OVER DE CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN HOOGMOLECULAIRE MINERALE OLIËN

J. C. VLUGTER

OVER DE CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN HOOGMOLECULAIRE MINERALE OLIËN

OVER DE CHEMISCHE SAMENSTELLING VAN HOOGMOLECULAIRE MINERALE OLIËN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS IR. J. A. GRUTTERINK, HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER MIJNBOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SENAAT TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 10 NOVEMBER 1932, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR, DOOR

JOHANNES CORNELIS VLUGTER

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE ROTTERDAM

NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, HIPPOLYTUSBUURT 6
DELFT

AAN MIJN VERLOOFDE

Gaarne betuig ik, bij het voltooien van dit proefschrift, mijn dank aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Met eerbied denk ik in de eerste plaats aan mijn ouders, wien ik groote dank verschuldigd ben voor de wijze, waarop zij mij steeds geleid hebben en voor de stille, oprechte belangstelling in mijn werk.

U, Hoogleeraren in de Afdeelingen der Algemeene Wetenschappen en der Scheikundige Technologie, ben ik veel verplicht voor hetgeen ik op Uwe colleges en practica heb mogen leeren.

Deze dank geldt in 't bijzonder U, Hooggeleerde WATERMAN, *Hooggeachte Promotor. Uw groote belangstelling in mijn werk en in mijn persoon en Uw onuitputtelijke werkkracht hebben mij steeds tot denken en werken aangespoord.*

Hooggeleerde BRENDER A BRANDIS, *U ben ik zeer dankbaar voor hetgeen ik speciaal tijdens het laatste jaar van mijn ingenieursstudie van U heb kunnen leeren.*

Gaarne wil ik hier getuigen van het groote aandeel, dat Gij, waarde VAN WESTEN, *in het onderzoek naar de chemische geaardheid van hoogmoleculaire minerale oliën hebt gehad. Het verheugt me, dat deze dissertatie in vele opzichten beschouwd kan worden als een vervolg op de Uwe en ik hoop dat wij nog lange tijd mogen samenwerken, om hiaten in het onderzoek aan te vullen.*

INHOUD

HOOFDSTUK IV.

Anilinepunten van paraffinen en naphtenen.

HOOFDSTUK V.

Bijzonderheden over het experimenteele gedeelte.

STELLINGEN.

INLEIDING.

„Practically nothing is known of the composition and constitution of the less volatile constituents of any petroleum", schrijft Gruse [1]) in 1928. Aan deze uitspraak behoeft na vier jaar nog niets veranderd te worden.

De hoogkokende aardolieproducten bestaan, evenals de laagkokende, uit koolwaterstoffen. In enkele gevallen komen ook andere organische verbindingen, speciaal zwavelverbindingen, in belangrijke hoeveelheden voor, doch wij zullen ons bij dit onderzoek beperken tot het essentieele bestanddeel: de koolwaterstoffen.

Op grond van enkele physische constanten, waaronder het soortelijk gewicht een belangrijke plaats inneemt, worden de oliën in paraffinerijke, naphteenrijke en aromaatrijke oliën ingedeeld. Veel verder dan deze vage aanduiding strekt zich de kennis over de chemische geaardheid niet uit. Over de verhouding van de paraffinen tot de naphtenen en aromaten is nog heel weinig bekend. Dikwijls twijfelt men zelfs aan de al of niet aanwezigheid van één of meer groepen van koolwaterstoffen. Kyropoulos [2]) b.v. zegt, dat de Pennsylvanische smeerolie uitsluitend uit iso-paraffinen bestaat, terwijl Davis en Mac-Allister [3]) aannemen, dat deze olie uit naphtenen is opgebouwd en nagenoeg geen aromaten en onverzadigde verbindingen bevat. Uit de eigenschappen van de Pennsylvanische olie zal Kyropoulos die van de „iso-paraffinen", Davis en Mac-Allister die van de „naphtenen" afleiden. Noch het één, noch het ander is juist, want dit olietype bevat, behalve paraffinen en naphtenen, een belangrijke hoeveelheid aromaten, zooals we later zullen aantoonen.

---

[1]) W. A. Gruse, „Petroleum and its products" (1928) pg. 3.
[2]) S. Kyropoulos, Z. physik. Chem. (A) **144**, 22 (1929).
[3]) G. H. B. Davis en E. N. Mac-Allister, Ind. Eng. Chem. **22**, 1326 (1930).

Het is dus wel duidelijk, dat een beter chemisch inzicht gewenscht is. Men bedenke eens, hoe belangrijk de chemische samenstelling is voor de „anti-knock"-waarde van een benzine en voor het roetend vermogen van een lampolie. Indien de eigenschappen van een smeerolie in verband gebracht kunnen worden met de chemische samenstelling, dan zal men bij de ontwikkeling der raffinage- en andere technische processen hiermee rekening kunnen houden.

Het onderzoek van de hoogkokende bestanddeelen van de minerale oliën is zooveel moeilijker dan dat van de laagkokende, omdat:

1°. met stijgend moleculairgewicht het aantal denkbare koolwaterstoffen zoo enorm groot wordt,

2°. de individueele koolwaterstoffen een zeer ingewikkelde structuur bezitten,

3°. de kennis van de synthetische koolwaterstoffen nog zeer gering is, waardoor de uit de olie geisoleerde verbindingen moeilijk geidentificeerd kunnen worden.

Het eerste punt levert al moeilijkheden op bij de laagkokende benzinefracties. Zoo kon Perquin [1]) na zeer zorgvuldige destillatie (tot in ééngraadsfracties) van crackings- en berginiseeringsproducten uit Rangoon-paraffine alleen van de pentaan- en van de hexaanfracties met eenige zekerheid de samenstelling vermelden. Het quantitatief isoleeren van bepaalde verbindingen uit de hoogere fracties door destillatie — ook al kunnen deze tegenwoordig in kathodelichtvacuum zonder ontleding overgedestilleerd worden [2]) — is, door het groote aantal koolwaterstoffen van gelijk of bijna gelijk kookpunt onmogelijk. Doch al zou men er in slagen een olie te splitsen in een groot aantal enkelvoudige koolwaterstoffen, dan nog zou de moeilijkheid verplaatst, of beter gezegd vergroot, zijn, omdat deze ingewikkelde hoogmoleculaire koolwaterstoffen moeilijk geidentificeerd kunnen worden. Geheel anders is dit b.v. bij een benzine. Benzol, cyclohexaan, pentaan, e.a., kunnen onmiddellijk aan de constanten herkend worden.

---

[1]) J. N. J. Perquin, Diss., Delft, 1929.

[2]) Hierbij is gedacht aan de methode, die door H. I. Waterman en E. B. Elsbach in het Chem. Weekblad **26**, 468 (1929) beschreven is.

De moeilijkheid van het onderzoek schuilt dus niet zoo zeer in het groote aantal verbindingen van een mengsel, maar in de structuur van de afzonderlijke componenten.

De meeste koolwaterstoffen moeten opgevat worden als mengsels, in dit geval intramoleculaire mengsels, van aromaatringen, naphteenringen en paraffinische ketens, soms — b.v. bij crackings-producten — nog aangevuld met olefinische dubbele bindingen, die zoowel in de ring als in de alifatische ketens kunnen voorkomen.

Voor de beoordeeling van een olie is het gewenscht om op de hoogte te komen van de hoeveelheid aromaatring, naphteenring en paraffineketen (e.v. vrije paraffinen).

Dit nu is de grondgedachte van het voor ons liggende onderzoek.

Deze gedachte is niet nieuw. Men bepaalt reeds lang het *zwavelgehalte* en niet de hoeveelheid *zwavelverbinding*, omdat men wil weten, hoeveel zwaveldioxyde eventueel gevormd kan worden. Voor de zwavel*verbinding* zal men zich in bepaalde gevallen slechts interesseeren. Ook van de olefinen wordt meestal uit een halogeengetal de hoeveelheid olefinische *dubbele bindingen* berekend en niet de hoeveelheid onverzadigde *verbinding*.

Dikwijls zal het dan ook van ondergeschikt belang zijn, hoe de verschillende groepen onderling verbonden zijn. In sommige gevallen echter kan men wel degelijk een invloed van de groepeering verwachten. Zoo is het bekend, dat de „anti-knock"-waarde van een benzine zeer sterk beinvloed wordt door een vertakking van de paraffinen.

De gedachte van de ring- en paraffineverdeeling is ook door andere onderzoekers wel eens geuit, hoewel nimmer het belang ervan voor een analytisch onderzoek is ingezien. Indien men, zoo zeggen Minchin en Nixon [1]) onderscheid maakt tusschen onverzadigde verbindingen (*a*), aromaten (*b*), naphtenen (*c*) en paraffinen (*d*), dan moet een verbinding als cyclohexeen opgevat worden als een combinatie van *a* en *c*, propylbenzol van *b* en *d*. Eenige tijd later merkt Minchin [2])

---

[1]) S. T. Minchin en G. R. Nixon, J. Inst. Petr. Techn. **14**, 477 (1928).
[2]) S. T. Minchin, J. Inst. Petr. Techn. **17**, 102 (1931).

in een uitvoerige mededeeling over het verband tusschen het roetend vermogen en de chemische samenstelling van kerosine op, dat de neiging tot roeten van aromaten afneemt, naarmate de paraffinische zijketen grooter wordt. „This, of course, is the expected result, since as the molecules become more and more paraffinic, the influence of the nucleus (benzene or naphtene ring, or centre of unsaturation) becomes more and more balanced by the very much smaller sooting properties of the paraffins". (pg. 116).

HOOFDSTUK I.

OVER REEDS BESTAANDE EN VERBETERDE ANALYSE-METHODEN.

In de inleiding is aangegeven, dat men in de eerste plaats de verdeeling van de ringen en paraffinen moet leeren kennen.

We zullen nu, aan de hand van deze nieuwe denkwijze, allereerst de fouten van de reeds bestaande methoden bespreken, om daarna na te gaan, hoe deze methoden veranderd of verbeterd moeten worden.

Hoewel in de loop der jaren zeer veel werkwijzen zijn voorgesteld, worden slechts enkele nog geregeld toegepast. Men kan zelfs zeggen, dat bijna altijd zwavelzuur van verschillende concentratie wordt gebruikt, om een indruk te krijgen omtrent de verhouding tusschen olefinen, aromaten, naphtenen en paraffinen.

Het zou te ver van het onderwerp afvoeren, om hier ook de minder bekende analyse-methoden te bespreken, temeer, daar Howes[1]) dit onlangs gedaan heeft en daarbij ook de noodige critiek op deze methoden heeft uitgeoefend.

Olefinen worden gemakkelijker aangegrepen dan aromaten; deze op hun beurt gemakkelijker dan naphtenen en paraffinen, zoodat het onderzoek altijd in de volgorde olefine — aromaat — naphteen — paraffine plaats vindt.

Olefinen.

In de natuurlijke oliën komen geen of bijna geen olefinen voor. In dit geval wordt het onderzoek dus heel wat gemakkelijker, daar deze groep dan eenvoudig kan worden overgeslagen. Wel wil men zoo nu en dan uit halogeengetallen afleiden, dat de hoogkokende bestanddeelen onverzadigde

[1]) D. A. Howes, J. Inst. Petr. Techn. **16**, 54 (1930).

verbindingen kunnen bevatten, maar het is gebleken, dat deze halogeengetallen op substitutie en niet op additie berusten [1]).

Door chemische veranderingen echter kunnen olefinen gevormd worden en dan moeten deze ook geanalyseerd kunnen worden, waarom we een bespreking niet achterwege willen laten.

Voor de bepaling, tevens verwijdering, van de olefinen is het gebruik van verdund zwavelzuur van zeer uitéénloopende concentratie voorgesteld [2]) (80—94%). Terwijl aanvankelijk de meeningen omtrent de meest gunstige concentratie sterk uitéénliepen, is in de loop der jaren gebleken, dat geen concentratie denkbaar is, waarbij olefinen volledig verwijderd worden zonder aantasting van aromaten. Volgens Ormandy en Craven [3]) zou zelfs 99,5 procentig zwavelzuur noodig zijn voor een volledige olefine-verwijdering, omdat hoogmoleculaire olefinen moeilijker worden aangetast dan laag moleculaire. Bij deze concentratie worden, zooals algemeen bekend is, ook de aromaten gesulfoneerd; m-xylol kan zelfs in 80-procentig zwavelzuur worden opgelost [2]). Er zijn echter nog andere bezwaren. Onder invloed van het zwavelzuur kunnen de olefinen polymeriseeren. De hoogmoleculaire polymerisatie-producten blijven in de olie achter. Dit bezwaar meent men bij de benzinefracties gedeeltelijk te kunnen ondervangen, door na de zwavelzuurbehandeling de fractie te herdestilleeren [4]). Hoe onnauwkeurig deze methode van werken is, blijkt uit een voorbeeld van Carpenter [5]). Met 83-procentig zwavelzuur wordt 8% van de olie weggenomen. Uit een herdestillatie blijkt 12% residu gevormd te zijn door polymerisatie van de olefinen. Dus waren 20% olefinen oorspronkelijk aanwezig. Bovendien kan deze werkwijze niet worden toegepast op de minder vluchtige koolwaterstoffen.

Behalve polymerisatie- zijn ook condensatiereacties van

---

[1]) E. M. Johansen, Ind. Eng. Chem. **14**, 288 (1922).
H. Pöll, Petr. **27**, 826 (1931) en Petr. **28**, 3 (1932).

[2]) D. A. Howes, l.c., pg. 57.

[3]) W. R. Ormandy en E. C. Craven, J. Inst. Petr. Techn. **17**, 185 (1931).

[4]) G. Egloff en J. C. Morrell, Ind. Eng. Chem. **18**, 354 (1926).

[5]) J. A. Carpenter, J. Inst. Petr. Techn. **14**, 472 (1928).

olefinen aan aromaten onder invloed van zwavelzuur denkbaar, waarvan Krämer en Spilker[1]) reeds in 1890 gebruik gemaakt hebben om synthetische smeerolie te bereiden.

Minder bekend is de splitsing — door Ormandy en Craven[2]) waargenomen — van olefinen in een lager moleculair paraffine en een sterk onverzadigd gedeelte, dat in het zwavelzuur oplost.

Bij de opsomming van al deze fouten is nog niet eens rekening gehouden met de nieuwe denkwijze, waarop we in de inleiding en in het begin van dit hoofdstuk hebben gewezen, namelijk, hoe het nu wel gesteld is met de verhouding van het ringgedeelte tot het alifatische gedeelte in de olefinen. Zoowel cyclische als alifatische olefinen worden met zwavelzuur uit de olie verwijderd, zonder dat men zelfs maar een vermoeden heeft omtrent de aard van de olefinen. Om een enkele olefinische dubbele binding weg te nemen, verwijdert men het geheele molecule, dat aromaatringen, naphteenringen en paraffinische zijketens kan bevatten, die dan voor het verdere onderzoek verloren gaan.

Het is dus wel duidelijk, dat elke *scheidingsmethode*, of deze met zwavelzuur, dan wel met een ander reagens wordt uitgevoerd, in beginsel als onjuist moet worden beschouwd en het ligt voor de hand om de bepaling van de olefinen te baseeren op de onverzadigdheid en dus te bepalen òf een halogeengetal òf een waterstofgetal. Van de halogeengetal bepalingen verdient de methode van Mc. Ilhiney[3]) de voorkeur, omdat zij de bepaling van substitutie en additie mogelijk maakt en daarom voor een aantal olefinen theoretische uitkomsten geeft, overeenkomende met de waterstofopnamen bij katalytische hydreering[4]). Maar het is bekend, dat sommige olefinen (tetraphenylaethyleen) geen[5]),

---

[1]) G. Krämer en A. Spilker, Ber. **23**, 3169 (1890) en Ber. **24**, 2785 (1891).

[2]) W. R. Ormandy en E. C. Craven, J. Soc. Chem. Ind. **47**, 319 T. (1928).

[3]) Mc. Ilhiney, J. Soc. Chem Ind., **19**, 320 (1900) en J. Amer. Chem. Soc. **21**, 1084 (1899).

[4]) H. A. van Westen, Diss. Delft, 1931.

H. I. Waterman, P. van 't Spijker en H. A. van Westen, Rec. trav. chim. **48**, 612, 1097, 1103, 1191 (1929).

H. I. Waterman en H. A. van Westen, Rec. trav. chim. **48**, 637, 1084 (1929).

[5]) W. A. Gruse, „Petroleum and its products" (1928) pg. 29.

andere (hexadecyleen) moeilijk [1]) en weer andere (isopreen) slechts gedeeltelijk [1]) broom addeeren, zoodat men steeds voorzichtig dient te zijn [2]) en dikwijls de voorkeur moet geven aan hydreeringsmethoden, zij het, dat een broomgetal gemakkelijker en sneller bepaald kan worden.

De hoeveelheid opgenomen halogeen of waterstof is een maat voor het aantal aanwezige olefinische dubbele bindingen.

Voor de bepaling van de aromaten moeten de olefinen afwezig zijn, waardoor juist een selectieve hydreering (dus zonder hydreering van de aromaatringen) met behulp van actieve katalysatoren — zooals palladium — bij lage temperatuur, wel zeer gewenscht is [3]). Men ziet, dat door het hydreeren geen enkel gedeelte van de olie wordt afgescheiden. Alifatische olefinen worden in paraffinen, cyclische olefinen en hydroaromaten (naphtenen) omgezet en wanneer combinaties voorkomen, als aromaten met olefinische zijketens, dan blijven ook deze als aromaten met paraffinische zijketens in de olie.

Het doel is dus bereikt. De *bepaling* geschiedt door meting van de broom- of waterstofadditie; de *verwijdering* heeft plaats, door omzetting van de olefinen in de andere groepen van koolwaterstoffen, waardoor het aantal onbekenden van vier op drie wordt gebracht.

Uit het verdere onderzoek zal opgemaakt moeten worden of uit de olefinen naphtenen dan wel paraffinen door hydreering zijn ontstaan.

Aromaten.

Voor de bepaling en verwijdering van de aromaten wordt algemeen het 98-procentige zwavelzuur gebruikt. Geen andere methode heeft tot nog toe het zwavelzuur kunnen verdringen.

De contractie zelf is een maat voor het aromaatgehalte,

---

[1]) Zie noot 4 op pag. 17.

[2]) D. A. Howes, l. c., pg. 65, komt tot dezelfde conclusie.

[3]) Door J. N. J. Perquin (Diss. Delft 1929) pg. 71, toegepast bij de analyse van crackings- en berginiseeringsproducten uit Rangoon-paraffine. Later zorgvuldig uitgewerkt door H. A. van Westen, Diss. Delft 1931.

maar beter kan men het anilinepunt, het soortelijk gewicht of de brekingsindex van de olie vóór en ná de zwavelzuurbehandeling bepalen en het verschil als maat voor de hoeveelheid aromaten gebruiken.

Vooral het z.g. anilinepunt (kritische ontmengingstemperatuur) heeft na het baanbrekend onderzoek van Chavanne en Simon [1]) en na de toepassing in de petroleumindustrie door Tizard en Marshall [2]) algemeen ingang gevonden [3]).

Bedraagt de anilinepuntsstijging door de zwavelzuurbehandeling d° C, zoo wordt het aromaatgehalte (x), berekend uit x = kd.

De factor k is echter afhankelijk van [4]):

1°. de aard van de aromaten,
2°. de aard van de niet-aromaten (naphtenen en paraffinen),
3°. de concentratie van de aromaten.

Het is dus nog niet zoo heel eenvoudig om het aromaatgehalte te berekenen en nauwkeurig kan dit dan ook alleen voor de lichte benzinefracties geschieden, daar deze alleen benzolaromaten kunnen bevatten (naphtaline kookt boven 200° C) en de invloed van zuivere benzol-aromaten op de factor k bekend is.

Het is duidelijk, dat de verhouding van de ringen tot de paraffinische zijketens der aromaten van veel belang is voor de anilinepuntsstijging.

Een bepaalde hoeveelheid benzol zal een grootere anilinepuntsdepressie veroorzaken dan een gelijke hoeveelheid tetramethylbenzol. Om dus de hoeveelheid aromaat*verbinding* te berekenen uit de anilinepuntsstijging, moet voor hooger kokende fracties een grootere k worden aangenomen, daar bij stijgend kookpunt het paraffinisch gedeelte van de benzol-aromaten toeneemt. Volgens Sachanen en Wirabianz [5]) is voor de benzolfractie (kpt. 60—95° C) k = 1.15, voor de

---

[1]) G. Chavanne en L. J. Simon, Compt. rend. **168**, 111, 1324 (1919).
[2]) H. T. Tizard en A. G. Marshall, J. Soc. Chem. Ind. **40**, 20T (1921).
[3]) Verwezen zij naar het overzicht van D. A. Howes, l. c.
[4]) M. D. Tilitsheyew en A. I. Dumskaya, J. Inst. Petr. Techn. **15**, 465 (1929).
[5]) A. Sachanen en R. Wirabianz, Petr. **25**, 873 (1929).

toluolfractie (kpt. 95—122° C) k = 1.24 en voor de xylolfractie (kpt. 122—150° C) k = 1.30.

Het anilinepuntsverschil is dus meer een maat voor de hoeveelheid aromaat*ringen*, dan voor de hoeveelheid aromaat*verbinding*.

Een groot bezwaar van de zwavelzuurbehandeling is, dat de aan de aromaatringen gebonden naphteenringen en paraffinische ketens uit de olie worden verwijderd. Men neemt daarom, vooral bij de hoogkokende fracties, een sterke donkerkleuring en vorming van zwaveldioxyde waar. Een groot gedeelte wordt geoxydeerd en gedestrueerd; het is niet meer mogelijk, om uit de bijna zwarte en dikwijls visceuze zuurteer de oorspronkelijke aromaatverbindingen terug te winnen.

In de inleiding hebben we hier reeds uitvoerig over gesproken. Deze z.g. „aromaatverbindingen" zou men met evenveel recht „naphteenverbindingen" kunnen noemen. Het is niet zeldzaam, dat 70% of meer uit een smeerolie door het zwavelzuur wordt weggenomen. Is het dan nog noodig, om de resteerende 30% te analyseeren, wanneer men bovendien nog weet, hoe moeilijk het soms is om dit gedeelte zuiver en zonder voorafgaande emulsievorming bij het uitwasschen van de sulfonzuurresten in handen te krijgen?

Elke scheidingsmethode, die gebruikt wordt voor de verwijdering van de aromaten is foutief. Beter kan men door hydreering de aromaatringen omzetten in hydroaromaatringen (naphteenringen), waardoor geen enkel bestanddeel uit de olie wordt verwijderd en men toch zijn doel bereikt, nl., dat het aantal onbekenden — aromaatring, naphteenring en paraffine — van drie op twee wordt gebracht.

Het waterstofverbruik of de anilinepuntsstijging bij de hydreering is een maat voor de hoeveelheid aromaat*ring*. De anilinepuntsstijging is als maat wat minder nauwkeurig, omdat we nog niet precies weten hoeveel procent aromaatring overeenkomt met 1° anilinepuntsstijging. Toch zal bij een vergelijkend onderzoek van oliën het anilinepunt goede diensten kunnen bewijzen, vooral omdat het zooveel gemak-

kelijker en sneller bepaald kan worden dan een waterstofgetal.

Men zal zich natuurlijk afvragen, of de hydreering uitvoerbaar is. Deze vraag kunnen we bevestigend beantwoorden. Weliswaar nemen de aromaten moeilijker waterstof op dan de olefinen, maar het is toch mogelijk de hydreering uit te voeren met behulp van nog actievere katalysatoren (zooals platina), of onder voor de hydreering gunstiger omstandigheden, zooals verhooging van de waterstofdruk en temperatuur [1]).

Indien in de oorspronkelijke olie olefinen voorkomen, zal men dikwijls aan een gelijktijdige hydreering van olefinen en aromaten de voorkeur geven, daar dit één bewerking uitspaart en men bij een selectieve hydreering van de olefinen er nooit zeker van is, dat absoluut geen aromaten mee gehydreerd worden. Uit het broomgetal kan dan de hoeveelheid waterstof berekend worden, die noodig is geweest voor de hydreering van de olefinen.

Naphtenen en paraffinen.

Door de volledige hydreering is dus een mengsel van naphtenen en paraffinen, ev. naphtenen met paraffinische zijketens, ontstaan. De olie is nu volkomen verzadigd. We kunnen door hydreering de eene groep van verbindingen niet meer overvoeren in de andere, zooals we dit voor de verwijdering van de olefinen en aromaten hebben voorgesteld [2]).

Ook in andere opzichten vertoonen naphtenen en paraffinen chemische verwantschap. Wel worden de naphtenen over het algemeen minder moeilijk aangegrepen door rookend zwavelzuur of salpeterzuur, maar een scheiding, die ook om andere, reeds herhaaldelijk besproken, redenen zoo verwerpelijk is, kan hierop niet gebaseerd worden.

In de literatuur is hierover dan ook weinig bekend. Meestal wordt uit het anilinepunt van het mengsel het

---

[1]) A. Skita, Ueber katalytische Reduktionen organischer Verbindungen (1912).

[2]) Alleen de drie- en vierringnaphtenen kunnen door hydreering in paraffinen omgezet worden.

naphteengehalte meer geschat dan bepaald. Carpenter [1]) neemt aan, dat de monocyclische naphtenen in de kerosinefractie een 20° C lager anilinepunt hebben dan de overeenkomstige paraffinen. 1% naphteen verlaagt dus het anilinepunt 0.2° C. Hij beperkt zich dus tot de monocyclische naphtenen en tot een nauwe fractie, want hij weet heel goed, dat de dicyclische naphtenen, zooals dekalinederivaten, een veel grootere anilinepuntsdepressie veroorzaken. Volgens Sachanen en Wirabianz [2]) zou 1% dekaline het anilinepunt zelfs 0.37° C verlagen. Andere onderzoekers [3]) laten de omrekeningsfactor varieeren van 0.2° C tot 0.4° C per procent naphteen, maar het zijn toch alle ruwe analysemethoden, hoogstens bruikbaar voor de laagkokende fracties. Het valt op, dat de anilinepuntsdaling van een dicyclisch naphteen (dekaline) ongeveer twee maal zoo groot is, als die van een monocyclisch naphteen van dezelfde moleculegrootte, dus dat het anilinepunt van een naphteen bepaald wordt door het aantal ringen per molecule. We zullen hier later nog uitvoerig op terugkomen.

Zelinsky, Tausz en Markownikow [4]) dehydreeren de naphtenen tot aromaten en bepalen deze dan met behulp van sterk zwavelzuur. Behalve dat we hierdoor vervallen tot de fouten, die we onder het hoofdje „aromaten" besproken hebben, is de dehydreering van de naphtenen onvolledig, daar de natuurlijke oliën vijfring-naphtenen [5]) kunnen bevatten, die niet gedehydreerd worden.

De beste analyse-methode is de bepaling van de elementaire samenstelling. Uit de elementairanalyse en het gemiddeld moleculairgewicht kan de reeksformule en dus ook het gemiddeld aantal ringen per molecule afgeleid worden.

Bestushew [6]), Mabery [7]) e. a. hebben op deze wijze de samenstelling van de naphtenen uit smeeroliën bepaald. Als

---

[1]) J. A. Carpenter, J. Inst. Petr. Techn. **14**, 466 (1928).
[2]) A. Sachanen en R. Wirabianz, Petr. **25**, 874 (1929).
[3]) W. R. Ormandy en E. C. Craven, J. Inst. Petr. Techn. **10**, 101 (1924). F. H. Garner, J. Inst. Petr. Techn. **14**, 699 (1928).
[4]) W. A. Gruse, „Petroleum and its products" (1928) pg. 24.
[5]) Door Zelinsky en Markownikow herhaaldelijk aangetoond.
[6]) M. Bestushew, Erdöl u. Teer, Chem. Techn. Teil **7**, 159 (1931).
[7]) C. F. Mabery, Ind. Eng. Chem. **15**, 1233 (1923).

eenig bezwaar kan genoemd worden, dat deze methode tijdroovend is en zeer nauwkeurig moet worden uitgevoerd. We zullen daarom in het volgende hoofdstuk aantoonen, dat een bepaling van de specifieke refractie veel sneller tot hetzelfde resultaat leidt.

Samenvatting.

Alle gebruikelijke analysemethoden zijn scheidingsmethoden en daarom zijn ze te verwerpen. De verbeterde methode is gebaseerd op hydreering. De olefinen worden omgezet in paraffinen of hydroaromaten; de opgenomen hoeveelheid waterstof of broom is een maat voor de hoeveelheid olefinische dubbele bindingen.

Vervolgens worden de aromaten gehydreerd tot hydroaromaten; de opgenomen hoeveelheid waterstof of de anilinepuntsstijging is een maat voor de hoeveelheid aromaatringen. Daarna wordt uit de elementaire samenstelling de hoeveelheid naphteenringen berekend.

De elementaire samenstelling kan uit de elementairanalyse en het moleculairgewicht worden afgeleid, maar gemakkelijker en sneller uit de specifieke refractie en het moleculairgewicht.

HOOFDSTUK II

DE SPECIFIEKE REFRACTIE.

De brekingsindex en de dichtheid van een stof, constanten, die zelf sterk veranderen met de temperatuur, kunnen vereenigd worden tot een van de temperatuur nagenoeg onafhankelijke functie: *de specifieke refractie.*

De algemeene vorm voor deze uitdrukking is $\frac{f(n)}{d}$. Van de vele voorgestelde formules zijn slechts enkele algemeen bekend geworden:

1°. de eenvoudige formule van Gladstone en Dale, $\frac{n-1}{d}$;

2°. de door Lorentz en Lorenz gelijktijdig bekend gemaakte formule $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$, welke tevens nagenoeg constant blijft bij de verandering van de aggregatietoestand;

3°. de empirische formule van Eykman $\frac{n^2-1}{n+0,4} \cdot \frac{1}{d}$.

Eykman is tot deze uitdrukking gekomen, omdat noch de formule van Gladstone en Dale, noch die van Lorentz—Lorenz geheel onafhankelijk is van de temperatuur. Bij stijgende temperatuur neemt de waarde van $\frac{n-1}{d}$ af, die van $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ toe [1]).

Voor het onderzoek van oliën is de temperatuursgevoeligheid niet zoo belangrijk, daar de brekingsindex en dichtheid

[1]) J. F. Eykman, Rec. trav. chim. **14**, 185 (1895).

bij 20° C, dus altijd bij dezelfde temperatuur, bepaald kan worden. Alleen in die gevallen, waarbij de olie een belangrijke hoeveelheid vaste paraffinen bevat of bij lage temperatuur zeer visceus is, moet de bepaling bij een iets hoogere temperatuur geschieden, wat dikwijls dan nog van weinig invloed is op de specifieke refractie.

Wij hebben de voorkeur gegeven aan de formule van Lorentz-Lorenz, èn omdat deze theoretisch is afgeleid, èn omdat het wel de meest beproefde is [1]).

Men zal opmerken, dat gewoonlijk de *moleculair-refractie*, $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$, genoemd wordt. Wanneer we de specifieke refractie gebruiken, zullen we daarbij steeds het moleculairgewicht vermelden. Dan is het ook eigenlijk hetzelfde of de specifieke dan wel de moleculair-refractie gebruikt wordt, maar de specifieke refractie is als functie van het moleculairgewicht beter graphisch voor te stellen dan de moleculairrefractie. Bij de hoogmoleculaire verzadigde koolwaterstoffen is de specifieke refractie slechts in geringe mate afhankelijk van het moleculairgewicht (zie bijlage I). Bovendien geeft de specifieke refractie de gewichtsverhouding tusschen koolstof en waterstof aan en dit is voor de klassificeering van de aardoliën zeer belangrijk.

In de inleiding hebben we erop gewezen, dat het onderzoek van de hoogkokende koolwaterstofmengsels bemoeilijkt wordt door geringe kennis van de zuivere koolwaterstoffen. De constanten, in de eerste plaats dus de dichtheid en de brekingsindex, zijn niet of weinig bekend en bovendien voor isomere verbindingen verschillend.

Het is nu juist een voordeel van de specifieke refractie, dat deze voor alle verbindingen, mits volkomen verzadigd, *berekend* kan worden uit de atoom-refracties van de samenstellende elementen. Voor de onverzadigde verbindingen, dus de olefinen en aromaten, wordt een hoogere specifieke

---

[1]) De logarithme van $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ vindt men voor een groot aantal waarden van n verzameld in het „Chemisch Jaarboekje" (Deel II) pg. 72 en in het „Refraktometrisches Hilfsbuch" van ROTH en EISENLOHR (1911), zoodat de specifieke refractie van LORENTZ—LORENZ even snel uitgerekend kan worden als die van GLADSTONE en DALE.

refractie experimenteel gevonden dan uit de elementaire samenstelling berekend kan worden, als gevolg van een exaltatie[1]) in de brekingsindex. Deze exaltatie is voor de ingewikkelde hoogmoleculaire aromaten zeer aanzienlijk en sterk afhankelijk van de structuur. We kunnen dit laatste aan de hand van enkele voorbeelden nog wat duidelijker maken (Tabel 1 op bldz. 27).

Bij de benzolaromaten wijkt de specifieke refractie al belangrijk af. Men merkt op, dat naarmate de alifatische zijketen toeneemt, het verschil in berekende en gevonden specifieke refractie kleiner wordt. Dit is duidelijk, daar bij stijgend moleculairgewicht de eigenschappen van deze aromaten geleidelijk in die van de paraffinen overgaan.

Grooter is de afwijking in specifieke refractie bij de dicyclische en tricyclische aromaten en aanvankelijk hadden we gemeend op deze exaltatie een bepaling van het aromaatring-gehalte te kunnen baseeren. Doch dit is niet mogelijk, want de exaltatie wordt blijkbaar beinvloed door de wijze, waarop de ringen onderling verbonden zijn, zooals door het voorbeeld van diphenyl en naphtaline wordt aangetoond. Zijn de ringen door koolstofatomen van elkaar gescheiden, dan beinvloeden ze elkaar minder, waardoor de exaltatie geringer is. Dit blijkt vooral uit diphenylaethaan, diphenylpropaan, diphenylbutaan, vergeleken bij diphenyl.

Ook is de invloed van de ringen op elkaar te bespeuren bij de hydreering. Naphtaline b.v. gaat eerst over in tetraline, waardoor de specifieke refractie daalt van 0.3470 op 0.3252 [2]). Bij de verdere hydreering tot dekaline (waarbij nog meer waterstof wordt opgenomen) is de daling in specifieke refractie veel geringer (van 0.3252 op 0.3183).

Omdat alle typen van aromaten en ook gedeeltelijk gehydreerde aromaten in de olie kunnen voorkomen, kan de hoeveelheid aromaatring niet uit de exaltatie worden afgeleid.

Voor een quantitatief analytisch onderzoek moeten de aromaten dus eerst verwijderd worden. Daarom ook hebben we in het eerste hoofdstuk op een volledige hydreering

---

[1]) De exaltatie, die een aethyleen- of acetyleenbinding veroorzaakt, is in sommige gevallen bekend.

[2]) Voor tetraline is aangenomen $n_D^{20} = 1.5441$, $d^{20}/_4 = 0{,}9710$.

TABEL 1.

	formule	n_D^t	$d^t/_4$	t	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ berekend uit: constanten n en d	atoom-refracties	Literatuur.
monocyclische aromaten:							
benzol	C_6H_6	1.5014	0.8799	20	0.3351	0.2705	Beilstein V (4e druk), 182.
toluol	C_7H_8	1.4955	0.8656	20	0.3372	0.2794	,, 282.
m-xylol	C_8H_{10}	1.5020	0.8726	15.5	0.3382	0.2860	,, 370.
p-cymol	C_9H_{12}	1.4904	0.8570	20	0.3376	0.2911	Richter en Wolff. Ber. **63**, 1723 (1930)
1.2.3.4-tetramethylbenzol	$C_{10}H_{14}$	1.5203	0.9044	16	0.3363	0.2951	v. Auwers A **419**, 119.
n-heptylbenzol	$C_{13}H_{20}$	1.4865	0.8570	20	0.3353	0.3033	v.Braun en Deutsch. Ber. **45**, 2180 (1912)
dicyclische aromaten:							
diphenyl	$C_{12}H_{10}$	1.58822	0.9896	77.1	0.3402	0.2597	Int. Crit. Tables VII, 56.
$\alpha.\alpha$-diphenylaethaan	$C_{14}H_{14}$	1.573	1.006	21	0.3275	0.2705	Beilstein V (Erg. 4e druk), 285.
$\alpha.\alpha$-diphenylpropaan	$C_{15}H_{16}$	1.569	0.9881	24	0.3316	0.2747	,, 289.
$\alpha.\alpha$-diphenylbutaan	$C_{16}H_{18}$	1.554	0.9748	16	0.3288	0.2783	,, 292.
naphtaline	$C_{10}H_8$	1.5823	0.9621	98.4	0.3470	0.2575	Beilstein V (4e druk), 533.
tricyclische aromaten:							
phenanthreen	$C_{14}H_{10}$	$1.657^{129°}$ (1.670^{100})	$1.063^{100°}$	—	0.3514	0.2519	Chemisch Jaarboekje (Deel II,) 15e druk, 158.

aangedrongen. Door deze hydreering is een mengsel van naphtenen en paraffinen of van naphtenen met paraffinische ketens ontstaan. De naphtenen hebben een lage, de paraffinen, door het hooge waterstofgehalte, een hooge specifieke refractie. Hoe meer naphteenringen het molecule bevat, des te lager is de specifieke refractie. *Deze is dus een maat voor het aantal naphteenringen per molecule.*

Alvorens over te gaan tot een meer gedetailleerde bespreking van de methode moeten we echter nog enkele voor de hand liggende vragen beantwoorden.

1°. *Zijn de atoomfracties van koolstof en waterstof volkomen betrouwbaar en mogen de moleculair-refracties berekend worden eenvoudig door sommeering van deze atoomrefracties?*

In 1910 heeft Eisenlohr[1]) de oude waarden voor de atoomrefracties van Brühl herzien. Uit een groot aantal „zuivere" paraffinen, olefinen, aldehyden, ketonen, zuren, alkoholen en esters heeft hij de nieuwe atoomrefracties berekend.

Voor de D-lijn is de atoomrefractie van koolstof = 2.418; van waterstof = 1.100; de groepatoomrefractie van CH_2 dus = 4.618. Sindsdien zijn geen wijzigingen meer aangebracht. De zuiverheid van de verbindingen, die Eisenlohr gebruikt heeft, laat echter in vele gevallen zeer te wenschen over. De onzuiverheden moeten elkaar bij de berekening gecompenseerd hebben, want de atoomrefracties worden met veel succes in de organische chemie toegepast en vooral bij de verzadigde koolwaterstoffen zijn de afwijkingen in het algemeen zeer gering. We zullen de berekende waarden van de specifieke refractie eens toetsen aan de experimenteel gevonden waarden voor een groot aantal zuivere paraffinen en naphtenen. (Zie tabel 2 op bldz. 29 en 30).

De overeenstemming is meestal zeer goed. Het is natuurlijk de vraag, of al deze verbindingen volkomen zuiver zijn. Zoo weten we wel zeker, dat Ituo Kagehira het anthraceen niet volledig tot perhydro-anthraceen gehydreerd heeft;

---

[1]) F. Eisenlohr, „Eine Neuberechnung der Atomrefraktionen I", Z. physik. Chem. **75**, 585 (1910—'11).

TABEL 2.

	formule	$n^t_{D(He)}$	$d^t/_4$	t	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ berekend uit: n en d	atoom-refracties	Literatuur.
paraffinen (C_nH_{2n+2}):							
n-pentaan	C_5H_{12}	1.35769	0.62632	20	0.3504	0.3508	A. F. Shepard, A. L. Henne en T. Midgley, Jr.
n-hexaan	C_6H_{14}	1.37506	0.65945	20	0.3472	0.3473	
n-heptaan	C_7H_{16}	1.38775	0.68378	20	0.3449	0.3448	J. Am. Chem. Soc. **53**, 1953 (1931)
n-octaan	C_8H_{18}	1.39760	0.70279	20	0.3431	0.3431	„
n-nonaan	C_9H_{20}	1.40563	0.71780	20	0.3419	0.3415	„
n-decaan	$C_{10}H_{22}$	1.41203	0.73014	20	0.3408	0.3403	„
n-undecaan	$C_{11}H_{24}$	1.41727	0.74025	20	0.3399	0.3393	„
n-hexadecaan	$C_{16}H_{34}$	1.4352	0.7751	20	0.3368	0.3363	H. A. v. Westen, Diss. Delft, 1931, pg. 70.
monocyclische naphtenen (C_nH_{2n}):							
cyclopentaan	C_5H_{10}	1.40609	0.7510	20	0.3271	0.3294	F. Eisenlohr, Fortschritte d. Chemie, Physik u. phys. Chemie, Band **18** (1924—'26), pg. 540 e.v.
methyl-cyclopentaan	C_6H_{12}	1.40947	0.7459	20	0.3318	„	
aethyl-cyclopentaan	C_7H_{14}	1.41840	0.7610	20	0.3314	„	
propyl-cyclopentaan	C_8H_{16}	1.42470	0.7718	20	0.3311	„	„
isobutyl-cyclopentaan	C_9H_{18}	1.42950	0.7795	20	0.3311	„	„
cyclohexaan	C_6H_{12}	1.42680	0.7783	20	0.3297	„	„
methyl-cyclohexaan	C_7H_{14}	1.42590	0.7735	20	0.3312	„	„
aethyl-cyclohexaan	C_8H_{16}	1.43251	0.7840	20	0.3312	„	„
propyl-cyclohexaan	C_9H_{18}	1.43592	0.7898	20	0.3310	„	„
isobutyl-cyclohexaan	$C_{10}H_{20}$	1.43904	0.7950	20	0.3309	„	„

waarschijnlijk is dit ook met pyreen het geval geweest. Daarom zullen de constanten van deze perhydriden en de hieruit berekende specifieke refracties te hoog zijn.

Toch kan men ook bij deze volkomen verzadigde verbindingen hier en daar een kleine invloed van de moleculestructuur waarnemen. Voor het hexahydromesityleen b.v. wordt door verschillende onderzoekers steeds een te hooge specifieke refractie gevonden [1]). Het zou wel zeer toevallig zijn, wanneer deze afwijking in alle gevallen door een verontreiniging is veroorzaakt.

	$n^t_{D(He)}$	$d^t/_4$	t	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ ber. uit: n en d (theor. = 0.3294)	Waarnemer
cis-hexahydromesityleen	1.42990	0.7765	20	0.3326	Eisenlohr en Gorr.
„	1.43010	0 7773	20	0 3324	„
trans-hexahydromesityleen	1.42740	0.7720	20	0.3328	„
„	1.42710	0.7720	20	0.3326	„
hexahydromesityleen (ongedefinieerd) .	1.43175	0.7777	13.1	0.3333	v. Auwers.
„	1.42915	0.7744	15.7	0.3345	Eykman.

Daartegenover staat, dat voor de verschillende tetramethylcyclohexanen in de meeste gevallen een te lage waarde wordt gevonden [1]), zoodat verwacht kan worden, dat bij mengsels van koolwaterstoffen — waar men toch altijd mee te maken heeft — deze constitutieve invloeden elkaar dikwijls geheel zullen opheffen.

[1]) F. Eisenlohr, Fortschritte der Chemie, Physik u. phys. Chemie, Band 18, 555 (1924—'26).

TABEL 3.

	$n^t_{D(He)}$	$d^t/_4$	t	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ berekend uit: n en d		atoom-refracties	Literatuur.
octaan (C_8H_{18}):							
n-octaan	1.39883	0.7046	17.6	0.3432			Beilstein I (Erg; 4e druk), pg. 60
2-methylheptaan	1.3935	0.6985	20	0.3421			„ , pg. 61
2.5-dimethylhexaan	1.39398	0.6978	17.3	0.3428	0.3427	0.3431	„ , pg. 62
3-aethylhexaan	1.4038	0.7162	16.1	0.3413			Landolt-Börnstein II (5e dr.), pg. 979
2.2.4-trimethylpentaan	1.39163	0.6918	20	0.3439			„ II (2e Erg.), pg. 821
monocyclische naphtenen (C_9H_{18}):							
isobutylcyclopentaan	1.42950	0.7795	20	0.3311			F. Eisenlohr, Fortschritte der Chemie, Physik. u. phys. Chemie. Band **18** (1924—'26) pg. 540e.v.
propylcyclohexaan	1.43592	0.7898	20	0.3310			
cis-1.2.3-trimethylcyclohexaan	1.43682	0.7930	20	0.3302			
trans- „	1.43582	0.7914	20	0.3302			
cis-hexahydropseudocumol	1.43341	0.7850	20	0.3313	0.3314	0.3294	
trans- „	1.43121	0.7813	20	0.3314			
cis-hexahydromesityleen	1.42990	0.7765	20	0.3326			
trans- „	1.42740	0.7720	20	0.3328			
dekaline ($C_{10}H_{18}$):							
cis-dekaline	1.4795	0.8942	20	0.3174	0.3183	0.3183	R. Willstätter en F. Seitz. Ber. **57**, 683 (1924).
trans-dekaline	1.4706	0.8756	20	0.3191			

2°. *Hebben alle verzadigde isomere koolwaterstoffen dezelfde specifieke refractie?*

In bovenstaand overzicht treft men reeds enkele voorbeelden aan. Indien de specifieke refractie geheel bepaald wordt door de elementaire samenstelling, moeten ook alle verzadigde isomeren dezelfde specifieke refractie bezitten.

We kunnen hier nog een enkel voorbeeld aan toevoegen. Ondanks groote variaties in n_D en d van de verschillende isomeren is de specifieke refractie vrijwel constant. (Zie tabel 3 op bldz. 32).

3°. *Drie-, vier-, zeven- en achtring-naphtenen.*

Doelbewust hebben we tot nog toe gezwegen over de drie-, vier-, zeven- en achtring-naphtenen, want het is bekend [1]), dat de driering-naphtenen, maar toch ook de vierring-naphtenen een te hooge specifieke refractie bezitten, waardoor ze niet goed in het systeem van de verzadigde koolwaterstoffen zullen passen.

Deze exaltatie willen we eerst eens leeren kennen. Een aantal drie- en vierring-naphtenen zijn daartoe in tabel 4 samengevat.

Inderdaad springen de driering-naphtenen uit de band. Voor de vierring-naphtenen is de exaltatie twijfelachtig. De andere ringsystemen gedragen zich als normaal verzadigde verbindingen.

Het is nu de vraag of de driering- en vierring-naphtenen in een olie kunnen voorkomen. Zeer waarschijnlijk bevatten de *natuurlijke* oliën deze soort naphtenen niet [2]). Markownikow [3]) heeft wèl in een enkel geval cycloheptaan aangetroffen. Maar we willen ook de synthetische koolwaterstofmengsels bij het onderzoek betrekken en uit olefinen kunnen door polymerisatie zeer zeker driering- en vierring-naphtenen gevormd worden [4]).

---

[1]) F. Eisenlohr en E. Wöhlisch, Ber. **53**, 1753 (1920).
[2]) W. A. Gruse, „Petroleum and its products" (1928) pg. 26.
[3]) Ref. in C (1903) I, 568.
[4]) S. Lebedew, Ref. in C (1911) II, 1915.

TABEL 4.

	n_D^t	$d^t/_4$	t	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{d}{1}$ ber. uit: n en d (theor. = 0.3294)		Literatuur:
driering-naphtenen:						
1.1-dimethylcyclopropaan	1.3659	0.6604	20	0.3391	Gem. 0.3417	Beilstein V (4e druk) pg. 20.
1.1.2-trimethylcyclopropaan	1.3848	0.6822	19.5	0.3434		Zelinsky en Zelikow, Ber. **34**, 2859 (1901).
"	1.3848	0.692	20	0.3385		Minchin en Nixon. J. Inst. Petr. Techn. **14**, 488 (1928).
1.2.3- trimethylcyclopropaan	1.3949	0.6925	20	0.3461		"
"	1.3945	0.6946	18	0.3448		Beilstein V (4e druk) pg. 28.
1-methyl-2-aethylcyclopropaan	1.3874	0.6961	21	0.3385		Lespieau en Wakeman. Compt. rend. **192**, 1395 (1931).
vierring-naphtenen:						
cyclobutaan	1.3752	0.7038	0	0.3254	Gem. 0.3302	Willstätter en Bruce. Ber. **40**, 3988 (1907).
aethylcyclobutaan	1.4078	0.7450	20	0.3310		Zelinsky en Gutt. Ber. **41**, 2433 (1908).
diaethylcyclobutylmethaan	1.4334	0.7947	19	0.3273		Beilstein V (4e druk) pg. 45.
aethylcyclobutaan	1.4094	0.748	20	0.3308		Minchin en Nixon, J. Inst. Petr. Techn. **14**, 488 (1928).
diaethylmethylcyclobutaan	1.4298	0.788	20	0.3277		
n-propylcyclobutaan	1.4119	0.744	20	0.3344		"
1.2-diisopropylcyclobutaan	1.4279	0.7755	20	0.3317		Beilstein V (Erg.; 4e druk) pg. 24.
1.1.2-trimethyl-3-isopropylcyclobutaan .	1.4200	0.7598	20	0.3331		"
1.2-dimethyl-3.4-diaethylcyclobutaan . .	1.4248	0.7729	20	0.3307		"
zevenring-naphtenen:						
cycloheptaan	1.44521	0.8108	20	0.3284	Gem. 0.3290	Willstätter en Kametaka. Ber. **41**, 1483 (1908).
methylcycloheptaan	1.4390	0.7981	18	0.3296		Beilstein V (4e druk) pg. 35.
propylcycloheptaan	1.4502	0.8175	18	0.3289		" pg. 46.
achtring-naphtenen:						
cyclooctaan	1.4578	0.835	20	0.3267		Willstätter en Bruce. Ber. **40**, 3982 (1907).

Nu is het gelukkig, dat vooral de driering-naphtenen weinig bestendig zijn. Zij gedragen zich dikwijls als olefinen en worden dan gelijktijdig met deze uit de olie verwijderd.

Cyclopropaan en homologen reageeren met broom [1]), terwijl cyclobutaan in de koude nog stabiel is in een broomchloroformoplossing [2]).

Bij het hydreeren — met nikkel als katalysator — gaat volgens Zelinsky [3]) dimethylmethyleencyclopropaan bij 160° C over in hexaan; volgens Willstätter en Bruce [4]) zou het cyclopropaan reeds bij 80—120° C in propaan omgezet worden. De vierring is iets stabieler. Cyclobuteen, dat met een nikkel-katalysator bij 100° C gehydreerd wordt tot cyclobutaan, gaat via deze laatste stof eerst bij 200° C over in butaan [2]) en het 1.2-diisopropylcyclobutaan bij 215° C in $C_{11}H_{22}$ [5]). De zeven- en achtringen daarentegen kunnen niet zoo gemakkelijk geopend worden. Cycloheptaan geeft bij de katalytische reductie geen heptaan, maar methylcyclohexaan en dimethylcyclopentanen [6]). Uit cyclooctaan ontstaat analoog dimethylcyclohexaan en verschillende cyclopentanen [6]).

Wanneer veel drie- en vierring-naphtenen in de olie voorkomen, is het mogelijk, dat de specifieke refractie bij het hydreeren *stijgt, iets wat anders nooit wordt waargenomen.* Het trimethylcyclopropaan (gemiddelde specifieke refractie = 0.3432) gaat over in hexaan met specifieke refractie = 0.3472. Nog grooter is de stijging bij het aethylcyclobutaan, indien dit in hexaan wordt omgezet (van 0.3310 op 0.3472).

Uit het gedrag van de specifieke refractie tijdens het hydreeren kan in vele gevallen de al of niet aanwezigheid van drie- en vierringnaphtenen afgeleid worden.

---

[1]) S. Tanatar, Ber. **32**, 702 (1899).
[2]) R. Willstätter en J. Bruce, Ber. **40**, 3989 (1907).
[3]) N. Zelinsky, Ber. **40**, 4743 (1907).
[4]) R. Willstätter en J. Bruce. Ber. **40**, 4459 (1907).
[5]) S. Lebedew, Ref. in C (1911) II, 1915).
[6]) R. Willstätter en T. Kametaka, Ber. **41**, 1484 (1908).

4°. *Mengsels.*

Tenslotte moeten we ons nog even bezig houden met *mengsels* van koolwaterstoffen. Het is wel waarschijnlijk, dat de specifieke refractie ook voor mengsels te gebruiken is. In het voorgaande hebben we hier reeds meerdere malen op gezinspeeld. Indien men a_1 gew. dln. van een stof met een specifieke refractie $= r_1$ mengt met a_2 gew. dln. van een andere stof met specifieke refractie $= r_2$, dan moet de specifieke refractie van het mengsel gelijk zijn aan $\frac{a_1 r_1 + a_2 r_2}{a_1 + a_2}$.

Dit werd gecontroleerd bij enkele mengsels van verzadigde koolwaterstoffen van ongelijke specifieke refractie en moleculairgewicht.

	n_D^{20}	$d^{20}/_4$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$: gevonden	berekend voor het mengsel
cyclohexaanpreparaat	1.4265	0.7778	0.3298	—
75 gew. dln. cyclohexaan + 25 gew. dln. dekaline	1.4387	0.8043	0.3268	0.3270
50 „ + 50 „	1.4516	0.8310	0.3244	0.3241
25 „ + 75 „	1.4646	0.8605	0.3210	0.3213
dekaline	1.4776	0.8885	0.3184	—
octaan	1.3977	0.7023	0.3435	—
50 gw. dln. octaan + 50 gew. dln. dekaline	1.4340	0.7869	0.3309	0.3310
dekaline	1.4775	0.8881	0.3185	—
hexadecaan	1.4352	0.7758	0.3365	—
50 gew. dln. hexadecaan + 50 gew. dln. dekaline	1.4545	0.8275	0.3276	0.3275
dekaline	1.4775	0.8881	0.3185	—

Het blijkt ook nu weer, dat de specifieke refractie een volkomen additieve grootheid is, terwijl de brekingsindex en de dichtheid dit niet zijn.

We kunnen nu tot de bespreking van de methodiek overgaan.

De specifieke refractie is een additieve grootheid en kan voor verzadigde koolwaterstoffen, mits geen drie- of vierring-naphtenen, uit de atoomrefracties berekend worden. We zijn ons bewust, dat de waarden van Eisenlohr misschien nog kleine wijzigingen moeten ondergaan, wat echter van weinig beteekenis kan zijn voor het onderzoek.

Ook heeft de constitutie een geringe invloed op de specifieke refractie, maar we vertrouwen erop, dat we hiermee bij een ingewikkeld mengsel van koolwaterstoffen weinig rekening zullen hebben te houden.

Figuur 1(zie bijlage 1) stelt voor de specifieke refractie als functie van het moleculairgewicht. In de graphiek zijn opgenomen de berekende specifieke refracties voor de paraffinen en voor een groot aantal denkbare typen van naphtenen. Punten, die tot een bepaalde reeks behooren, zijn door vloeiende lijnen vereenigd.

De paraffinen, C_nH_{2n+2}, hebben de hoogste waarden, dalend bij toenemend moleculairgewicht (lijn 1).

Van de zuivere typen van naphtenen zonder zijketens, die we ook als 100%-ring-naphtenen kunnen aanduiden, daalt eveneens de specifieke refractie bij toenemend moleculairgewicht of toenemend aantal ringen per molecule. Hierbij is onderscheid te maken tusschen de polycyclische structuur (cyclohexaan, dekaline, perhydroanthraceen of perhydrophenanthreen, enz.) en de cyclohexylstructuur (cyclohexaan, dicyclohexyl, enz.). In de figuur zijn dit resp. de lijnen 9 en 7. Overeenkomstige lijnen zijn voor de vijfringsystemen aangegeven (10 en 8).

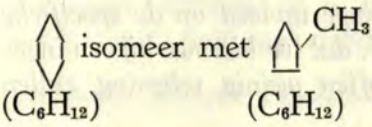
Verder treft men in de graphiek een aantal stijgende lijnen en één horizontale lijn aan (resp. 3, 4, 5, 6 en 2).

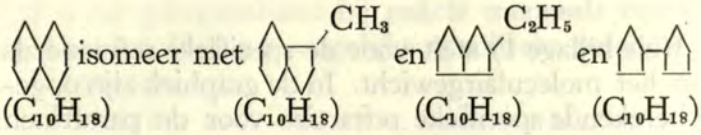
Deze groep van lijnen stelt voor het verloop van de specifieke refractie van een zuiver 100%-ring-naphteen, wanneer men dit voorzien denkt van één of meer aangroeiende paraffinische zijketens. *Voor elk van deze lijnen is dus het aantal ringen per molecule constant* (één bij de monocyclische, twee bij de dicyclische, enz.).

Het blijkt nu, dat voor het verloop van bovengenoemde

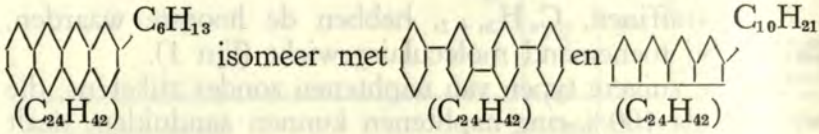
groep lijnen alleen het aantal naphteenringen per molecule beslissend is, terwijl de *structuur* van deze ringen en het overige gedeelte van het molecule geen invloed heeft [1]). De oorzaak hiervan is, dat isomere koolwaterstoffen een gelijke specifieke refractie hebben.

Zoo is b.v.:





(Dekaline is een punt van lijn 9; dicyclopentyl een punt van lijn 8 en omdat A (zie fig.) tevens het snijpunt is van deze lijnen met de specifieke refractielijn der dicyclische naphtenen, zijn de genoemde isomeren ook een punt van lijn 3).



Elk punt van één der betreffende lijnen stelt dus verschillende isomere naphtenen voor, die gelijke specifieke refracties hebben en hetzelfde aantal ringen per molecule.

De algemeene formule der paraffinen is C_nH_{2n+2}, die der monocyclische naphtenen C_nH_{2n}, die van de dicyclische C_nH_{2n-2}, enz., terwijl het aantal ringen per molecule resp. nul, één, twee, enz. bedraagt. Daar de onderlinge afstand tusschen deze lijnen bij elk moleculairgewicht gelijk is, stelt deze afstand de invloed van één ring (of twee waterstofatomen) op de specifieke refractie voor.

Heeft men brekingsindex, dichtheid en moleculairgewicht bepaald, dan kan men in de figuur aflezen:

---

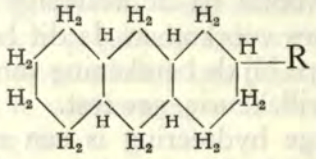
[1]) Hierbij is natuurlijk stilzwijgend aangenomen, dat de driering- en mogelijk ook de vierring-naphtenen door hydreering in paraffinen zijn overgegaan en dus deze weinig bestendige naphtenen, zij het ook abusievelijk, reeds als olefinen in rekening zijn gebracht.

1°. het gemiddeld aantal ringen per molecule;
2°. de elementaire samenstelling.

Men zal in het algemeen punten vinden, die tusschen de lijnen liggen, dus interpolatie toepassen. Hierbij kan geinterpoleerd worden tusschen één van de hooger gelegen en één van de lager gelegen lijnen. De keuze van de lijnen, waartusschen geinterpoleerd wordt, is willekeurig, daar de onderlinge afstand van de lijnen bij een gegeven moleculairgewicht gelijk is; de uitkomst voor het aantal ringen per molecule en dus ook voor de elementaire samenstelling zal altijd dezelfde zijn.

Om verder uit de specifieke refractie een bepaalde verhouding „paraffine"-„naphteen", of beter uitgedrukt, een bepaalde verhouding van de hoeveelheid koolstof, die zich in paraffine-ketenstructuur bevindt tot de hoeveelheid koolstof, die zich in ringstructuur bevindt, af te leiden, moet men een *onderstelling* doen betreffende het type naphteen.

Voorbeeld van berekening. Stel, men vindt een specifieke refractie 0.3225 en een gemiddeld moleculairgewicht 450. In de figuur wordt dit voorgesteld door het punt P. Deze olie is op te vatten als een tricyclisch naphteen, maar kan even goed bestaan uit een mengsel van gelijke gewichtshoeveelheden dicyclisch en tetracyclisch naphteen. In ieder geval bedraagt het gemiddeld aantal ringen per molecule 3. Om verder uit te maken, welke gedeelte van de koolstof zich in ringstructuur bevindt, moet men een bepaald type ring aannemen, b.v. de polycyclische zesringen. De olie kan men zich dan voorstellen als perhydroanthraceen met één of meer alifatische zijketens, dus:



De alifatische groep R, die men zich ook als methyl-, aethyl-, of andere groepen om de ringen gerangschikt kan denken, daar dit door de specifieke refractie of elementaire samenstelling niet wordt aangegeven, is dan ongeveer $C_{18.4}H_{37.8}$.

Het totaal aantal koolstofatomen bedraagt 32.4, zoodat $\frac{14}{32.4} \times 100 = 43\%$ van de koolstof in naphteenring-structuur aanwezig is. Het „naphteen"-gehalte, indien men het zoo mag noemen, kan ook, zij het iets minder nauwkeurig, uit de figuur worden afgeleid. Daartoe moet men interpoleeren tusschen de lijn der paraffinen (met 0% koolstof als naphteenring) en die der polycyclische zesring-naphteen (met 100% koolstof in naphteenring-structuur). De specifieke refractie van het paraffine met moleculairgewicht 450 bedraagt 0.3329; de specifieke refractie van het overeenkomstige polycyclisch zesring-naphteen zonder zijketens 0.3062, zoodat voor P een gehalte van $\frac{0.3329 - 0.3225}{0.3329 - 0.3062} \times 100 = 39\%$ „naphtenen" en 61% „paraffinen" wordt gevonden. Bij het gebruik van de graphiek wordt dus een kleiner „naphteen"-gehalte gevonden dan bij de eerste berekening. Dit komt, omdat in dit laatste geval niet de verhouding van de hoeveelheid *koolstof* in naphteenring-structuur tot de hoeveelheid *koolstof* in paraffineketenstructuur bepaald wordt, maar de verhouding van de resp. *verbindingen* (dus inclusief de waterstof) en aangezien de paraffinen meer waterstof bevatten dan de gecondenseerde ringsystemen, wordt in het tweede geval een lager „naphteen" gehalte gevonden.

Een beschouwing over de structuur van natuurlijke en kunstmatige naphtenen.

Het is zeer waarschijnlijk, dat in hoofdzaak naphtenen van het dekalinetype, vooral na de volledige hydreering, in de hoogkokende fracties voorkomen. Is dit het geval, dan is de aanname van dit type bij de berekening van het naphteenringgehalte ook niet willekeurig geweest.

Door de volledige hydreering is een olie verkregen, die zoowel natuurlijke als kunstmatige naphtenen bevat. De *natuurlijke naphtenen* — dat zijn dus de naphtenen, die in de oorspronkelijke aardolie als volkomen verzadigde koolwaterstoffen voorkomen — kunnen zeer verschillend van aard zijn. Ze kunnen vijf- en zesringen bevatten en deze ringen kunnen

op verschillende wijze in het molecule gerangschikt zijn. De vertegenwoordigers van al deze naphtenen zonder alifatische zijketens zijn in fig. 1 door de lijnen 7, 8, 9 en 10 aangegeven, maar bovendien zijn dan nog combinaties van b.v. vijf- en zesringen in eenzelfde molecule denkbaar, die dan specifieke refracties bezitten, welke tusschen de lijnen 7 en 10 inliggen. Zoo ziet men, dat, indien geen bepaald naphteentype als meest waarschijnlijk of meest voor de hand liggend kan worden aangenomen, het percentage naphteenring onmogelijk berekend mag worden.

Van de structuur van de aardolie-naphtenen is nog weinig bekend. Volgens R. Cross [1]) kunnen bijna alle denkbare naphtenen in aardolie aangetroffen of hieruit bereid worden, wat niet wegneemt, dat de naphtenen van het dekalinetype (d. w. z. de gecondenseerde zesringsystemen) kunnen domineeren. Zelinsky [2]) neemt aan, dat de naphtenen van Russische aardolie hoofdzakelijk cyclisch, maar niet hydroaromatisch zijn, omdat bij dehydreering bijna geen aromaten hieruit gevormd kunnen worden. Dit is wel een aanwijzing, maar toch nog geen bewijs voor de vijfring-structuur, want Zelinsky [3]) toont zelf ook aan, dat de zesring-naphteen 1.1-dimethylcyclohexaan niet gedehydreerd kan worden, daar een overeenkomstig aromaat niet bestaat. De dehydreeringsreacties zijn derhalve zeer selectief; het is dus gevaarlijk om hieruit conclusies te trekken.

De *kunstmatige naphtenen*, door hydreering uit aromaten ontstaan, zijn zuivere hydroaromaten, indien tenminste tijdens het hydreeren geen isomerisatie tot vijfring-naphtenen plaats vindt, zooals Willstätter en Kametaka [4]) wel bij de zeven- en achtring hebben aangetoond.

Wanneer voorzichtig gehydreerd wordt — en dit is bij de analyse natuurlijk noodzakelijk om destructie van het onderzoekingsmateriaal te voorkomen — is de kans op de bedoelde isomerisatie gering [5]).

---

[1]) R. Cross, „Handbook of petroleum, asphalt and natural gas (1928) pg. 205—210.

[2]) N. Zelinsky, Ber. **56**, 1718 (1923).

[3]) N. Zelinsky, Ber. **56**, 1716 (1923).

[4]) R. Willstätter en T. Kametaka, Ber. **41**, 1484 (1908).

[5]) dekaline, dat eerst door hydreering uit naphtaline bereid is, kan weer vlot gedehydreerd worden (N. Zelinsky), Ber. **56**, 1723 (1923).

Het is dus eenvoudiger, om de structuur van de kunstmatige naphtenen te leeren kennen, dan die van de natuurlijke, te meer, daar van de oorspronkelijke aromaten reeds meer bekend is.

We zullen dan ook na de bespreking van de kunstmatige naphtenen nog eens terugkomen op de natuurlijke en daarbij de constanten van deze beide soorten met elkaar vergelijken.

In de aardolie-literatuur treft men bijna uitsluitend gegevens over naphtaline en naphtalinederivaten aan (naast benzol-aromaten in de lagere fracties) en zelden iets over een ander aromaattype. Zoo vindt Wagner [1]) in een Edeleanu-extract van Midcontinent (Oklahoma) kerosine gedeeltelijk gehydreerde naphtalinederivaten; Jones en Wootton [2]) spreken over 6—7% naphtaline-koolwaterstoffen, met name α-methyl-, β-methyl-, dimethylnaphtaline en hoogere homologen in Borneo olie. Birch en Norris [3]) isoleeren naphtaline, β-methyl-, dimethyl- en trimethylnaphtaline uit Perzische kerosine en noemen dit algemeen voorkomende bestanddeelen van de aardolie. Ook Burmaholie bevat volgens Mulany en Watson [4]) naphtaline-derivaten. Zelfs 10% van de aromaten of 1% van de geheele kerosine fractie bestaat uit β-isoamylnaphtaline. Bij het destilleeren van Californische olie heeft Mabery naphtaline-verstoppingen in de koeler waargenomen [5]). Carpenter [6]) vermoedt, dat naphtaline-derivaten in de hoogere fracties van Badarpur kerosine voorkomen, maar denkt toch ook — en dit is één van de weinige literatuuropgaven — aan $\alpha.\alpha$-dicyclohexylaethaan en aan terpeenlichamen. Eenige tijd later echter onderzoekt Minchin [7]) de aromaatvrije Badarpur kerosine en vindt daarbij o.a. een fractie, die, wat de constanten en de daaruit berekende specifieke refractie betreft, zeer veel overeenkomst vertoont met dekaline of een dekalinederivaat van hooger kookpunt.

---

[1]) C. R. Wagner, Ind. Eng. Chem. **16**, 135 (1924).
[2]) H. O. Jones en H. A. Wootton, J. Chem. Soc. **91**, 1146 (1907).
[3]) S. F. Birch en W. S. G. P. Norris, J. Chem. Soc. **129**, 2545 (1926).
[4]) H. M. Mulany en E. R. Watson, J. Soc. Chem. Ind. **43**, 310T (1924).
[5]) Zie W. A. Gruse, „Petroleum and its products" (1928) pg. 32.
[6]) J. A. Carpenter, Journ. Inst. Petr. Techn. **14**, 455 (1928).
[7]) S. T. Minchin, Journ. Inst. Petr. Techn. **17**, 102 (1931).

	kpt.	$d^{20}/_4$	n_D^{20}	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$
fractie 8	220—230° C	0.869	1.4674	0.3196
fractie 9	230—240° C	0.879	1.4719	0.3185
trans-dekaline [1])	187—188° C	0.8756	1.4706	0.3191

Mabery [2]) vermoedt, dat een uit Louisianaolie geïsoleerde koolwaterstof, $C_{12}H_{22}$, het dicyclohexyl is, maar Coates [2]) betwijfelt dit, omdat hij ook andere koolwaterstoffen van de serie C_nH_{2n-2} kan afzonderen, zooals $C_{10}H_{18}$ en $C_{11}H_{20}$, die toch niet van het dicyclohexyltype kunnen zijn. Coates denkt daarom aan methylcyclononaan, isopropylcyclononaan en dergelijke verbindingen, doch het blijkt dat, gezien de specifieke refractie, ook dit laatste niet mogelijk is. Zoo heeft b.v. het $C_{10}H_{18}$ (door Coates althans $C_{10}H_{18}$ genoemd) de volgende constanten:

mol. gew.	$d^{22}/_4$	n_D^{25}	kpt.
138	0.8146	1.4460	168—170° C

De uit de atoomrefracties berekende specifieke refractie van $C_{10}H_{18}$ (dekaline of isomeer hiervan) is 0.3183; de uit de constanten [3]) berekende = 0.3285.

Indien de elementaire samenstelling $C_{10}H_{18}$ is, wat door de elementair-analyse wel waarschijnlijk wordt gemaakt, kan dit geen zuivere koolwaterstof zijn, maar moet het een mengsel zijn, dat aromaat bevat.

In het algemeen kan men dus zeggen, dat op grond van de waarnemingen de gecondenseerde ringsystemen het meest waarschijnlijk zijn.

Ook om andere redenen: naphtaline, anthraceen, enz. zijn zeer stabiele koolwaterstoffen, die in teer en crackingsproducten worden aangetroffen en daarom ook met een zeer groote waarschijnlijkheid bij de natuurlijke vorming van de aardoliën ontstaan zijn. Sachanen en Bestusjew [4]) houden na een vergaande cracking van Balachany-Masut naphtaline- en anthra-

[1]) R. Willstätter en F. Seitz, Ber. **57**, 683 (1924).
[2]) Zie C. E. Coates, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 384 (1906).
[3]) Voor $d^{25}/_4$ is 0.8119 aangenomen bij de berekening.
[4]) A. Sachanen en M. Bestusjew, Petr. **25**, 1307 (1929).

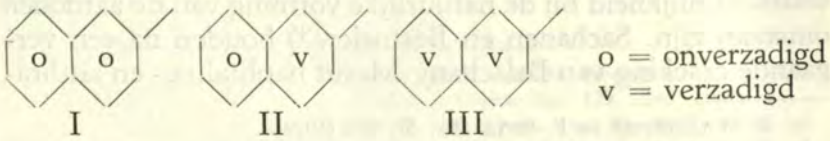
ceenderivaten achter. Het is niet noodig, dat deze verbindingen in de oorspronkelijke olie aanwezig waren, want zelfs uit methaan en homologen kunnen door thermische ontleding dergelijke koolwaterstoffen ontstaan [1]), maar dat neemt toch niet weg, dat juist de groote stabiliteit de waarschijnlijkheid van deze verbindingen in de natuurlijke oliën groot maakt.

Resumeerende kunnen we dus zeggen, dat groote hoeveelheden benzol-, naphtaline-, anthraceenaromaten en dgl. in de natuurlijke olien voorkomen en dat deze bij hydreering worden omgezet in verzadigde gecondenseerde zesring-naphtenen, zooals dekaline, perhydroanthraceen, perhydrophenanthreen, e.a.

Natuurlijk kunnen de aromaten wel eens een vijfring bevatten. (Een voorbeeld hiervan is het acenaphteen). En aan de andere kant zal wel eens een diphenylkoolwaterstof voorkomen. Kleine hoeveelheden hiervan kunnen elkaar dan nog bij de berekening van het naphteenring-percentage opheffen, omdat de lijn 9 in figuur 1 juist het midden houdt.

Na deze beschouwing over de kunstmatige naphtenen zullen we weer terugkeeren tot de natuurlijke. Deze kan men uit een willekeurige olie afzonderen door de aromaten met zwavelzuur of een mengsel van zwavelzuur en oleum te verwijderen. Nu is het zeer merkwaardig, dat in vele gevallen de aldus verkregen natuurlijke naphtenen nagenoeg dezelfde constanten bezitten, als de volledig gehydreerde olie, het mengsel van kunstmatige en natuurlijke naphtenen. Dit zou erop wijzen, dat de natuurlijke naphtenen tot hetzelfde type behooren als de kunstmatig uit aromaten gevormde, dus ook waarschijnlijk zesring-naphtenen van het dekalinetype zijn.

Laten we een voorbeeld nemen: een olie bevat naphtaline-, tetraline- en dekalinederivaten, allen van dezelfde molecule-grootte, wat aldus kan worden voorgesteld:



[1]) J. E. Zanetti, Ind. Eng. Chem. 8, 674 (1916).
J. E. Zanetti en G. Egloff, Ind. Eng. Chem. 9, 474 (1917).

Bij de zwavelzuurbehandeling worden de naphtaline- (I) en tetralinederivaten (II) weggenomen en blijven alleen de dekalinederivaten (III) over. Bij een volledige hydreering worden de eerstgenoemden (I en II) ook in dekalinederivaten omgezet.

Een getallenvoorbeeld mag dit nog duidelijker doen zien. Een aromaatrijke grondstof heeft de volgende eigenschappen:

$$\text{mol. gew.} = 349$$
$$n_D^{20} = 1.5420$$
$$d^{20}/_4 = 0.9690$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3248$$
$$\text{anilinepunt} = 52.6^\circ \text{ C.}$$

Bij de zwavelzuurbehandeling [1]) ontstaat een aromaatvrije olie (ongeveer 40% blijft achter):

$$n_D^{20} = 1.5005$$
$$d^{20}/_4 = 0.9253$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3181$$
$$\text{anilinepunt} = 90.6^\circ \text{ C.}$$

Bij volledige hydreering wordt een mengsel van kunstmatige en natuurlijke naphtenen verkregen met de constanten:

$$\text{mol. gew.} = 352$$
$$n_D^{20} = 1.5004$$
$$d^{20}/_4 = 0.9246$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3183$$
$$\text{anilinepunt} = 89.6^\circ \text{ C.}$$

Hoewel dit mengsel dus ongeveer 60% kunstmatige naphtenen bevat, zijn de constanten vrijwel gelijk aan die van de natuurlijke naphtenen.

---

[1]) Het schudden met zwavelzuur wordt voortgezet tot de specifieke refractie een minimum bereikt heeft. Omdat de aromaten een hooge specifieke refractie bezitten, daalt deze eerst, maar dan — bij zeer langdurige behandeling of zeer sterk zuur — worden ook de naphteenringen aangegrepen, waardoor de olie „paraffine"-rijker wordt en dus de specifieke refractie stijgt.

Thans zullen we de volledige analyse van twee zeer verschillende oliën bespreken [1]).

I. *Pennsylvanische Smeerolie.*

Deze olie heeft een uitgesproken paraffinisch karakter. Kyropoulos [2]) denkt zelfs, dat dit olietype alleen uit isoparaffinen bestaat. Dat dit onmogelijk is, volgt onmiddellijk uit de specifieke refractie.

De constanten van de door ons onderzochte Pennsylvanische olie zijn:

$$\text{mol. gew.}^{3)} = 525$$
$$n_D^{20} = 1.4896$$
$$d^{20}/_4 = 0.8809$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3280$$

Isoparaffinen met een gemiddeld mol. gew. = 525 bezitten een specifieke refractie = 0.3324; dus moet de olie naphteenringen bevatten.

Een Pennsylvanische olie, door Kyropoulos onderzocht (Valvolineolie H) heeft de volgende eigenschappen:

$$\text{mol. gew.} = 603$$
$$n_D^{20} = 1.4884$$
$$d^{20}/_4 = 0.8818$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3268$$

De specifieke refractie van het overeenkomstige paraffine = 0.3319, zoodat de conclusie van Kyropoulos beslist foutief moet zijn [4]).

Omdat we hier met een natuurlijke olie te doen hebben, die geen olefinen bevat, kan alleen nog getwijfeld worden aan de al of niet aanwezigheid van aromaatringen. Davis en MacAllister [5]) nemen aan, dat deze grondstof nagenoeg geen

---

[1]) Voor bijzonderheden van de analyse zij verwezen naar het laatste hoofdstuk.

[2]) S. Kyropoulos, Z. physik. Chem. **144**, 22—48 (1929).

[3]) Gevonden uit de vriespuntverlaging van naphtaline.

[4]) Ook opgemerkt door W. Bielenberg, Z. phys. Chem. **149**, 42 (1930).

[5]) G. H. B. Davis en E. N. Mac-Allister, Ind. Eng. Chem. **22**, 1327 (1930).

aromaten bevat, maar wij kunnen bewijzen, dat deze onderstelling zeer onwaarschijnlijk is, daar bij het hydreeren van dergelijke oliën waterstof wordt opgenomen en de specifieke refractie daalt, dus aromaatringen in naphteenringen worden omgezet.

De hydreering wordt uitgevoerd onder hooge waterstofdruk (aanvangsdruk = 130kg/cm²) bij een temperatuur van 280—320° C, onder toevoeging van ca. 10% nikkelkatalysator[1]). Voor een volledige hydreering is het noodzakelijk, dat deze bewerking eenige malen herhaald wordt; telkenmale wordt dan de katalysator ververscht, daar deze vooral in het begin vergiftigd kan worden door verontreinigingen, zooals kleine hoeveelheden zwavelverbindingen. (Het zwavelgehalte van de Pennsylvanische olie bedroeg slechts 0.07%).

Het verloop van de hydreering kan men nagaan aan de verandering van de constanten:

	Grondstof	1ste behandeling	2de behandeling	3de behandeling
moleculairgewicht .	525	—	—	513
n_D^{20}	1.4896	1.4858	1.4812	1.4774
$d^{20}/_4$	0.8809	0.8764	0.8729	0.8688
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	0.3280	0.3275	0.3261	0.3255
anilinepunt	111.6° C	115.4° C	119.4° C	122.0° C
gew. % opgenomen waterstof	—	0.23	0.29	0.29

Bij de hydreering dalen brekingsindex, dichtheid en specifieke refractie en stijgt het anilinepunt. Na de derde behandeling is de olie aromaatvrij, daar de constanten practisch niet meer veranderen, wanneer gedurende 3 uur krachtig met een drievoudige hoeveelheid van een zwavelzuur-oleum mengsel

[1]) Fijn verdeeld nikkel op kiezelguhr. Voor de bereiding van deze katalysator zij verwezen naar: H. I. WATERMAN: „Het harden van oliën", Gorichem 1920, pg. 5.

(80 gew. dln. zwavelzuur (S.G. = 1.84) op 20 gew. dln. 30% oleum) geschud wordt[1]).

Na deze zwavelzuurbehandeling werd gevonden:

$$n_D^{20} = 1.4769$$
$$d^{20}/_4 = 0.8678$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3255$$
$$\text{anilinepunt} = 122.4^\circ \text{ C.}$$

Uit de drukdaling bij elke behandeling en het vrije gasvolume is de waterstofabsorptie berekend. In het totaal vinden we dan, dat 0.81 gew. % waterstof is opgenomen. Dit getal is zeker iets te hoog, daar kleine hoeveelheden zuurstof — als lucht in de katalysator en in de autoclaaf en als zuurstof in de gebruikte waterstof — altijd door watervorming bij de hydreering een geringe drukdaling veroorzaken.

Benzol kan 7.73 gew.%, naphtaline 7.85%, diphenyl 7.83% en anthraceen 7.92% waterstof opnemen bij volledige hydreering. Gemiddeld is dit voor een zuiver aromaat zonder zijketens 7.8 gew. %.

De Pennsylvanische olie bevat dan $\frac{0.81}{7.8} \times 100 = 10.4$ % aromaatring. (Dit gehalte is iets te hoog, omdat het uit het „bruto"-waterstofgebruik is berekend).

Nauwkeuriger kan de hoeveelheid aromaatring berekend worden uit de elementair-analyse. Vóór de hydreering bevat de olie 13.39% H en 86.29% C en nà de hydreering 14.03% H en 85.93% C. Uit deze analyse vòòr en nà de hydreering kunnen we bij benadering berekenen, dat 0.70 gew. % waterstof is opgenomen, wat overeenkomt met $\frac{0.70}{7.8} \times 100 = 9.0$ gew. % aromaatring.

En dan kan het aromaatringpercentage nog op een derde manier worden uitgerekend. Het is nl. niet noodig om nà de volledige hydreering een elementair-analyse te verrichten, want het waterstofgehalte van de verzadigde olie kan direct

[1]) In het volgende hoofdstuk wordt hier nog uitvoerig over gesproken.

uit de specifieke refractie worden afgeleid[1]). De specifieke refractie van de volledig gehydreerde Pennsylvanische Smeerolie = 0.3255; dus bevat de olie 13.95% waterstof en 86.05% koolstof. (Zooals boven vermeld, werd bij de elementairanalyse volgens Heslinga 14.03% waterstof en 85.93% koolstof gevonden). Volgens deze laatste opgave zou de olie bij de hydreering ca. 0.6 gew. % waterstof hebben opgenomen. Dit komt overeen met $\frac{0.6}{7.8} \times 100 = 7.7$ gew. % aromaatring. Gemiddeld bevat de Pennsylvanische Smeerolie 9% aromaatring.

Bij het hydreeren stijgt het anilinepunt 10.4° C, zoodat 0.87 gew. % aromaatring gelijk gesteld kan worden aan 1° C anilinepuntsstijging. Indien deze factor ook bij zeer veel andere oliën gevonden wordt, kan direct uit de anilinepuntsstijging het aromaatring-gehalte berekend worden.

De specifieke refractie van de gehydreerde olie = 0.3255 en het mol. gew. = 513. Nemen we aan, dat de naphtenen tot het dekalinetype behooren, dan bedraagt het naphteenringpercentage van de verzadigde olie $\frac{0.3324 - 0.3255}{0.3324 - 0.3056} \times 100 =$ 26%. 9% hiervan is uit aromaatringen gevormd.

De samenstelling van de Pennsylvanische olie is dus:

9% aromaatring.
17% naphteenring.
74% paraffinerest.

II. *Een naphteenrijke grondstof.*

Als tegenstelling zullen we nu de analyse van een olie bespreken, die zeer veel naphteen- en aromaatringen bevat.

De constanten van deze olie zijn:

mol. gew. = 349
n_D^{20} = 1.5420
$d^{20}/_4$ = 0.9690
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ = 0.3248
anilinepunt = 52.6° C.

[1]) In de figuren 1 en 3 vindt men naast de specifieke refractie het waterstofgehalte van de naphtenen en paraffinen vermeld.

De hydreering wordt verricht onder hooge waterstofdruk (aanvangsdruk = 130 kg/cm²) bij 275—330° C onder toevoeging van ca. 10% nikkelkatalysator. Ook hier is het voor een volledige hydreering van de aromaten noodzakelijk, dat deze bewerking eenige malen herhaald wordt.

Overzicht van de hydreering:

	Grondstof	1° behandeling	2° behandeling	3° behandeling	4° behandeling
mol. gew.	349	—	—	—	352
n_D^{20}	1.5420	1.5290	1.5221	1.5078	1.5004
$d^{20}/_4$	0.9690	0.9581	0.9512	0.9341	0.9246
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	0.3248	0.3219	0.3207	0.3190	0.3183
anilinepunt	52.6°C	56.8°C	59.4°C	79.2°C	89.6°C
gew. % opgenomen waterstof	—	0.49	0.37	1.01	0.57

Een regelmatige daling van brekingsindex, dichtheid en specifieke refractie wordt waargenomen.

Het anilinepunt stijgt 37.0° C.

Het „bruto" waterstofverbruik bedraagt 2.44 gew. %.

Na de vierde behandeling bevat de olie nog een zeer kleine hoeveelheid aromaat, omdat bij een zwavelzuurbehandeling [1]) de specifieke refractie nog daalt, terwijl het anilinepunt 0.8° C stijgt.

Na de zuurbehandeling zijn de constanten:

$$n_D^{20} = 1.4989$$
$$d^{20}/_4 = 0.9235$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3179$$
$$\text{anilinepunt} = 90.4° \text{ C.}$$

Het aromaatringgehalte kan weer op de drie verschillende manieren berekend worden.

[1]) De uitvoering hiervan is bij de analyse van de Pennsylvanische olie besproken.

1°. Uit het „bruto"-waterstofverbruik vinden we $\frac{2.44}{7.8} \times 100 = 31$ gew. %.

2°. Vóór de hydreering bevat de olie 10.95% waterstof en 88.30% koolstof en nà de hydreering volgens de elementairanalyse 12.77% waterstof en 86.54% koolstof. Uit de analyse voor het waterstofgehalte kunnen we bij benadering berekenen, dat 2.1 gew. % waterstof is opgenomen, wat overeenkomt met $\frac{2.1}{7.8} \times 100 = 27$ gew. % aromaatring.

3°. De specifieke refractie van de gehydreerde aromaatvrije olie = 0.3179. In figuur 1 wordt hierbij afgelezen 13.09% waterstof en 86.91% koolstof. Volgens deze opgave berekenen we op analoge wijze (als onder 2°. aangegeven) een waterstofopname van ca. 2.4 gew. %, hetgeen met $\frac{2.4}{7.8} \times 100 = 31$ gew. % aromaatring overeenkomt.

Gemiddeld bevat de naphteenrijke smeerolie 30 gew. % aromaatring.

De totale anilinepuntsstijging bedraagt 37.8° C, zoodat we nu 0.8 gew. % aromaatring gelijk moeten stellen aan 1° C anilinepuntsstijging.

Van de aromaatvrije olie is de specifieke refractie = 0.3179 en het mol. gew. = 352. Het naphteenringpercentage bedraagt, wanneer het dekalinetype weer wordt aangenomen, $\frac{0.3337 - 0.3179}{0.3337 - 0.3077} = 61\%$. Hiervan is 30% uit de aromaatringen ontstaan.

De volledige analyse luidt dus:

30% aromaatring.
31% naphteenring.
39% paraffinerest.

HOOFDSTUK III.

DE SPECIFIEKE DISPERSIE.

Wanneer een olie volkomen verzadigd is, kan in figuur 1 de elementaire samenstelling of het gemiddeld aantal ringen per molecule worden afgelezen. Zijn echter na de hydreering nog aromaten in de olie achtergebleven, dan zouden deze bij schijnbaar aromaatvrije mengsels door de hooge specifieke refractie voor paraffinen aangezien kunnen worden. We moeten dus zeker zijn van de volledige hydreering.

De naphteenrijke olie, die we in het vorige hoofdstuk als voorbeeld voor de analyse behandelden, bevatte inderdaad na de hydreering nog een zeer kleine hoeveelheid aromaatring. In dit geval konden we dat aantoonen door de gehydreerde olie met een zwavelzuur-oleummengsel te schudden, waarbij alle constanten, behalve het anilinepunt daalden. Dat beteekende, dat aromaten met hooge d, n_D en $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ en laag anilinepunt nog uit de gehydreerde olie konden worden weggenomen. Een contrôle op de volledige hydreering is dus de zwavelzuurbehandeling en we zouden deze contrôle ook geregeld toepassen, wanneer er geen bezwaren tegen geopperd konden worden. Er zijn nl. aromaten bekend (hexamethylbenzol b.v.), die door zwavelzuur niet worden gesulfoneerd. Wordt een dergelijke verbinding niet gehydreerd, dan kan dit met zwavelzuur niet worden aangetoond. Dan speelt ook de sterkte van het zuur een rol. Het gewone 98% zwavelzuur reageert dikwijls niet of slechts zeer langzaam met een bijna aromaatvrije olie. We hebben dan ook, zooals men heeft kunnen opmerken, voor de contrôle een mengsel van sterk zwavelzuur en oleum gebruikt. Dit brengt echter weer het bezwaar met zich mee, dat door het zeer sterke zuur de naphteenringen worden aangetast. Een daling van de specifieke refractie door het wegnemen van de laatste aromaatringen kan

dan gecompenseerd worden door een stijging tengevolge van naphteenringverwijdering.

Een tweede contrôle op de al of niet aanwezigheid van aromaten is de hydreering zelf. De behandeling met waterstof onder druk kan worden voortgezet tot geen verandering van de constanten van het hydreeringsproduct meer wordt waargenomen. Toch is ook dit nog geen bewijs, dat de olie inderdaad aromaatvrij is. Het is immers denkbaar, dat sommige aromaten onder de omstandigheden van de proef niet gehydreerd kunnen worden. Bovendien kan de zeer gevoelige katalysator bij elke behandeling weer opnieuw vergiftigd worden.

De specifieke dispersie kan ons beter helpen.

Onder de specifieke dispersie verstaan we het verschil van twee brekingsindices, bepaald bij verschillende golflengten van het licht, gedeeld door de dichtheid: b.v. $\frac{n_{G'}-n_C}{d} \times 10^4$.

Deze uitdrukking is op te vatten als het verschil van de specifieke refracties van Gladstone en Dale voor de G'-lijn en de C-lijn; dus $\left(\frac{n_{G'}-1}{d} - \frac{n_C-1}{d}\right)10^4$.

Omdat de specifieke dispersie het verschil van twee specifieke refracties voorstelt, kan beter de Lorentz—Lorenz formule gebruikt worden $-\left(\frac{n_{G'}^2-1}{n_{G'}^2+2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_C^2-1}{n_C^2+2} \cdot \frac{1}{d}\right)10^4$ — daar deze, althans voor verzadigde verbindingen, uit de atoomrefracties berekend kan worden. Eisenlohr [1]) nl. heeft niet alleen de atoomrefracties voor de D-lijn bepaald, maar ook voor de C, F en G'-lijn van het waterstof-spektrum.

Hij geeft de volgende waarden [2]):

---

[1]) F. Eisenlohr, Z. physik. Chem. **75**, 600—602 (1910—'11).

[2]) Het is ons niet geheel duidelijk, hoe Eisenlohr tot dit resultaat is gekomen. De dispersie van koolstof moet toch zijn 2.4655 — 2.4129 = 0.0526 en niet 0.0564, zooals in het overzichtje staat. Omdat de atoomrefracties van C uit die van de CH_2-groep en H zijn afgeleid, hebben we bij de berekening aangenomen, dat de waarden van de CH_2-groep en van H goed zijn, en deze afgerond op 0.113 en 0.029.

	atoomrefracties				verschil
	C	D	F	G'	G'-C
voor de CH_2-groep	4.5977	4.6178	4.6681	4.7102	0.1132
voor koolstof . . .	2.4129	2.4180	2.4375	2.4655	0.0564
voor waterstof . .	1.0924	1.0999	1.1153	1.1224	0.0289

Voor de paraffinen, C_nH_{2n+2}, is de specifieke dispersie gelijk aan $\frac{n \times 0.113 + 2 \times 0.029}{n \times 14.016 + 2 \times 1.008}$ [1]).

Zoo kunnen we ook voor de andere reeksen (C_nH_{2n}; C_nH_{2n-2}; enz.) vergelijkingen opstellen en bij elk moleculairgewicht (of aantal koolstofatomen per molecule) de specifieke dispersie berekenen.

Daar de invloed van het aantal koolstofatomen per molecule niet groot is, kan het verloop van de specifieke dispersie voor de verschillende reeksen uit enkele waarden van n worden afgeleid.

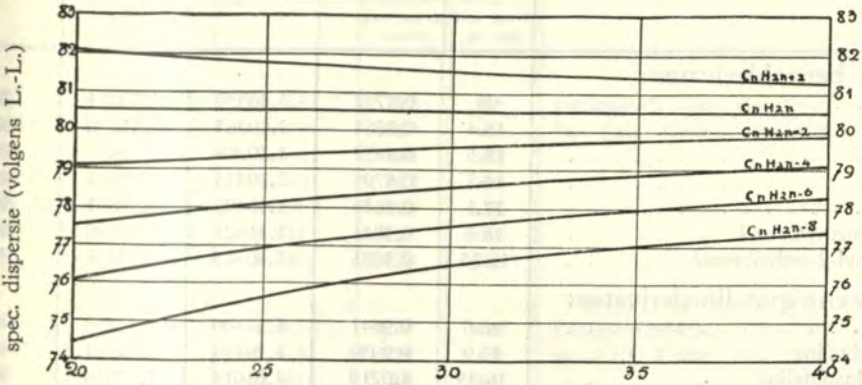
	n = 20 (mol. gew. ca. 280)	n = 30 (mol. gew. ca. 420)	n = 40 (mol. gew. ca. 560)
paraffinen (C_nH_{2n+2})	82.1	81.6	81.3
monocyclische naphtenen (C_nH_{2n})	80.6	80.6	80.6
dicyclische naphtenen (C_nH_{2n-2})	79.1	79.6	79.9
tricyclische naphtenen (C_nH_{2n-2})	77.6	78.6	79.1
tetracyclische naphtenen (C_nH_{2n-6})	76.1	77.6	78.3
pentacyclische naphtenen (C_nH_{2n-8})	74.5	76.5	77.4

De specifieke dispersie is, evenals de specifieke refractie, afhankelijk van het moleculairgewicht. Met toenemend moleculairgewicht daalt de specifieke dispersie van de paraffinen; die van de monocyclische naphtenen is constant en gelijk aan 80.6. Voor alle andere reeksen stijgt de specifieke dispersie met het moleculairgewicht.

---

[1]) $n \times 14.016 + 2 \times 1.008$ is het mol. gew. van het paraffine met n koolstofatomen.

Graphisch kan dit aldus worden voorgesteld:



n = aantal C-atomen per molecule.

Wat in het vorige hoofdstuk gezegd is van de specifieke refractie, kan nu herhaald worden voor de specifieke dispersie, daar deze het verschil is van twee specifieke refracties.

Verzadigde isomere verbindingen bezitten dezelfde spec. dispersie (afgezien van kleine constitutieve invloeden). De constante is, omdat zij een additieve grootheid is, bruikbaar voor mengsels van koolwaterstoffen. De waarden van de aromaten en olefinen zijn veel hooger dan de uit de atoomrefracties berekende, tengevolge van de exaltatie in de brekingsindex. Ook constateeren we hier bij de aromaten onregelmatigheden in deze exaltatie. De ligging van de ringen in het molecule heeft een groote invloed op de dispersie. Het is dan ook niet mogelijk, om een aromaat- of aromaatringgehalte uit de dispersie af te leiden, wanneer weinig of niets over het aromaattype (naphtaline, diphenyl, enz.) bekend is.

Uitvoeriger is over al deze eigenschappen in het vorige hoofdstuk gesproken.

In één opzicht echter verschilt de specifieke dispersie belangrijk van de specifieke refractie.

Voor de verzadigde koolwaterstoffen — dus de paraffinen en de naphtenen — is het verschil in specifieke dispersie gering. De *aromaten* onderscheiden zich van de eerstgenoemde groepen van koolwaterstoffen door de zeer hooge dispersie.

	t	$d^t/_4$	n_C^t	$n_{G'}^t$	$(n_{G'}-n_C)10^4$
benzol en benzolderivaten:					
benzol	25	0.8737	1.49330	1.52014	268.4
toluol	16.4	0.8684	1.49365	1.51970	260.5
o-xylol	15.5	0.8837	1.50368	1.52958	259.0
aethylbenzol	14.5	0.8708	1.49423	1.51904	248.1
mesityleen	17.1	0.8646	1.49403	1.51891	248.8
1.2.3.4-tetramethylbenzol	16.0	0.9044	1.51621	1.54189	256.8
1.3.5-trimethyl-2-aethylbenzol	16.35	0.8885	1.50875	1.53376	250.1
naphtaline en naphtalinederivaten:					
naphtaline	96.6	0.9641	1.57509	1.62295	478.6
2-methylnaphtaline	39.9	0.9939	1.59499	1.64284	478.5
1.2-dimethylnaphtaline	16.35	1.0219	1.61014	1.65976	496.2
1-methyl-2-aethylnaphtaline	15.4	1.0014	1.59422	1.63995	457.3
1.4-diaethylnaphtaline	13.1	0.9983	1.59005	1.63423	441.8
1-methyl-2.4-diaethylnaphtaline	13.3	0.9870	1.58549	1.62870	432.1
diphenyl en diphenylderivaten:					
diphenyl	77.1	0.9896	1.58112	1.62538	442.6
p.methyl-diphenylmethaan	19.3	0.9978	1.56579	1.59804	322.5
1-phenyl-1.p.tolylaethaan	17.2	0.9847	1.56038	1.59192	315.4
monocyclische zesringnaphtenen:					
cyclohexaan	20	0.7787	1.4242	1.4361	119
methylcyclohexaan	20	0.7736	1.42365	1.43561	119.6
cis-o-dimethylcyclohexaan	20	0.7822	1.42859	1.44088	122.9
1.2.4-trimethylcyclohexaan	20	0.7813	1.42909	1.44135	122.6
1.2.4.5-tetramethylcyclohexaan	20	0.811	1.44260	1.45524	126.4
monocyclische vijfringnaphtenen:					
cyclopentaan	20	0.7510	1.40383	1.41536	115.3
methylcyclopentaan	20	0.7459	1.40750	1.41868	111.8
aethylcyclopentaan	20	0.7610	1.41612	1.42798	118.6
propylcyclopentaan	20	0.7718	1.42285	1.43474	118.9
monocyclische vierringnaphtenen:					
1.1.2-trimethyl-3-isopropylcyclobutaan	20	0.7598	1.4178	1.4298	120
1.2-dimethyl-3.4-diaethylcyclobutaan	20	0.7729	1.4219	1.4338	119
monocyclische drieringnaphtenen:					
1.2-dimethylcyclopropaan	20	0.6769	1.36941	1.37997	105.6
1.2-dimethylcyclopropaan	20	0.6928	1.38023	1.39109	108.6
dicyclische naphtenen:					
dicyclohexylmethaan	19.7	0.8765	1.47475	1.48828	135.3
dekaline	18	0.8952	1.47789	1.49154	136.5
paraffinen:					
n-pentaan	20	0.62632	1.35581	1.3657[1])	99
n-octaan	20	0.70279	1.39557	1.4066[1])	110
n-decaan	20	0.7312	1.4103	1.4217	114
n-undecaan	20	0.74025	1.41514	1.4267[1])	116
n-hexadecaan	20	0.7751	1.4329	1.4450	121
Rangoon-paraffine	70	0.7744	1.4312	1.4432	120

[1]) Gevonden door extrapolatie met behulp van de formule van CAUCHY $\left(n = A + \frac{B}{\lambda^2}\right)$, daar

$\frac{n_{G'}-n_C}{d} 10^4$	$\frac{n_C^2-1}{n_C^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot 10^4$	$\frac{n_{G'}^2-1}{n_{G'}^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot 10^4$	Verschil van de spec. refr. voor G′ en C-lijn		Literatuur.
			ber. uit de const.	ber. uit de at. refr.	
307	0.3228	0.3480	**152**	65	Beilstein V (Erg. Band, 4e Druk), pg. 99
300	0.3350	0.3499	**149**	67	Int. Crit. Tables VII (1930), pg. 40
293	0.3349	0.3493	**144**	69	,, ,, 43
285	0.3344	0.3486	**142**	69	,, ,, 43
288	0.3367	0.3510	**143**	70	,, ,, 47
284	0.3341	0.3479	**138**	71	,, ,, 51
281	0.3359	0.3497	**138**	72	,, ,, 55
496	0.3428	0.3657	**229**	62	Landolt-Börnstein II (5e druk, 1923), pg. 980
481	0.3419	0.3638	**219**	63	Int. Crit. Tables VII (1930), pg. 53
485	0.3393	0.3611	**218**	65	,, ,, 56
457	0.3389	0.3597	**208**	66	,, ,, 59
443	0.3381	0.3583	**202**	67	,, ,, 60
438	0.3398	0.3599	**201**	68	,, ,, 61
447	0.3368	0.3574	**206**	62	,, ,, 56
323	0.3268	0.3420	**152**	65	,, ,, 60
320	0.3286	0.3436	**150**	66	,, ,, 61
153	0.3278	0.3358	**80**	81	H. A. v. Westen Diss. Delft, 1931, pg. 48
155	0.3296	0.3377	**81**	81	F. Eisenlohr, Fortschritte der Chem., Physik
157	0.3293	0.3375	**82**	81	und phys. Chem. Band **18**, (1924—1926),
157	0.3300	0.3382	**82**	81	pg. 540 e.v.
156	0.3266	0.3346	**80**	81	Willstätter, Ber. **45**, 1474 (1912)
154	0.3255	0.3337	**82**	81	F. Eisenlohr l.c.
150	0.3304	0.3383	**79**	81	,,
156	0.3298	0.3380	**82**	81	,,
154	0.3298	0.3379	**81**	81	,,
158	0.3315	0.3398[5]	**83**[5]	81	Beilstein V (Erg. 4e Druk), pg. 24
154	0.3287	0.3368	**81**	81	,, pg. 24
156	0.3337	0.3422	**85**	81	J. Baudrenghien, Bull. de l'Acad. de Belgique
157	0.3345	0.3430	**85**	81	(1929), pg. 76
154	0.3211	0.3289	**78**	78	C. (1907) II, 1209
152	0.3161	0.3238	**77**	78	Int. Crit. Tables VII (1930), pg. 53
158	0.3487	0.3574	**87**	86	Shepard, Henne en Midgley
157	0.3416	0.3500	**84**	84	J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1948 (1931).
156	0.3391	0.3473	**82**	84	H. A. van Westen. Diss. Delft (1931), pg. 60
157	0.3384	0.3466	**82**	83	Shepard, Henne en Midgley l.c.
156	0.3352	0.3434	**82**	82	H. A. van Westen l.c. pg. 70
155	0.3344	0.3425	**81**	82	,, ,, 86

alleen n_C, n_D en n_F bekend zijn.

Men zal zich herinneren, dat dit bij de specifieke refractie eenigszins anders is. Daar bezitten de aromaten en de paraffinen een hooge waarde, terwijl alleen de *naphtenen* zich onderscheiden door een lage waarde.

Deze eigenschap van de specifieke dispersie willen we gebruiken om na te gaan, of een olie volledig gehydreerd, dus aromaatvrij is.

In bovenstaand overzicht (Tabel 5 op bldz. 56 en 57) zijn een aantal monocyclische- en dicyclische aromaten, paraffinen en mono- en dicyclische naphtenen vereenigd. Behalve de specifieke dispersie volgens L.-L. is ook die volgens G. en D. berekend. Deze laatste waarden zijn ongeveer tweemaal zoo groot, wat duidelijk te zien is in de korte samenvatting van het groote overzicht:

	Specifieke dispersie.	
	Volgens L.—L. $\left(\frac{n_{G'}^2-1}{n_{G'}^2+2}\cdot\frac{1}{d}-\frac{n_C^2-1}{n_C^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)10^4$	Volgens G. en D. $\frac{n_{G'}-n_C}{d}\times 10^4$
benzol	152	307
eenige benzolderivaten	138—149	281—300
naphtaline.	229	496
eenige naphtalinederivaten	201—219	438—486
diphenyl	206	447
eenige koolwaterstoffen met twee phenylkernen	150—152	320—323
eenige naphtenen en paraffinen	76—87	150—158

Gemakshalve kan dus ook $\frac{n_{G'}-n_C}{d}\times 10^4$ gebruikt worden.

Een olie is practisch aromaatvrij, wanneer de specifieke dispersie, $\frac{n_{G'}-n_C}{d}\times 10^4$, *bij de hydreering of bij de zwavelzuurbehandeling beneden* 158 *gedaald is.*

Darmois[1]) heeft in 1920 het gebruik van deze constante reeds voorgesteld. Hij vond, in overeenstemming met de nieuwere literatuuropgaven, voor:

de paraffinen C_5H_{11}—$C_{10}H_{22}$	gemiddeld	156
de verzadigde cyclische koolwaterstoffen C_5H_{10}—$C_{10}H_{20}$	,,	154
de cyclische olefinen C_7H_{12}, C_8H_{14} en C_9H_{16}	,,	190
de alifatische olefinen C_5H_{10}—C_8H_{16}	,,	190
de alifatische diolefinen C_5H_8—C_7H_{12}	,,	225
de benzolaromaten C_6H_6—C_8H_{10}	,,	300

Wanneer de atoomrefracties van koolstof en waterstof volgens Gladstone en Dale voor de verschillende golflengten van het licht uit de gegevens van een groot aantal koolwaterstoffen worden afgeleid, kan daaruit, ook voor de hoogmoleculaire verzadigde koolwaterstoffen, de specifieke dispersie — $\left(\frac{n_{G'}-n_C}{d}\right) \times 10^4$ — berekend worden, zooals we dit beschreven hebben voor de uitdrukking $\left(\frac{n_{G'}^2-1}{n_{G'}^2+2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_C^2-1}{n_C^2+2} \cdot \frac{1}{d}\right)10^4$

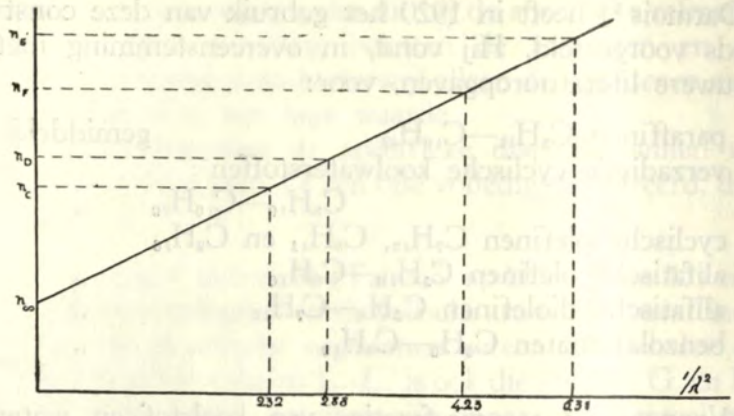
Daar we echter niet beschikken over een groot aantal absoluut zuivere verbindingen, zullen we een speculatieve berekening achterwege laten. We weten voldoende zeker, dat de waarden van $\frac{n_{G'}-n_C}{d} \times 10^4$ voor de verzadigde koolwaterstoffen tusschen 150 en 158 inliggen.

Is een olie troebel of donker gekleurd, dan kan dikwijls de brekingsindex voor de G'-lijn niet bepaald worden. (Gelukkig zijn de gehydreerde oliën geheel of bijna geheel kleurloos).

In dit geval kan men gebruik maken van de formule van Cauchy; $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$. Er bestaat, volgens deze empirische formule, een lineair verband tusschen n en $\frac{1}{\lambda^2}$.

---

[1]) E. Darmois, Compt. rend. **171**, 952 (1920).



	$\lambda\ (\mu)$	$\frac{1}{\lambda^2}$
C	0.6563	2.32
D	0.5893	2.88
F	0.4861	4.23
G'	0.4341	5.31

Wanneer dus n_C, n_D en n_F bekend zijn, kan $n_{G'}$ door extrapolatie gevonden worden.

De uitkomsten zijn bevredigend, hetgeen we aan enkele zuivere koolwaterstoffen hebben gecontroleerd. Weliswaar liggen de punten in de meeste gevallen niet precies op een rechte lijn, maar het is toch mogelijk om op deze wijze de $n_{G'}$ tot in 4 decimalen nauwkeurig te bepalen.

Ook andere onderzoekers wijzen op de betrouwbaarheid van deze formule [1]).

Voorbeeld.

Vaseline-(paraffine-)olie, zooals deze in de handel verkrijgbaar was, is een voorbeeld van een schijnbaar aromaat-

[1]) J. F. Eykman, Chem. Weekblad, 3, 657 (1906).
F. Th. van Voorst, Diss. Utrecht, 1928, pg. 101.

vrije olie, omdat ze door het gewone sterke zwavelzuur (S.G. = 1.84) bijna niet wordt aangetast.

Deze olie heeft de volgende constanten:

$$n_D^{20} = 1.4760$$
$$d^{20}/_4 = 0.8650$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3261$$
$$\text{mol. gew.} = 332$$
$$\text{anilinepunt} = 91.0^\circ \text{ C.}$$

Wanneer we aannemen, dat de olie aromaatvrij is, kan in fig. 1 bij mol. gew. = 332 en spec. refr. = 0.3261 de samenstelling $C_nH_{2n-1.4}$ (n = 23.5) worden afgelezen.

De specifieke dispersie is voor een verzadigde olie van deze samenstelling = 79.7.

Experimenteel werd echter gevonden:

$$n_C^{20} = 1.4733 \qquad r_C = \frac{n_C^2-1}{n_C^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3245$$
$$n_D^{20} = 1.4759$$
$$n_F^{20} = 1.4821$$
$$n_{G'}^{20} = 1.4875 \qquad r_{G'} = \frac{n_{G'}^2-1}{n_{G'}^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3328$$

dus $(r_{G'}-r_C)10^4 = 83$ en $\frac{n_{G'}-n_C}{d} \times 10^4 = 164$.

De specifieke dispersie wijst dus op de aanwezigheid van aromaten.

De zwavelzuurbehandeling zou ons dat niet leeren. Na één behandeling ($^1/_2$ uur schudden met een tweevoudig volume zwavelzuur S.G. = 1.84) zijn de constanten geworden:

$$n_D^{20} = 1.4753$$
$$d^{20}/_4 = 0.8647$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3258$$
$$\text{anilinepunt} = 92.0^\circ \text{ C.}$$

Wordt de olie echter krachtig behandeld met een zwavelzuur-oleummengsel (ca. 10% SO_3), waarbij opgemerkt moet

worden, dat behalve aromaatringen ook naphteenringen worden verwijderd, daar de specifieke refractie een minimumwaarde passeert en groote hoeveelheden zwaveldioxyde gevormd worden, dan zijn de constanten veranderd in:

$$n_D^{20} = 1.4680$$
$$d^{20}/_4 = 0.8529$$
$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = 0.3259$$
$$\text{mol. gew.} = 332$$
$$\text{anilinepunt} = 99.0^\circ \text{ C.}$$

In fig. 1 wordt nu de samenstelling $C_nH_{2n-1.5}$ (n=23.5) afgelezen. De berekende specifieke dispersie volgens Lorentz-Lorenz = 79.6. Gevonden werd:

$$n_C^{20} = 1.46577 \qquad r_C = 0.3245$$
$$n_D^{20} = 1.46816$$
$$n_F^{20} = 1.47399$$
$$n_{G'}^{20} = 1.47864 \qquad r_{G'} = 0.3323$$

dus $(r_{G'} - r_C) \times 10^4 = 78$ en $\frac{n_{G'} - n_C}{d} \times 10^4 = 151$.

Nu is de olie volkomen aromaatvrij. Hier was dus een zeer krachtige zwavelzuurbehandeling voor noodig, waardoor het anilinepunt nog 8° C is gestegen.

HOOFDSTUK IV

ANILINEPUNTEN VAN PARAFFINEN EN NAPHTENEN.

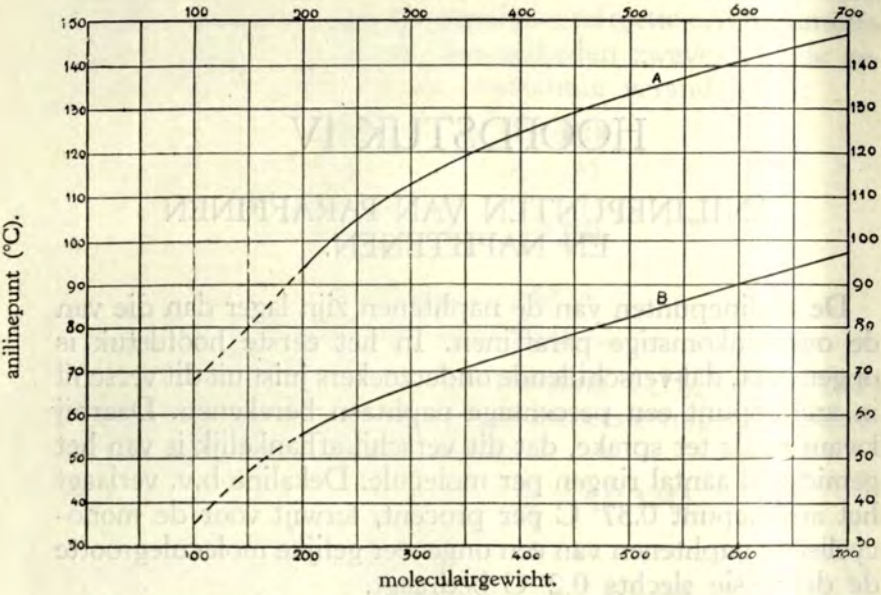
De anilinepunten van de naphtenen zijn lager dan die van de overeenkomstige paraffinen. In het eerste hoofdstuk is opgemerkt, dat verschillende onderzoekers juist uit dit verschil in anilinepunt een percentage naphteen berekenen. Daarbij kwam reeds ter sprake, dat dit verschil afhankelijk is van het gemiddeld aantal ringen per molecule. Dekaline b.v. verlaagt het anilinepunt 0.37° C per procent, terwijl voor de monocyclische naphtenen van een ongeveer gelijke moleculegrootte de depressie slechts 0.2° C bedraagt.

Het is nu interessant om te weten, of ook bij de hoogmoleculaire naphtenen de anilinepunten afhankelijk zijn van het gemiddeld aantal ringen per molecule, of, wat hetzelfde is, van het naphteen*ring*-percentage.

Dank zij de onderzoekingen van Carpenter [1]) zijn voor de reeks der paraffinen de anilinepunten bekend en daar we beschikten over een groot aantal aromaatvrije oliën, kon met behulp van de anilinepunten der paraffinen en het percentage polycyclische zesringnaphtenen (afgeleid uit de specifieke refractie; fig. 1) het anilinepunt van deze polycyclische zesringnaphtenen voor verschillende moleculairgewichten worden berekend. Hierbij werd een evenredige invloed op het anilinepunt verondersteld; d. w. z., indien 50% naphteenring het anilinepunt van a° tot a—b° verlaagt, het anilinepunt van het betreffende 100%-ringnaphteen zelf a—2b° bedraagt. Aldus kon een graphiek worden samengesteld, zooals in fig. 2*a* is aangegeven, waarin men de anilinepuntslijnen der paraffinen (gegevens van Carpenter [1])) en die der polycyclische naphtenen zonder paraffinische zijketens vindt afgezet.

[1]) J. A. Carpenter, J. Inst. Petr. Techn. **14**, 461 (1928). Over de juistheid van deze gegevens komen we bij de behandeling van figuur 3 nog te spreken.

FIG. 2a.



Horizontale lijnen in deze graphiek verbinden punten van gelijk anilinepunt van oliën met verschillend naphteengehalte en verschillend moleculairgewicht. D. w. z., dat een hoogmoleculaire naphteenrijke olie hetzelfde anilinepunt kan hebben als een laagmoleculaire paraffinerijke olie.

Vertikale lijnen verbinden de anilinepunten van oliën met gelijk moleculairgewicht, doch wisselend naphteenringpercentage. Dit percentage is op de anilinepuntslijn der paraffinen (A) = 0% en op de anilinepuntslijn der polycyclische zesringnaphtenen (B) = 100%.

Het verband tusschen de figuren 1 en 2*a* is, dat uit beide het percentage polycyclische zesringnaphtenen (kort uitgedrukt: het naphteenringgehalte) berekend kan worden; in fig. 1 uit de specifieke refractie en in fig. 2*a* uit het anilinepunt. Men kan dus beide figuren combineeren en dit is gebeurd in fig. 3 (zie Bijlage II), welke echter alleen het gebied van moleculairgewicht 250 tot 600 omvat.

Voor een aromaatvrije olie, waarvan de brekingsindex, dichtheid en moleculairgewicht bekend zijn, kan dus in fig. 3 niet alleen het gemiddeld aantal ringen per molecule of de elementaire samenstelling, maar ook het anilinepunt worden afgelezen.

Omgekeerd zou men uit de specifieke refractie en het anilinepunt het moleculairgewicht en de elementaire samenstelling kunnen aflezen. Indien dus van een volkomen verzadigde olie specifieke refractie, moleculairgewicht en anilinepunt bepaald is, beschikt men over meer constanten, dan strikt genomen voor de determineering van een dergelijke olie noodig is. Het anilinepunt kan men dus beschouwen als contrôle-constante voor de volledige hydreering of, in het algemeen, voor de volledige ontaromatiseering. (In het vorige hoofdstuk werd de specifieke dispersie als zoodanig gebruikt).

Ter verdere toelichting diene, dat het niet noodig is juist polycyclische zesringnaphtenen als aanwezig te veronderstellen. De constructie van de anilinepuntslijnen in fig. 3 is van een dergelijke veronderstelling onafhankelijk. Fig. 2*a* zou geheel achterwege kunnen blijven en dient alleen ter verduidelijking. Het resultaat is nl., dat in het specifieke refractie-moleculairgewichtsdiagram (fig. 1) eenvoudig de punten van gelijk anilinepunt onderling door lijnen verbonden zijn.

Daar fig. 3 alleen geldt voor aromaatvrije oliën, zal de aanwezigheid van aromaten het aangegeven verband storen. Nu we dus over deze figuur beschikken is het niet meer noodig om, ter contrôle van de volledige ontaromatiseering, de specifieke dispersie te bepalen.

Uit het volgende blijkt, dat een klein percentage aromaatring een belangrijk verschil tusschen het bepaalde en afgelezen anilinepunt veroorzaakt. Is een olie met zwavelzuur geschud en na deze behandeling nog niet geheel aromaatvrij, dan wordt de specifieke refractie te hoog gevonden (want zoowel de aromaten als de paraffinen hebben een hooge specifieke refractie). Het gevolg is, dat een schijnbaar hoog paraffinegehalte wordt berekend, waarmee weer een schijnbaar hoog anilinepunt overeenkomt. In werkelijkheid echter is het anilinepunt verlaagd door het gehalte aan aromaat, zoodat in deze gevallen het verschil tusschen bepaald en voorspeld anilinepunt geaccentueerd wordt.

Voorbeeld. Een vaselineolie, waarin slechts een geringe hoeveelheid aromaat aanwezig was, werd door extractie met aniline verdeeld in twee achtereenvolgens verkregen extracten I en II en een residu. Verwacht kon worden, dat in het

eerste extract de aromaten waren opgehoopt. Weliswaar was extract I nog circa 15 minuten met zwavelzuur (S.G. = 1.84) geschud, maar door ervaring was bekend, dat bij dit olietype een dergelijke behandeling geen belangrijke aromaatverwijdering bewerkt (zie hoofdstuk III). De resultaten vindt men in een tabellarisch overzicht vereenigd:

	mol. gew. (bep. in naphtaline)	n_D^{20}	$d^{20}/_4$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	Anilinepunt	
					Gevonden	Afgelezen in fig. 3
Extract I van vaselineolie ($^1/_2$ uur geschud met zwavelzuur) .	362	1.4892	0.8905	0.3242	87.5°	103°
Extract II van vaselineolie	380	1.4810	0.8751	0.3252	96.3°	107°
Extractie-residu van vaselineolie . . .	400	1.4755	0.8646	0.3259	103.8°	110°

De grootste verschillen tusschen gevonden en afgelezen anilinepunt vertoonen de extracten, daar vooral deze nog aromaten bevatten. Daarom zijn extract I en extract II opnieuw en ditmaal gedurende drie uren met 300 vol.% van een oleum-zwavelzuurmengsel (80 gew. dln. zwavelzuur (S.G. = 1.84) op 20 gew. dln. 30% oleum) behandeld.

Het resultaat hiervan is:

	mol. gew.	n_D^{20}	$d^{20}/_4$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	Anilinepunt	
					Gevonden	Afgelezen in fig. 3
Extract I .	362	1.4846	0.8921	0.3210	94.8°	97°
Extract II .	380	1.4796	0.8766	0.3239	99.1°	104°

Vóór de zwavelzuur-oleumbehandeling was het verschil tusschen gevonden en afgelezen anilinepunt bij extract I ruim 15° C, nà de behandeling slechts 2° C.

Hieronder volgt een overzicht met een aantal oliën, meerendeels van smeerolietype, die òf door hydreering, òf door een krachtige zwavelzuurbehandeling volkomen ontaromatiseerd waren. De verschillende olietypen zijn met de letters A, B, C en D aangeduid [1]).

	Mol. Gew.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	Anilinepunt (°C) Gevonden	Anilinepunt (°C) Afgelezen in fig. 3.	Samenstelling afgelezen in fig. 3.	Uit elementair analyse en mol. gew. berekende samenstelling.
Groep A						
1	400	0.3221	105.8	103	$C_nH_{2n-3.7}$	
2	400	0.3218	104.6	103	$C_nH_{2n-3.9}$	
3a	405	0.3232	104.8	106	$C_nH_{2n-3.3}$	
3b	405	0.3232	105.4	106	$C_nH_{2n-3.3}$	
(3a extra behandeld met een H_2SO_4-oleum mengsel werd 3b genoemd).						
4	400	0.3219	106.6	103	$C_nH_{2n-3.9}$	
Groep B						
1	530	0.3266	121.8	125	$C_nH_{2n-2.0}$	
2	513	0.3255	122.0	121	$C_nH_{2n-2.6}$	$C_nH_{2n-2.1}$
3a[2])	326	0.3256	97.8	101	$C_nH_{2n-1.7}$	
3b[2])	368	0.3262	105.2	107	$C_nH_{2n-1.5}$	
3c[2])	426	0.3264	110.2	114	$C_nH_{2n-1.7}$	
3d[2])	483	0.3262	115.4	119.5	$C_nH_{2n-1.9}$	
3e[2])	552	0.3263	121.9	126	$C_nH_{2n-2.2}$	
Groep C						
1a	350	0.3181	91.2	90	$C_nH_{2n-5.1}$	$C_nH_{2n-5.1}$
1b	350	0.3181	91.6	90	$C_nH_{2n-5.1}$	
(1a extra beh. met H_2SO_4-oleum werd 1b genoemd).						

[1]) De oliën van groep A zijn afkomstig van een gemengd olietype; die van groep B van een paraffineuze olie; die van groep C van een aromaat- en naphteenringrijke olie en de oliën van groep D zijn uit een aromaatrijke grondstof ontstaan.

[2]) Fracties verkregen door kathodelicht-vacuumdestillatie volgens de verbeterde methode van H. I. WATERMAN en E. B. ELSBACH, Chem. Weekblad **26**, 468 (1929). H. I. WATERMAN en J. N. J. PERQUIN, Techn. analysen, 4e druk 1931, Dordrecht.

	Mol. Gew.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	Anilinepunt (°C) Gevonden	Anilinepunt (°C) Afgelezen in fig. 3.	Samenstelling afgelezen in fig. 3.	Uit elementair analyse en mol. gew. berekende samenstelling.
2a	352	0.3183	89.6	91	$C_nH_{2n-5.1}$	$C_nH_{2n-6.2}$
2b	352	0.3179	90.4	90	$C_nH_{2n-5.3}$	
(2a extra beh. met H_2SO_4-oleum werd 2b genoemd).						
3a[1])	282	0.3170	77.8	78	$C_nH_{2n-4.5}$	
3b[1])	305	0.3168	82.8	82.5	$C_nH_{2n-5.0}$	
3c[1])	334	0.3170	86.4	86.5	$C_nH_{2n-5.3}$	
3d[1])	354	0.3175	88.2	89	$C_nH_{2n-5.5}$	
3e[1])	380	0.3177	91.9	93	$C_nH_{2n-5.7}$	
3f[1])	410	0.3179	96.0	96.5	$C_nH_{2n-6.0}$	
3g[1])	451	0.3201	105.3	105	$C_nH_{2n-5.4}$	
4	362	0.3188	93.6	93	$C_nH_{2n-5.0}$	
Groep D						
1	355	0.3202	96.5	94	$C_nH_{2n-4.2}$	$C_nH_{2n-4.0}$
2a	350	0.3198	96.6	93.5	$C_nH_{2n-4.3}$	
2b	350	0.3198	96.4	93.5	$C_nH_{2n-4.3}$	
(2a extra behandeld met H_2SO_4 werd 2b genoemd).						
3	360	0.3194	96.4	93.5	$C_nH_{2n-4.6}$	
4a[1])	291	0.3180	82.4	82	$C_nH_{2n-4.3}$	
4b[1])	322	0.3185	87.6	86.5	$C_nH_{2n-4.5}$	
4c[1])	363	0.3196	94.8	94.5	$C_nH_{2n-4.7}$	
4d[1])	409	0.3205	101.2	101.5	$C_nH_{2n-4.7}$	
4e[1])	492	0.3227	113.2	114	$C_nH_{2n-4.2}$	
Vaselineolie						
aniline-extract I (behandeld met H_2SO_4 en oleum)	362	0.3210	94.8	97	$C_nH_{2n-4.0}$	
Aniline-extract II (behandeld met H_2SO_4 en oleum)	380	0.3239	99.1	104	$C_nH_{2n-2.7}$	

[1]) Zie noot 2 bldz. 69.

Van de verschillende aromaatvrije oliën werd dus moleculairgewicht, specifieke refractie en anilinepunt bepaald; vervolgens in fig. 3 anilinepunt en elementaire samenstelling afgelezen. In een enkel geval werd ook de elementair-analyse verricht en daaruit de elementaire samenstelling berekend. De overeenstemming tusschen bepaalde en in fig. 3 afgelezen elementaire samenstelling is goed[1]).

Eenvoudiger zal het zijn, om de elementaire samenstelling uit n_D, dichtheid en moleculairgewicht af te leiden, dan een elementair-analyse uit te voeren. Om uit deze analyse de reeksformule ($C_nH_{2n\pm x}$) af te leiden, is het toch noodzakelijk, het moleculairgewicht te kennen.

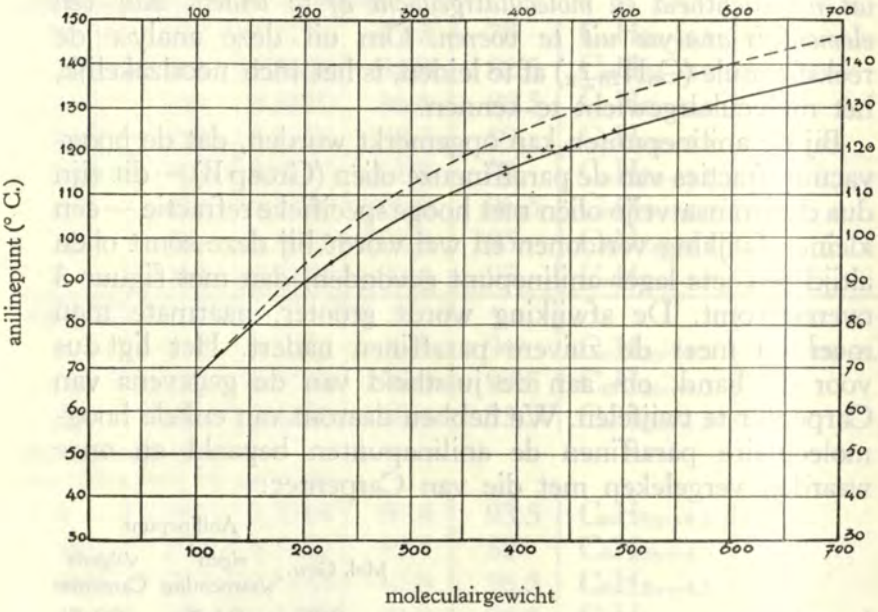
Bij de anilinepunten kan opgemerkt worden, dat de hoogvacuumfracties van de paraffineuze oliën (Groep B) — dit zijn dus de aromaatvrije oliën met hooge specifieke refractie — een kleine afwijking vertoonen en wel wordt bij deze soort oliën altijd een iets lager anilinepunt gevonden, dan met figuur 3 overeenkomt. De afwijking wordt grooter, naarmate men meer en meer de zuivere paraffinen nadert. Het ligt dus voor de hand, om aan de juistheid van de gegevens van Carpenter te twijfelen. We hebben daarom van enkele hoogmoleculaire paraffinen de anilinepunten bepaald en onze waarden vergeleken met die van Carpenter:

	Mol. Gew.	Anilinepunt eigen waarneming	Anilinepunt volgens Carpenter
hexadecaan	226	94.7	99.5
hoogvac.fractie uit Rangoon-paraffine	387	114.6	123
paraffine uit Carnaubawas	387	116.0	123
een fractie uit Rangoon-paraffine .	410	118.7	125.5
idem	424	120.0	126.5
Rangoon-paraffine	430	121.0	127
een fractie uit Rangoon-paraffine . .	445	121.0	128.5
paraffine uit Carnaubawas	455	121.5	129.5
een fractie uit Rangoon-paraffine .	481	123.5	131.5
hoogvac. residu van Rangoon-paraffine	490	124.6	132.5

[1]) De grootste afwijking neemt men waar bij olie 2a van groep C. Deze olie bevatte echter na de hydreering nog een geringe hoeveelheid aromaat (is dus schijnbaar aromaatvrij). Dit bleek bij de nabehandeling met zwavelzuur-oleum (2b van groep C).

Inderdaad wordt steeds een lagere waarde gevonden. Het verschil is zelfs vrij groot (6 à 8° C). Een duidelijk overzicht vindt men in onderstaande graphische voorstelling (fig. 2*b*). De anilinepuntslijn van Carpenter is nu door een stippellijn aangegeven.

FIG. 2b.



Het is zeer goed mogelijk, dat Carpenter, inplaats van de gebruikelijke anilinepunten (ontmengingstemperatuur bij gelijke volumina olie en aniline), de maximale anilinepunten (T.C.D.) bepaald heeft. Deze zijn voor de paraffinen slechts een weinig hooger. Een verschil van 6 à 8° C kan hierdoor niet verklaard worden.

De fout kan ook gezocht worden bij de moleculairgewichten. Door ons is de methode van de stolpuntsverlaging van naphtaline gebruikt en daarbij een gemiddelde vriespuntsdaling van 1.5° C aangenomen. Zeer waarschijnlijk wordt door deze betrekkelijk groote daling in vele gevallen een te hoog mole-

culairgewicht gevonden[1]), maar een afwijking in anilinepunt van 6° tot 8° C is hierdoor toch niet mogelijk.

Geheel opgelost is dit vraagstuk dus nog niet.

De figuren 2*a* en 3 zijn geconstrueerd uit de gegevens van oliën, die ongeveer 40—60 % naphteenring bevatten. In dit gebied is fig. 3 dus juist. Omdat de paraffinen 6° tot 8° C kunnen afwijken, zullen de oliën met ca. 25 % naphteenring (voorbeelden hiervan zijn de bovengenoemde paraffineuze oliën van groep B), maximaal 3 à 4° C afwijken.

Verder kan nog worden opgemerkt, dat een olie met een groot kooktraject altijd een iets hooger anilinepunt heeft dan een nauwe fractie hieruit met hetzelfde moleculairgewicht en dezelfde specifieke refractie, b.v.:

	Mol. Gew.	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	Anilinepunt
aromaatvrije vaselineolie	332	0.3259	99.0°C
een hoogvacuumfractie hieruit . . .	328	0.3258	96.5°C

Het is daarom moeilijk, om een algemeen geldende figuur te construeeren. Toch denken we fig. 3 nog te kunnen verbeteren.

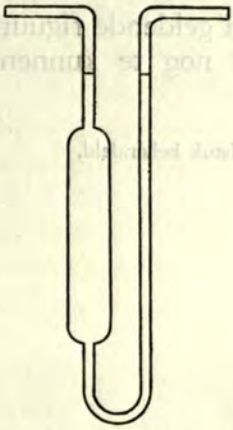
[1]) Uitvoeriger wordt deze questie in het volgende hoofdstuk behandeld.

HOOFDSTUK V.

BIJZONDERHEDEN OVER HET EXPERIMENTEELE GEDEELTE.

In het smeeroliegebied varieeren de waarden van de specifieke refracties der gehydreerde oliën van 0.3160 tot 0.3300. Het is voor de beoordeeling van de oliën bij een vergelijkend onderzoek derhalve noodzakelijk, dat de dichtheid en de brekingsindex tot in vier decimalen nauwkeurig bepaald worden.

Voor de *dichtheids*bepaling kan daartoe een Sprengel pyknometer met een inhoud van ca. 5 cm^3 gebruikt worden.



(Indien men over groote hoeveelheden olie beschikt, zal men natuurlijk de voorkeur geven aan een pyknometer met grootere inhoud). De oorspronkelijke Sprengel pyknometer heeft slechts op één been een merkteeken. Het andere been moet geheel met vloeistof gevuld worden. Dit is voor de visceuze smeeroliën bezwaarlijk, daar na het gelijkstellen altijd eenige tijd gewacht moet worden voor het bijvloeien van de aan de wand klevende olie. Daarom is bij onze pyknometer op beide beenen op gelijke hoogte een merkteeken aangebracht (zie figuur). Nog een voordeel van deze verandering is, dat de vloeistof beter op temperatuur gehouden kan worden in een thermostaat.

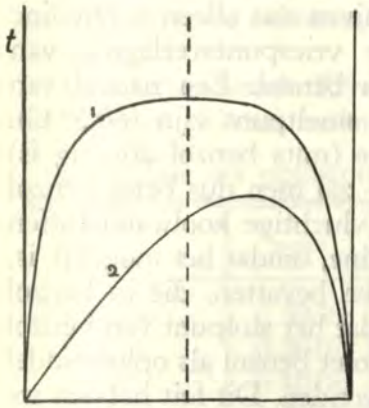
Men lette er vooral op, dat geen olie in het uitstekende gedeelte van het been, waardoor de pyknometer gevuld is, achterblijft. Vooral bij de bijna kleurlooze gehydreerde oliën is dit dikwijls moeilijk waar te nemen.

Voor de verdere berekening van de dichtheid en herleiding

op luchtledig kan verwezen worden naar de bekende handboeken of het „Refraktometrisches Hilfsbuch" van Roth en Eisenlohr (1911), waar ook de genoemde pyknometers besproken worden.

De *brekingsindex*, n_D, kan met behulp van de Abbe-refractometer bepaald worden.

De dichtheid en de brekingsindex kunnen met de aangegeven apparatuur tot in vier decimalen nauwkeurig bepaald worden met een maximale afwijking van vier eenheden in de laatste decimaal. Een verder opvoeren van de nauwkeurigheid zou te tijdroovend zijn voor een geregelde analyse.



1 = aromaatvrije olie.
2 = aromaathoudende olie.

Het *anilinepunt* noemt men de temperatuur, waarbij gelijke volumina droge versch gedestilleerde aniline en olie juist ontmengen. Op de *gelijkheid* van de volumina komt het aan, want de maximale anilinepunten (T.C.D.) kunnen soms belangrijk hooger zijn. Dit geldt vooral voor de aromaathoudende oliën (zie fig.).

Sachanen en Wirabianz [1]) hebben de bepaling van de maximale anilinepunten, nadat deze meer en meer op de achtergrond was geraakt, weer eens voorgesteld. Toch zal men zich beter aan de gelijke volumina kunnen houden, omdat:

1°. de meeste anilinepunten op deze wijze bepaald zijn,

2°. voor de max. anilinepunten een veel grooter aantal bepalingen verricht moet worden en

3°. het aromaatgehalte toch met behulp van empirisch uit de anilinepunten gevonden factoren moet worden berekend.

Men bedenke echter goed, dat de nauwkeurigheid van de anilinepuntsbepaling afhangt van de volumeverhouding. In een enkel geval hebben we bij een klein verschil in volume wel 2° C anilinepuntsverschil geconstateerd.

---

[1]) A. Sachanen en R. Wirabianz, Petr. **25**, 867 (1929).

De *moleculairgewichtsbepaling*. Voor de hoogkokende aardoliën komt de methode van de stolpuntsverlaging wel het meest in aanmerking. Als oplosmiddel kan daarbij kampher, naphtaline, benzol of nitrobenzol gebruikt worden. Een voordeel van kampher is de buitengewoon groote moleculaire stolpuntsdaling; een nadeel echter de aanzienlijke dampspanning bij de smelttemperatuur en de geringe smeltwarmte, waardoor het stolpunt niet scherp kan worden waargenomen.

Met de methode van Rast heeft van Westen [1]) goede resultaten verkregen, maar later bleek toch, dat de bepaling te veel tijd in beslag nam. Over de nadeelen van nitrobenzol voor de hoogmoleculaire koolwaterstoffen heeft onlangs Gullick [2]) geschreven. Practisch blijven dus alleen naphtaline en benzol over. De moleculaire vriespuntsverlaging van naphtaline is hooger dan die van benzol. Een nadeel van naphtaline kan echter het hooge smeltpunt zijn (80.5° C). Voor vluchtige fracties — benzine (mits benzol afwezig is) en laagkokende kerosinefracties — zal men dus beter benzol kunnen gebruiken. Voor de niet vluchtige koolwaterstoffen geven we de voorkeur aan naphtaline, omdat het mogelijk is, dat dergelijke oliën vrije paraffinen bevatten, die in benzol reeds kunnen kristalliseeren, voordat het stolpunt van benzol bereikt is. In deze gevallen wordt met benzol als oplosmiddel een te hoog moleculairgewicht gevonden. Dit feit hebben we herhaaldelijk kunnen constateeren. Overigens kan zoowel benzol als naphtaline gebruikt worden, hetgeen uit onderstaand overzichtje blijkt.

	Oplosmiddel:	
	benzol	naphtaline
polymerisatie-product	881—876	868—878
idem, volledig gehydreerd	878	883
perhydroanthraceen	196	192
volledig gehydreerde smeerolie . . .	354	350
kerosine	195	200
dieselolie	234	230
volledig gehydreerde dieselolie . . .	232	233

[1]) H. A. van Westen, Diss., Delft, 1931, pg. 87.
[2]) M. G. Gullick, J. Inst. Petr. Techn. **17**, 541 (1931).

	oplosmiddel:	
	benzol	naphtaline
Olien, die bij lage temperatuur vaste paraffinen kunnen afscheiden:		
polymerisatieproduct	1451	1230
gehydreerd polymerisatieproduct . .	1621	1360
condensatieproduct	811	753

Voor benzol is een moleculaire stolpuntsverlaging van 51.2° C per 100 g oplosmiddel, voor naphtaline van 69.3° C per 100 g bij de berekening van het moleculairgewicht aangenomen.

De laatstgenoemde K hebben we gecontroleerd aan enkele stoffen met bekend moleculairgewicht.

Naphtaline als oplosmiddel; K = 69.3:

	g-stof	g-naphtaline	Δ°C	mol. gew.	theorie
anthraceen . .	0.5838	10.554	2.17	177	178
,, . .	0.3610	10.634	1.35	174	,,
,, . .	0.4018	10.686	1.46	178	,,
hexadecaan . .	0.5312	11.189	1.41	233	226

Men merkt op, dat bij een betrekkelijk groote daling nog theoretische waarden worden gevonden. Daarom is bij alle moleculairgewichtsbepalingen (met naphtaline als oplosmiddel) een gemiddelde vriespuntsdaling van 1.5° C gebruikt.

Om deze daling te verkrijgen moet voor een moleculairgewicht van ca. 200 ongeveer 4% olie opgelost worden en voor een moleculairgewicht van 600 ongeveer 12%.

Indien benzol als oplosmiddel gebruikt wordt, bedraagt de daling bij deze concentraties ca. 1.1° C, daar de moleculaire vriespuntsverlaging in dit geval = 51.2.

De wetten van de moleculaire vriespuntsdaling gelden alleen voor zeer verdunde oplossingen; dus theoretisch maken we fouten. Zou men echter het moleculairgewicht willen

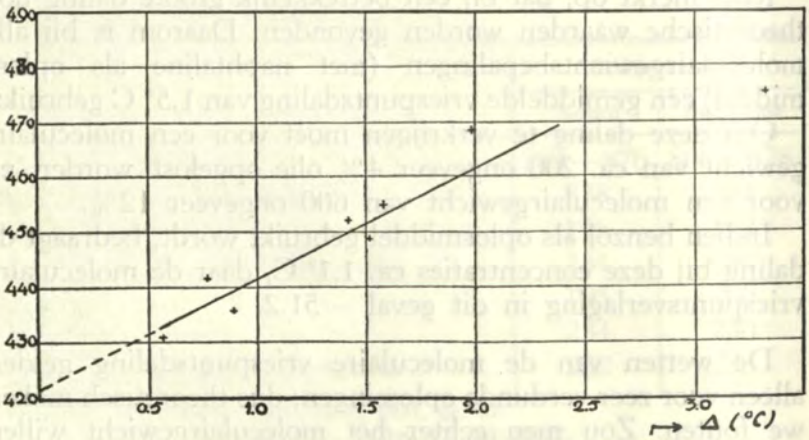
bepalen voor een oneindige verdunning, dus door steeds op concentratie nul te extrapoleeren, dan moet voor elke olie minstens vier bepalingen verricht worden, liefst zoo dicht mogelijk bij de concentratie nul, hetgeen dikwijls onnauwkeurig en tijdroovend is. Uit practische overwegingen hebben we dus de bovenbeschreven standaardmethode — *een daling van* 1.5° *C voor naphtaline en van* 1.1° *C voor benzol* — gekozen.

Het op deze wijze gevonden moleculairgewicht mag echter niet te veel van de juiste waarde afwijken. Het is daarom belangrijk om te weten, hoe het gevonden moleculairgewicht van de grootte der waargenomen vriespuntsdaling afhangt.

Voorbeeld:

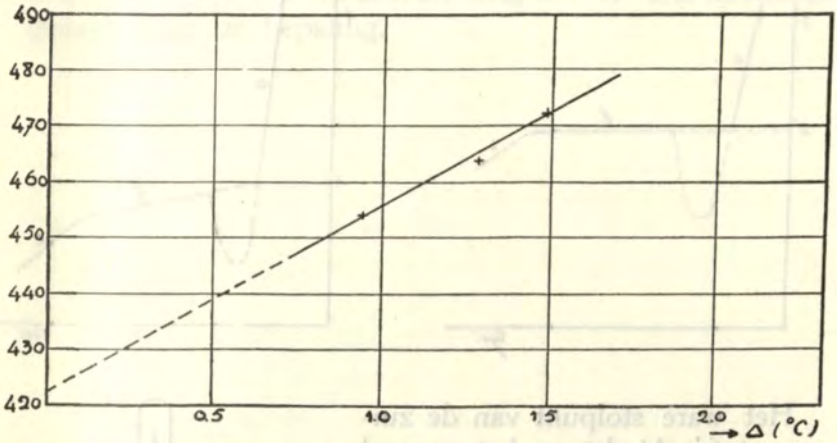
I. naphtaline als oplosmiddel; K = 69.3.

g-smeerolie	g-naphtaline	% smeerolie	Δ °C	mol. gew.	
0.4272	11.246	3.66	0.61	431	
0.6160	11.514	5.08	0.85	436	
0.5250	10.844	4.62	0.76	442	
1.1292	11.542	8.91	1.51	449	452
1.0540	11.456	8.42	1.41	452	
1.2033	11.504	9.47	1.59	456	
1.5138	11.422	11.7	1.96	469	
2.5582	11.286	18.5	3.31	475	



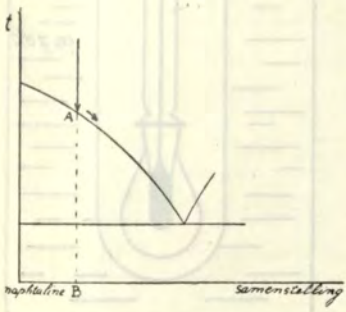
II. benzol als oplosmiddel; K = 51.2.

g-smeerolie	g-benzol	% smeerolie	Δ °C	mol. gew.
0.981	11.775	7.7	0.94	454 } 459
1.535	13.221	10.4	1.28	464 }
1.600	11.775	11.6	1.47	473



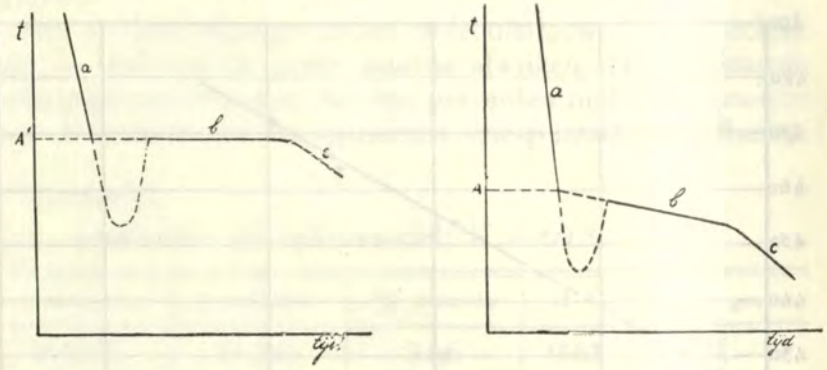
Volgens onze standaardmethode wordt voor deze olie met naphtaline als oplosmiddel 452 gevonden en door extrapolatie op oneindige verdunning 422. Het verschil is dus wel belangrijk en het zou gedeeltelijk de afwijking van de anilinepunten der paraffinen, waarover in het vorige hoofdstuk geschreven is, kunnen verklaren.

Belangrijk voor de moleculairgewichtsbepaling is ook het volgende. Een zuivere stof heeft een bepaald stolpunt. Tijdens het kristalliseeren verandert de temperatuur niet. Dit geldt echter niet voor een mengsel. Wanneer het oplosmiddel begint te kristalliseeren, wordt de concentratie van de olie in de oplossing verhoogd, waardoor het stolpunt daalt. (zie fig.).

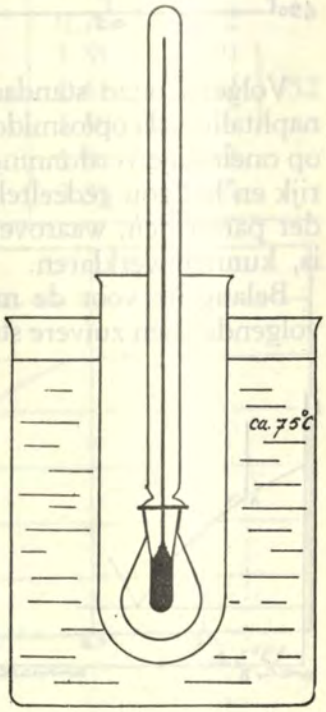


A is het ware stolpunt van het mengsel met de samenstelling B.

Bij de stolpuntsbepaling ontstaat eerst een onderkoeling. Door het kristalliseeren van de naphtaline (of ander oplosmiddel) stijgt de temperatuur, maar kan de ware stolpuntstemparatuur niet meer bereiken, daar juist door het kristalliseeren de concentratie van de olie in de oplossing verhoogd is. Het stolpuntsdiagram voor een zuivere stof en voor een mengsel ziet er als volgt uit:



Het ware stolpunt van de zuivere stof is A', dat van het mengsel A. De stolpuntsverlaging is dan A'—A. Bij oliën, die een groote onderkoeling veroorzaken (b.v. anthraceen) of die de naphtalinekristallisatie vertragen, kan het verschil tusschen A en de maximaal waargenomen temperatuur vrij groot zijn.

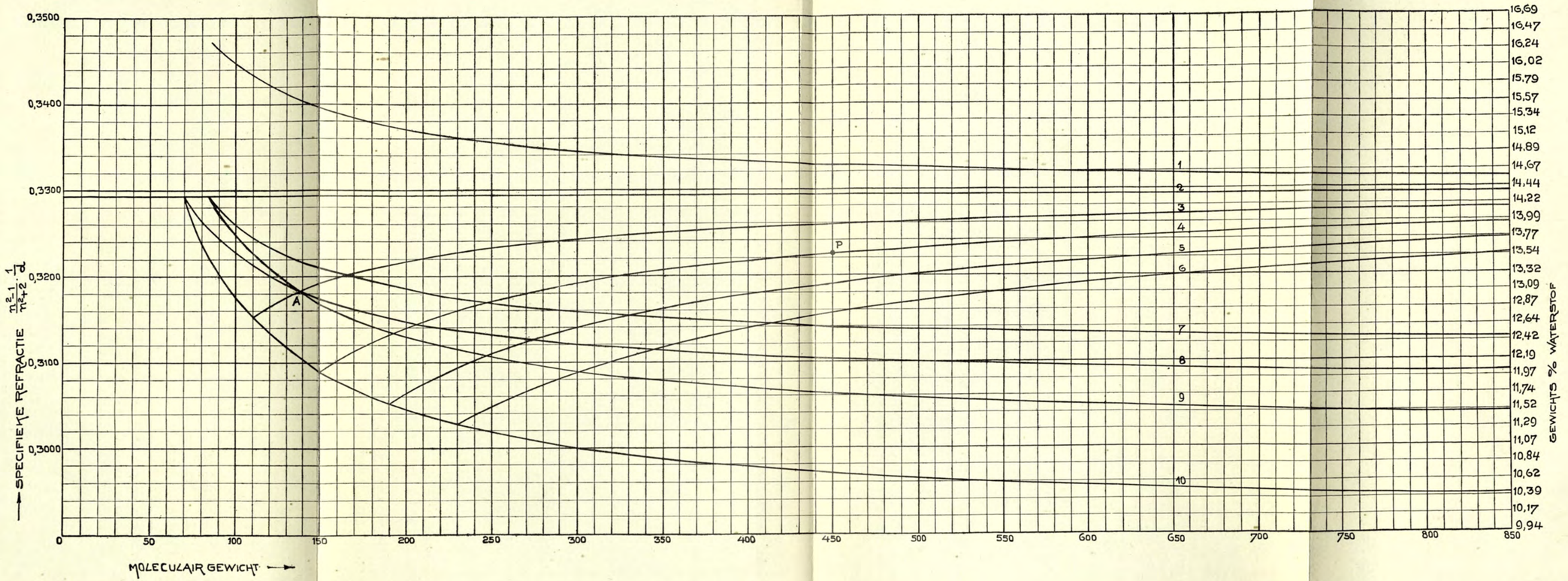


De naphtaline (handelsproduct van de Haën), die wij voor de moleculairgewichtsbepalingen gebruiken, is niet geheel zuiver. De lijn b loopt niet volkomen horizontaal. Dit is geen bezwaar, wanneer tenminste ook bij de blanco bepaling de ligging van de lijnen a en b wordt opgeteekend.

Tenslotte nog iets over de appa-

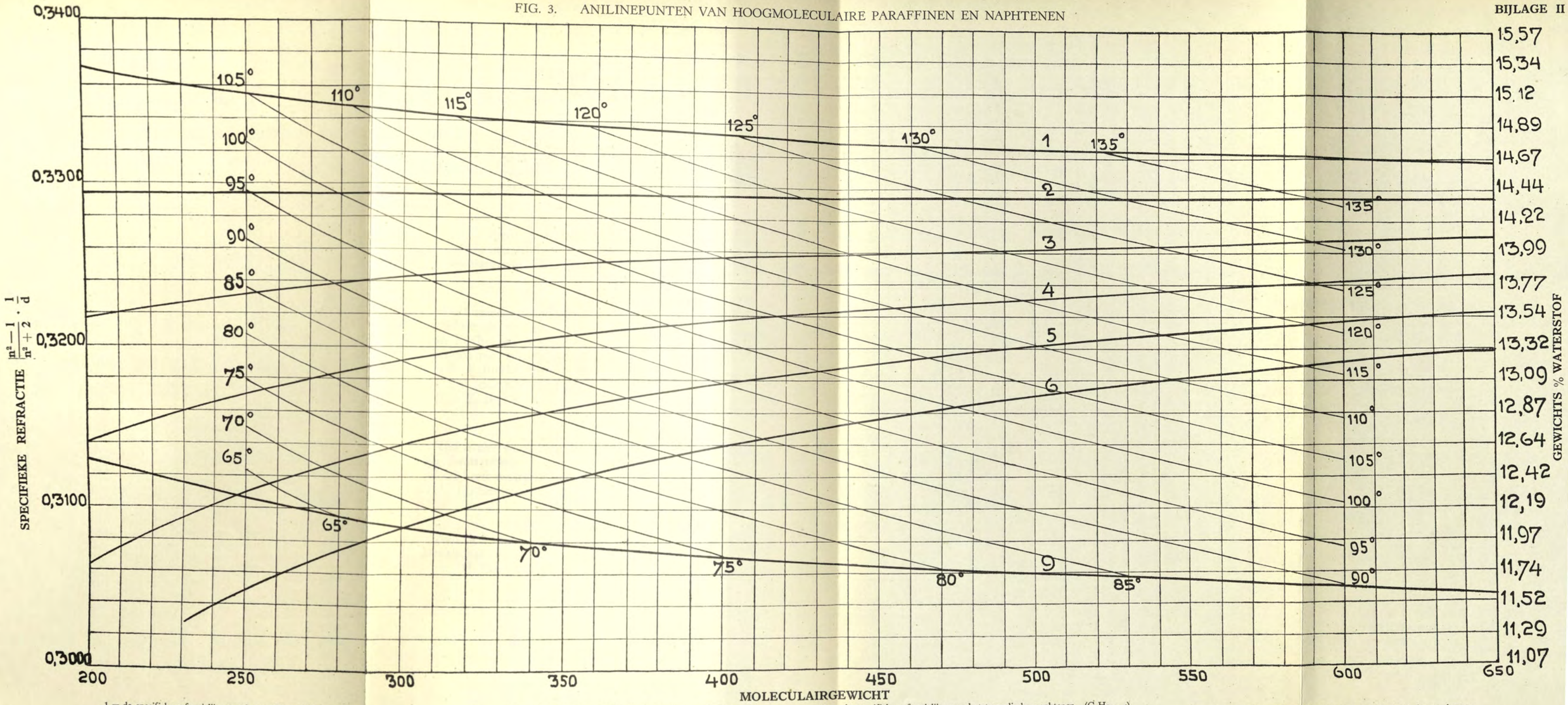
ratuur. Naphtaline heeft een betrekkelijk hoog smeltpunt en wanneer de bepaling in een open vat wordt uitgevoerd, heeft men altijd last van het sublimeeren van de naphtaline. We gebruiken daarom een gesloten apparatuur. Een roerder is niet aangebracht. Het kolfje wordt met thermometer geschud en in een luchtbad op temperatuur gehouden. (zie fig.) De thermometer is in 0.05° C verdeeld, zoodat geschat kan worden tot op 0.005° C. Een aflezing in 0.01° C is nauwkeurig genoeg voor de bepaling.

FIG. 1. SPECIFIEKE REFRACTIE — MOLECULAIRGEWICHTSDIAGRAM



1 = de specifieke refractielijn van de paraffinen (C_nH_{2n+2})
2 = „ „ „ „ „ monocyclische naphtenen (C_nH_{2n})
3 = „ „ „ „ „ dicyclische naphtenen (C_nH_{2n-2})
4 = de specifieke refractielijn van de tricyclische naphtenen (C_nH_{2n-4})
5 = „ „ „ „ „ tetracyclische naphtenen (C_nH_{2n-6})
6 = „ „ „ „ „ pentacyclische naphtenen (C_nH_{2n-8})
7 = de specifieke refractielijn van de cyclohexyl verbindingen
8 = „ „ „ „ „ cyclopentyl verbindingen
9 = de specifieke refractielijn van de polycyclische 6-ring-naphtenen
10 = „ „ „ „ „ polycyclische 5-ring-naphtenen

FIG. 3. ANILINEPUNTEN VAN HOOGMOLECULAIRE PARAFFINEN EN NAPHTENEN



1 = de specifieke refractielijn van de paraffinen (C_nH_{2n+2})
2 = „ „ „ „ „ monocyclische naphtenen (C_nH_{2n})
3 = de specifieke refractielijn van de dicyclische naphtenen (C_nH_{2n-2})
4 = „ „ „ „ „ tricyclische naphtenen (C_nH_{2n-4})
5 = de specifieke refractielijn van de tetracyclische naphtenen (C_nH_{2n-6})
6 = „ „ „ „ „ pentacyclische naphtenen (C_nH_{2n-8})
9 = de specifieke refractielijn van de polycyclische 6-ring-naphtenen

STELLINGEN.

I.

De droge cokesblussching is, indien technisch juist uitgevoerd, te verkiezen boven de natte blussching. Het systeem van Collin, waarbij de cokes met generatorgas gekoeld wordt, komt het meest in aanmerking.

II.

Het verdient aanbeveling, om het stadsgas vóór de distributie te drogen. Het beste droogmiddel voor dit doel is een geconcentreerde chloorcalciumoplossing.

III.

De humusbestanddeelen van steenkool moeten zoowel uit cellulose als uit lignine ontstaan zijn. De „lignine-theorie" van Fischer en Schrader kan in zijn oorspronkelijke vorm dan ook niet gehandhaafd blijven.

F. Fischer en Schrader: „Die Entstehung und Struktur der Kohle", 1922.

E. Berl en A. Schmidt. A. **493**, 97 (1932).

IV.

Het is niet waarschijnlijk, dat de X- en Y-verschijnselen, die Smittenberg bij de sorptiemetingen van waterstof aan nikkel heeft waargenomen, principieel verschillend zijn.

J. Smittenberg, Diss. Delft, 1931.

V.

Aan de bepaling van de korrelgrootte van grondmonsters kan slechts een geringe waarde worden toegekend.

H. Gessner: „Die Schlämmanalyse", Leipzig, 1931.

VI.

Bij het polymeriseeren van aethyleen in tegenwoordigheid van aluminiumchloride bij 150° C ontstaan aromaten, welke in de hoogkokende fracties worden aangetroffen. Deze mogelijkheid is door Nash en zijn medewerkers, die deze proeven hebben verricht, over het hoofd gezien.

A. W. Nash, H. M. Stanley en A. R. Bowen, J. Inst. Petr. Techn. **16**, 830 (1931).

VII.

Met de „Union"-gascalorimeter kan de gemiddelde n van verzadigde gasvormige koolwaterstoffen snel bepaald worden, zoodat aan deze methode voor vele technische toepassingen de voorkeur moet worden gegeven.

VIII.

Uit de moleculaire brekingscoëfficiënt — $M \times n_D$ — kan alleen de structuurformule van enkele zeer eenvoudige organische verbindingen afgeleid worden.

F. Eisenlohr en E. Wöhlisch, Ber. **53**, 1746 (1920).
F. Eisenlohr, Fortschritte der Chemie, Physik und phys. Chemie, Band **18** (1924—1926), 519.

IX.

Bij een ver doorgevoerde hydreering van anthraceen, phenanthreen, chryseen en dergelijke aromaten kunnen bij kamertemperatuur vaste hydreeringsproducten ontstaan.

v. Braun en Irmisch zijn hier niet mee bekend.

Ber. **65**, 883 (1932).

X.

Wanneer tengevolge van de hydreering bij lage temperatuur van koolwaterstofmengsels de specifieke refractie stijgt, wijst dit op de aanwezigheid van drie- of vierringnaphtenen.
