerisieren, nimmt jedoch, längere Zeit einer Temperatur von 250° C ausgesetzt, rasch eine rotbraune Farbe an und wird dunkler als ein gleich behandeltes Leinöl" 1).

In 1911 zegt hij verder: „Das Bohnenöl lässt sich zwar ganz gut polymerisieren, doch nicht bis zu dem gleichen Grade wie Leinöl. Man muss überhaupt höhere Temperaturen anwenden wenn man ein Bohnenöl-Standöl herstellen will”.

Bovendien weten we dat de sojaolie weinig linoleenzuur bevat, zoodat een vlugge polymerisatie als bij lijnolie niet te verwachten is.

1) Farbenzeitung 1910.

Het leek mij toch van belang het proces over een langeren tijd bij verschillende temperaturen te volgen en door bepaling van het joodgetal na te gaan, in hoeverre het percentage der onverzadigde zuren verandert.

Hiertoe werden 20 glazen kolfjes van 3 cM³ inhoud, gesloten door een capillairbuisje met ingeslepen stop, met olie gevuld en in een ijzeren bakje met grafietpoeder in een luchtbad gezet, dat met asbest goed afgesloten was. Het geheel werd door een regelbaren brander op 150° C verwarmd. De temperatuur was op 1° C constant te houden.

Veilig kon worden aangenomen dat tengevolge van de capillaire afsluiting, praktisch zonder luchttoevoer verhit werd.

Van tijd tot tijd werd een fleschje uitgenomen en van de olie het joodgetal en het moleculairgewicht bepaald. Zooals de hieronder volgende tabel aangeeft, daalde het joodgetal aanzienlijk, maar bleef het moleculairgewicht nagenoeg constant.

Tijd in uren.	Joodgetal.	Mol. gewicht.
60	128,2	730
119	123,1	740
192	122,1	780
264	121,0	840
324	111,3	780
371	114,7	770
388	120,3	760
491	90,5	810
597	92,2	760

Van donker worden was niet veel te bespeuren; eerder werd de olie iets lichter van kleur, maar dun vloeibaar bleef zij voortdurend.

Zooals we zien vertoonen de getallen een daling in het joodgetal en een nagenoeg constant blijven van het moleculair gewicht. Enkele afwijkende getallen zijn waarschijnlijk het gevolg van een zuurstofopname door een niet-sluitend fleschje. Na ± 4 weken verhitten was nog steeds geen verdikking opgetreden.

Een verhitting op 200°C . leverde niet veel ander resultaat op.

Om na te gaan of behalve de temperatuur ook werkelijk het gehalte aan linoleenzuur van grooten invloed was, werd nu een olie gemaakt die $\pm 30\%$ daaraan bevatte. Dit linoleenzuur was afkomstig van Kahlbaum en werd geleverd in toegesmolten buisjes elk gevuld met 5 gram.

In het boven beschreven toestel werden nu een week op 250°C . verhit:

a) 3 fleschjes gevuld met sojaolie die $\pm 30\%$ linoleenzuur bevatte,

b) 3 fleschjes met sojaolie alleen en, — ter vergelijking,

c) 3 fleschjes met lijnolie.

Het joodgetal van de eerste drie monsters a) werd bepaald op 158,6.

Na één week verhitten op 250°C . was het joodgetal 126,4. De olie was helderder geworden maar weinig dikker.

De sojaolie b) werd iets helderder en het joodgetal daalde van 137 tot 118,4.

De lijnolie c) werd waterhelder, doch niet dikker.

Nu werd verder op 300° C. verhit;

a) was na 12 dagen vast donker bruin gekleurd en dus onbruikbaar;

b) was na 17 dagen vast, roodbruin gekleurd en in lange draden uit te trekken.

Het moleculairgewicht was niet te bepalen, daar de massa zoo goed als niet in benzol oploste.

c) was na 10 dagen vast, helder lichtgeel gekleurd en in lange draden uittrekbaar.

Nu werd een andere hoeveelheid sojaolie 10 dagen op 300° C. verhit. Het moleculairgewicht bleek ± 1200 te zijn, terwijl het joodgetal bepaald werd op 63,4. De massa was dik vloeibaar en donkerder dan een op dezelfde wijze behandelde lijnolie.

Om den invloed te leeren kennen van geoxydeerde produkten werd een mengsel gemaakt van sojaolie en 1 % vergeoxydeerde sojaolie en ook dit mengsel op 300° C. verhit.

Na 7 dagen was de massa vast.

Het leek mij nu ook van belang den invloed na te gaan van een wateronttrekkend middel.

Hiertoe bracht ik bij een hoeveelheid sojaolie 2 gewichtsprocenten calciumoxyde, roerde dit goed door de olie door, en verhitte weer op 300° C.

Na 3 dagen was de massa vast en lichter gekleurd dan de enkele sojaolie na verhitting.

Uit deze proeven volgt:

1) ook zonder oxydatie treedt een verdikking op en een stijging van het moleculairgewicht;

2) het linoleenzuur bespoedigt de z.g. polymerisatie;

3) de vluchtige produkten zijn voor het proces niet zoo hinderlijk als algemeen beweerd wordt;

4) wateronttrekkende middelen bespoedigen het vast worden in hooge mate;

5) de geoxydeerde produkten oefenen een versnellende werking uit.

Uit 4) volgt m.i. dat het verschijnsel meer wijst op een condensatie dan op een polymerisatie.

Daar de oxyzen dik vloeibaar, echter de gepolymeriseerde produkten taai en elastisch zijn, ligt het voor de hand dat het eigenlijke drogen van de oliën niet in hoofdzaak toe te schrijven is aan het opnemen van zuurstof en zooals gezegd wordt: „aan het vormen van vaste oxydatieprodukten”, *maar aan een condensatie of anhydratie.*

HOOFDSTUK VI.

Bespreking der resultaten.

Bij de beoordeeling der resultaten van voorgaand onderzoek acht ik het geenszins van belang streng wetenschappelijke beschouwingen te houden of theoretische vraagstukken op den voorgrond te stellen.

Toch spreekt het uit den aard der zaak dat men zich een denkbeeld tracht te vormen van al de ingewikkelde reacties, die zich bij de oxydatie van een dergelijke olie kunnen afspelen.

Slaan we een oog in de literatuur, dan treffen ons overal diepzinnige beschouwingen over wat er gebeurt, maar meer nog wat er zou *kunnen* gebeuren bij de oxydatie.

Een enkel belangrijk voorbeeld uit het werk van A. G e n t h e. Deze onderzoeker deed in hoofdzaak volumetrische bepalingen en voorziet zijn arbeid van een groot aantal grafische voorstellingen. Nu moge een grafische voorstelling het verloop der reactie doen zien, benevens een snelheidsmeting kunnen illustreeren, zoo gauw men echter het *quantitatief* verloop uit de kromme lijn wil aflezen, dient laatstgenoemde lijn de reactie ook *nauwkeurig* weer te geven.

Bovendien is uit het verloop niet na te gaan, wanneer de reactie eindigt; denken we slechts aan een uitspraak van Ostwald in zijn „Maler Briefe” blz. 103, waar hij over een olieverfschilderij sprekend, wat bij het vast worden gebeurt op de volgende wijze uitlegt:

„Het geoxydeerde produkt is geen onveranderlijke stof; de oxydatie gaat *langzaam* verder, waarbij de laag bruin wordt en minder volume inneemt. Dus is een olieverfportret blootgesteld aan voortdurende verandering:” en bldz. 106, „moet het vervaardigde schilderij voor luchttoetreding zoo-veel mogelijk beschut zijn”.

Een chemisch evenwicht zal dus niet spoedig bereikt zijn.

Nauwkeurig overeenstemmend zijn de waarnemingen trouwens bij Genthe in 't geheel niet; bijvoorbeeld de onderzoeken van lijnolie in Uviollicht geven het volgende.

Tijd in uren.	Onderdruk in m.M Kwik.		
	A.	B.	C.
1 ¹ / ₄	1,3	2,6	0,7
4	33,7	26,6	27,5
7	94,5	76,0	77,0
13	156,0	131,0	130,0
25	203,0	183,0	176,0
28,5	212,0	193,0	186,0

verdere resultaten worden niet opgegeven.

Als we slechts de laatste waarnemingen na 28,5 uur vergelijken, dan zien we verschillen tot 19 mM. kwik.

Toch wordt uit een gemiddelde dezer waarnemingen (die in eens worden afgebroken) een zuurstofgetal van 25,8 % berekend.

Doch G e n t h e gaat nog verder en vergelijkt de gevonden waarnemingen met een autoxykatalytisch proces waarop hij de formule: $\frac{dx}{dt} = K(m + x)(a - x)$ door O s t w a l d afgeleid, gaat toepassen, alsof lijnolie een „einheitliche” stof was.

Hierin is a de hoeveelheid opgenomen zuurstof, uitgedrukt in de drukvermindering, x de heerschende druk, t de tijd in dagen (!), uren of minuten, m een constante die evenredig is met de begin-concentratie van den voorhanden katalysator.

Door verschillende waarden van a en m in de geïntegreerde vergelijking te substitueeren, probeert hij een constante K te vinden, wat hem tenslotte eenigszins gelukt (zie bldz. 25).

In het midden latend in hoeverre dit probeeren voldoet aan den eisch van wetenschappelijk werk, zou dunkt mij een meer wiskundige weg beter voldoen.

Ook de S -vorm der lijn geeft mijns inziens geen recht om te besluiten tot een autokatalyse.

Veel meer beschouw ik het oxydatieproces als een *directe autoxydatie* en ik beroep mij hierop op C. E n g l e r en J. W e i s s b e r g ¹⁾, die de autoxydatie van onverzadigde esters en zuren bij dit hoofdstuk indeelen.

¹⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, bldz. 86.

Uit mijn onderzoek volgt, dat primair peroxyden ontstaan, die hun zuurstof langzamerhand geheel of gedeeltelijk afstaan.

Uit de oxydatie bij 150° C. volgt dat deze gepaard gaat met een moleculairgewichtsverhooging, die echter geen polymerisatie *bewijst*, doch waarschijnlijker aan een condensatie is toe te schrijven.

In de olie is het gebrek aan linoleenzuur de schuld van de langzame oxydatie en het moeilijk dik worden.

Een peroxyd van linoleenzuur geeft geen versnelling en werkt dus niet als katalysator.

Het grootere gehalte aan linoleenzuur bij lijnolie is oorzaak dat van de lijnolie zooveel gemakkelijker een standolie te maken is dan van sojaolie en ik word in deze meening versterkt door het feit, dat katoenzaadolie, die wel linolzuur doch geen linoleenzuur bevat, niet voor droogdoeleinden te gebruiken is. Hieruit volgt dat de uitspraak van vele onderzoekers, o.a. van Ostwald, Maler-Briefe blz. 99: „Was beim Fest werden stattfindet ist im wesentlichen eine Oxydationsvorgang d. h. das Öl nimmt aus der Luft einen von deren Bestandteilen den Sauerstoff auf und verbindet sich mit diesen zu jener festen Masse,” onvolledig is en dat zeker evenveel gewicht moet gehecht worden aan de vorming van een polymerisatie- of beter van een condensatieprodukt, die dan, zooals uit mijn 5^e Hoofdstuk blijkt, door geoxydeerde olie alsmede door een wateronttrekkend middel versneld wordt.

Verder toonde ik aan dat de opname van zuurstof sterk

beïnvloed wordt niet alleen door katalysatoren als de siccatieven (die ik als echte katalysatoren en niet met Genthe als pseudo-katalysatoren beschouw), maar ook door warmte en lichtenergie, welke energie als het ware de moleculen aanstoot en ze beweeglijker maakt en het dissociatievermogen doet toenemen, waardoor de moleculen meer geschikt voor additie worden.

De bepaling der zuurstofopname door de katoengarenmethode geeft slechts dan overeenstemmende waarden, indien de te onderzoeken stoffen tegelijk naast elkaar vergeleken worden. Een opgave van het zuurstofgetal tot op eenige decimalen nauwkeurig, zooals in de literatuur dikwijls wordt aangetroffen, is dan ook als waardeloos te verwerpen, gezien de vele niet gelijke invloeden, die op het proces kunnen ingewerkt hebben.

Ten slotte het technisch belang van mijn onderzoek.

Ik toonde aan dat sojaolie een middelmatig drogende olie is, waarvan voor de vernisindustrie niet die gouden bergen verwacht kunnen worden, die men gemeend had te kunnen verwachten. Met lijnolie gemengd is het echter te gebruiken.

Voor de bereiding van linoleum kan het vooral in tijden van dure lijnolie goed te pas komen, daar het, onder gelijke omstandigheden als lijnolie behandeld, ten slotte tot een vaste massa kan overgaan. De mogelijkheid blijft echter open, dat andere soorten sojaolie tot betere resultaten aanleiding kunnen geven.

Een hooger hexabromidgetal geeft daarvoor een aanwijzing.

Verder werd aangetoond dat de oxydatie van sojaolie in ultraviolet licht met grooter snelheid verloopt. De toeneming dezer snelheid staat echter ten achter bij die, welke het gevolg is van siccatieven, daarom meen ik dat de z.g. Uviolöl geen goed bruikbare vernis kan opleveren en ik word in deze meening versterkt door de ondervindingen in de praktijk opgedaan.

Ook in Uviollicht versnellen de siccatieven de oxydatie en wel in sterker mate dan in daglicht.

Het ultraviolette licht bleekt de olie in zuurstof zeer intensief en dit feit kan in de techniek wellicht nog toepassing vinden.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Bij de beoordeeling van de waarde eener drogende olie verdient de bepaling van het hexabromidgetal de voorkeur boven de bepaling van het joodgetal.

II.

De bepaling van het joodgetal van oliën en vetten volgens de methode van W i j s (al of niet met de wijziging van H a n u s) verdient de voorkeur boven de veelal gebruikte methode van H ü b l.

III.

De *S*-vorm der grafische voorstellingen, die de zuurstofopname door lijnolie aangeven, is geen zeker bewijs voor een autoxykatalyze. (Zeitschr. f. angew. Chem. 1906 bldz. 2087.)

IV.

Bij de bepaling van het z. g. zuurstofgetal van drogende oliën is de methode van Fahrion (*Farbenzeitung* 17^{er} Jahrgang 47, 48, 49 en 50) en die van Weger (*Chem. Rev.* 1898. 5. 213) te verkiezen boven de in de meeste leerboeken beschreven methode van Livache (*Compt. Rend.* 1883. 96. 260).

V.

De beweerde rendabiliteit van het blazen van waterdamp door de gloeiende cokeslaag na affloop van de destillatie bij verticale retorten en kamerovens, is illusoir.

VI.

Terecht beweert Staudinger, in tegenstelling met de algemeen gangbare meening, dat het halogeen in de zuurhalogeniden niet bewegelijk is (B. B. 44 bldz. 1643 en B. B. 46. bldz. 1418).

VII

De scheiding van ijzer en mangaan met pyridine volgens de door Sanchez aangegeven methode (Bull. Soc. Chem. de France (4) 9. bldz. 880) is te verkiezen boven elke andere.

VIII.

De voorstelling van Nernst, dat de vloeistof in de Pfeffersche cellen stijgt, omdat „nach dem Prinzip von Aktion und Reaktion, ein Zug auf die Lösung ausgeübt wird, der sie von der Membran hinweg zutreiben sucht” is onjuist (Nernst, Theoretische Chemie (7) bldz. 128).

IX

Het is wenschelijk, dat bij het gebruik van de reactieconstante K , voor reacties waarbij gassen optreden, aangegeven wordt of deze bedoeld is voor een reactie bij constant volume of wel bij constanten druk.

X.

De bedrijfsleider van een Nederlandsche Chemische fabriek behoort wettelijk verplicht te worden, elk nieuw chemisch procédé vanwege het laboratorium voor technische hygiëne van de Technische Hoogeschool te Delft te laten onderzoeken, ten einde een voorschrift te krijgen van de wijze, waarop mogelijke schadelijke gevolgen voor het arbeidend personeel voorkomen kunnen worden.

XI.

Art. 1639 (0) B. W. is ook van toepassing, wanneer de arbeidsovereenkomst gesloten, doch de arbeid nog niet aangevangen is.

XII.

Het is wenschelijk, dat een leeraar in de Scheikunde aan een H. B. S., Gymnasium of andere inrichting van onderwijs, aan de behandeling van aethylalkohol toevoegt een korte bespreking van zijn physiologische eigenschappen en van de maatschappelijke beteekenis van het alcoholvraagstuk.
