

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Hetauteursrecht van den inhoud van dit blad wordt verzekerd volgens de Wet v. 28 Juni 1881, St.bl. N°. 124

Nr. 18.

6 Mei 1911.

8^e Jrg.

INHOUD: Prof. Dr. J. P. KUENEN, Distillatie van mengsels. — Boekaan-
kondigingen. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vaca-
tures, industriele mededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz.
— Ingekomen verhandelingen. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

DISTILLATIE VAN MENGSELS ¹⁾

DOOR

J. P. KUENEN.

Distilleeren bestaat daarin, dat men een vloeistof tot verdamping brengt, den gevormden damp afvoert en, voorzooover deze niet door gedeeltelijke condensatie in het distilleervat terugvloeit, als vloeistof opvangt. Het proces wordt dus geheel beheerscht door de eigenschappen, die de stof ten opzichte van verdamping en condensatie bezit. Bij mengsels, vergeleken met zuivere stoffen, zijn deze verdampingsverschijnselen ingewikkeld en het is natuurlijk, dat men aanvankelijk beproeft ze terug te brengen tot de eigenschappen der bestanddeelen op zich zelve beschouwd. Het blijkt spoedig, dat dit slechts zeer gedeeltelijk gelukt, en bij de beschouwing van de verschijnselen komt men, mede daardoor, gemakkelijk op dwaalwegen. Overal liggen voetangels en klemmen: het terrein is zoo verraderlijk, dat zelfs iemand, die er goed vertrouwd is, zich er met voorzichtigheid moet bewegen. Als inleiding tot de bespreking van het distillatieproces zullen wij enkele moeilijkheden, die zich voordoen, in oogenschouw nemen.

Stel dat men een mengsel van water en ~~methylalcohol~~ distilleert en laten wij aannemen, dat de distillatiebuis door de omgevende lucht zoo sterk wordt afgekoeld, dat de temperatuur ervan tot 80° stijgt en niet hooger. Men zou nu aldus kunnen redeneeren: het kookpunt van water is 100°; de waterdamp kan dus bij 80° als zoodanig niet bestaan, het water moet dus uit het mengsel van alcohol damp en waterdamp

¹⁾ Voordracht gehouden in den Leidschen Chemischen Kring.

tegen de buis neerslaan en in het kookvat terugkeeren, zoodat, indien de buis den damp voldoende gelegenheid aanbiedt tot condensatie, het water geheel zal worden verwijderd en dus zuivere alcohol zal overkomen.

De fout in deze redeneering is onmiddellijk aan te geven. Een damp zal alleen dan neerslaan, indien hij bij de gekozen temperatuur meer dan verzadigd zou zijn: wat in dit opzicht voor een mengsel van lucht en waterdamp geldt, zal ook, althans kwalitatief, waar zijn voor een mengsel van alcohol damp en waterdamp. De drukking van het dampmengsel (76 cM.) is slechts voor een deel aan den waterdamp toe te schrijven; men kan dus zeggen, dat deze op zich zelven beschouwd onder een lagere drukking staat dan 76 cM. Indien nu deze, zoogenaamde partiële drukking van den waterdamp slechts laag genoeg is, behoeft de waterdamp bij 80° niet neer te slaan. Bij het strijken door de buis van 80° zal dus condensatie plaats vinden, totdat een bepaalde grens bereikt is, waarbij juist verzadiging bestaat, en het mengsel zal nu zonder verdere verandering zijn weg vervolgen.

Waar ligt nu die grens? De verleiding is groot deze grens daar te zoeken, waar de partiële drukking van den waterdamp gelijk wordt aan de gewone verzadigde dampdrukking van waterdamp bij de beschouwde temperatuur. Dit zou juist zijn voor een mengsel van lucht en waterdamp, maar geenszins voor een mengsel van twee dampen. Letten wij eens voor een oogenblik op den alcohol damp en passen daarop dezelfde redeneering toe: methylalkohol kookt bij 65° en heeft dus boven die temperatuur een dampdrukking van meer dan 76 cM. Uit het mengsel, waarin ook de alcohol onder een drukking staat, die kleiner is dan 76, zou dus boven 65° nooit alcohol kunnen condenseren, een zeer natuurlijke, maar geheel onjuiste gevolgtrekking. Als algemeene regel geldt: uit een dampmengsel komt bij condensatie altijd een mengsel, gemeenlijk van andere samenstelling, te voorschijn, nimmer een der componenten in zuiveren toestand. Ook voor lucht en waterdamp gaat deze regel door, aangezien toch in het condenseerende water ook lucht opgelost zal zijn, ofschoon men in dit geval veelal van deze kleine hoeveelheid zal kunnen afzien.

Nog op andere wijze kan men doen zien, dat de beschouwing der componenten, als met hun oorspronkelijke eigenschappen ongewijzigd in het mengsel overgegaan, ons op een dwaalweg voert. Indien de partiële drukkingen van beide componenten in een verzadigd dampmengsel gelijk waren aan hunne verzadigde drukkingen bij dezelfde temperatuur, dan zou de drukking van het mengsel gelijk moeten zijn

aan de som der verzadigde drukkingen der componenten: weder zeer voor de hand liggend, maar met de waarheid in strijd.

Nemen wij als voorbeeld van een mengsel een zoutoplossing, zoo zou de dampdrukking daarvan gelijk moeten zijn aan de drukking van het oplosmiddel, daar de drukking van het zout gelijk aan nul moet worden gesteld, terwijl, zooals men weet, de dampdrukking door de aanwezigheid van het zout wordt verminderd. Zoo ook bij een vloeistofmengsel: een dampdrukking, die ten naastenbij gelijk is aan de som van de individueele dampdrukkingen komt alleen voor bij stoffen, die zich niet merkbaar mengen. In het laatste geval — bijvoorbeeld water met chloorbenzol — kan men dus van te voren de dampdrukking van het mengsel (als men hier nog van mengsel spreken mag) uit die der componenten berekenen en dan ook bijvoorbeeld het kookpunt bij bepaalde uitwendige drukking. Blijkbaar is dit kookpunt lager dan die der componenten.

In andere gevallen is de dampdrukking altijd kleiner dan de genoemde som. Is de mengbaarheid nog beperkt en vormen zich dus bij gemiddelde mengverhoudingen twee vloeistoflagen, dan is de drukking van den damp ook dan veelal grooter dan de afzonderlijke dampdrukkingen, zelfs indien de dampdrukkingen sterk verschillen en dus de kookpunten ver uiteenliggen. Als voorbeeld daarvan diene aniline en water. Bij 100° is de drukking van water 76 cM., die van aniline 46 cM. en van het mengsel 79 cM., dus meer dan 76 cM., hoewel veel minder dan de som van 76 en 46.

Ook bij volledige menging komt het niet zelden voor, dat de dampdrukking grooter is dan die der componenten op zich zelve. Propylalcohol en water zijn in alle verhoudingen mengbaar: toch hebben alle mengsels, die niet te veel water bevatten, een dampdrukking, die nog hooger is dan die van propylalcohol.

Gewoonlijk echter liggen de drukkingen der mengsels tusschen die der componenten in en een zeer eenvoudig geval is dat, waarin de drukking lineair met de moleculaire samenstelling verandert. Noemen wij de verhouding van het aantal moleculen der eene stof tot het aantal moleculen van het vloeistofmengsel x_1 (waarbij dan van zelf deze verhouding voor de tweede stof door $1 - x_1$ zal worden voorgesteld), zoo kan men de waarde van de dampdrukking p in het laatstgenoemde geval weergeven door de betrekking:

$$p = p_a (1 - x_1) + p_b x_1,$$

waar p_a en p_b de dampdrukkingen voorstellen der componenten, wier samenstelling in het mengsel respectievelijk door $(1 - x_1)$ en x_1 wordt aangeduid.

Ten slotte zijn ook enkele gevallen bekend, waarin de dampdrukking voor een deel der mengsels kleiner is dan voor de componenten. Chloroform en aceton mogen als voorbeeld worden genoemd. Het mengsel, dat 50 % der componenten bevat, waarvoor dus $x = 1/2$, heeft bij 35° een drukking van 25 cM., terwijl bij die temperatuur de drukkingen van aceton en chloroform zelve respectievelijk 34 en 29 cM. bedragen.

Kan men nu in die gevallen, ook bij den verzadigten damp, nog het begrip „partieele drukking” blijven toepassen? Zonder twijfel: men denkt zich dan de geheele drukking naar de mengverhouding *in den damp* over de componenten verdeeld; indien bijvoorbeeld een dampmengsel een drukking van 60 cM. heeft en de mengverhouding in den damp is als 1 : 3 (zoodat de samenstellingen $1/4$ en $3/4$ bedragen), dan zal de partieele drukking van den eersten component 15 cM., van den tweeden 45 cM. zijn; algebraïsch uitgedrukt, indien de index 2 op den damp betrekking heeft, $p(1 - x_2)$ en px_2 . Men vergeet nu echter niet, dat een algemeen geldend verband tusschen deze partieele drukkingen en de dampdrukkingen der componenten niet is aan te geven.

Wel bestaat de volgende betrekking (VAN DER WAALS):

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)}$$

en hiervoor kan men, de partieele drukkingen invoerende, ook schrijven (MARGULES):

$$\frac{d \log \{p(1 - x_2)\}}{d \log (1 - x_1)} = \frac{d \log (px_2)}{d \log x_2}$$

vergelijkingen, waarvan veelal een nuttig gebruik kan worden gemaakt.

In het bijzonder geval, dat straks genoemd werd, waarin de drukking een lineaire functie van x_1 is, gelden de volgende betrekkingen:

$$\begin{aligned} \frac{x_2}{1 - x_2} &= \frac{p_b}{p_a} \frac{x_1}{1 - x_1}, \\ p(1 - x_2) &= p_a(1 - x_1) \quad \text{en} \quad px_2 = p_b x_1 \\ \frac{1}{p} &= \frac{1 - x_2}{p_a} + \frac{x_2}{p_b}. \end{aligned}$$

Hier kan men dus uit de samenstelling van de vloeistof die van den damp en de drukking berekenen, of omgekeerd.

Uit de voorlaatste vergelijkingen ziet men, dat nu ook de partieele drukkingen lineair met de samenstelling der vloeistof verbonden zijn, d. w. z. de partieele drukking van een component in een verzadigd dampmengsel is niet, zooals wij oorspronkelijk beproefden, gelijk aan de dampdrukking van de zuivere stof, maar is verkleind in de verhouding, waarin de stof in de vloeistof voorkomt. Maar dit eenvoudig

verband geldt alleen, waar de dampdrukking zelve ook lineair tusschen de beide dampdrukkingen in ligt.

In het algemeen bestaan de laatst medegedeelde betrekkingen niet en bij de beschouwing van het distillatieproces mogen wij daarvan dan ook geen gebruik maken. Voor wij hiertoe overgaan, zullen wij nog een laatste vraag beantwoorden, die voor de beschouwing van fundamenteel belang is, n.l. *wat zal er gebeuren, indien een damp of dampmengsel in een vloeistof geleid wordt?* Onder welke omstandigheden zal de damp condenseeren, of door de vloeistof doorborrelen? Welke veranderingen doorloopen zoowel de damp als de vloeistof daarbij?

Het is bekend, dat wanneer men stoom van 100° in water leidt, het water tot het kookpunt wordt verwarmd en dat, wanneer dit punt bereikt is, de stoom zonder verdere condensatie door de vloeistof opstijgt. Het is blijkbaar de bij de condensatie vrijkomende warmte van den stoom die het water op 100° brengt. Is die temperatuur bereikt, dan houdt alle reden voor condensatie op: de stoom is met het water van 100° in evenwicht en zal dus geen verdere verandering ondergaan.

Leidt men stoom van 100° in een zoutoplossing, zoo stijgt de temperatuur tot boven 100° en wel tot het kookpunt van de oplossing, dat wij eens op 105° zullen stellen. Dan eerst borrelt de stoom door de oplossing naar boven. Dit klinkt aanvankelijk niet weinig paradoxaal: de stoom is op 100° , en hoe kan daarmede de vloeistof tot hooger temperatuur worden verhit? Is hier geen tegenspraak met de warmtewet, die zegt, dat de temperatuur nooit van zelf hooger kan worden dan de hoogste aanwezige temperatuur (of omgekeerd niet lager dan de laagste temperatuur in een stelsel)? De tegenspraak vervalt, als men bedenkt, dat de wet in den gegeven vorm alleen geldt in gevallen, waar het evenwicht uitsluitend bepaald wordt door de temperatuur en de lichamen geen andere veranderingen doormaken dan afhankelijk zijn van het opnemen en afgeven van warmte. Trouwens scheikundigen zijn vertrouwd met gevallen, waarin lichamen bij elkâar gebracht (door scheikundige warmteontwikkeling) van zelve een hooger temperatuur aannemen. Ook het omgekeerde, dat de temperatuur zonder afvoer van warmte van zelve daalt, komt herhaaldelijk voor, in sterke mate bijvoorbeeld bij een koudmakend mengsel. Iets dergelijks heeft nu plaats bij de „inwerking” van stoom van 100° op een zoutoplossing van 100° en gemakkelijk kunnen wij de reden van het verschijnsel inzien. Men moet behalve op het temperatuurevenwicht ook letten op het drukevenwicht: de dampdrukking van de oplossing is bij 100° nog geen 76 cM. De stoom heeft een drukking van 76 cM. en moet dus

tegen de vloeistof condenseeren. De daarbij vrijkomende warmte dient om de temperatuur te doen stijgen, de latente verdampingswarmte is daartoe ruim voldoende en de verwarming gaat door, totdat het kookpunt der vloeistof, zooals die na de condensatie van het water geworden is, bereikt is. Dan bestaat er evenwicht en kan de stoom doorgaan. Men merke echter op, dat in dit geval het temperatuurevenwicht weder verbroken is: immers de stoom komt op 100° de oplossing van 105° binnen. De stoom onttrekt derhalve warmte aan de vloeistof en deze warmte wordt weder vereffend, doordat een klein breukdeel van den stoom condenseert. Op den duur zal dus ook de oplossing zwakker worden, maar dank zij de kleinheid van de soortelijke warmte en de verdunningswarmte vergeleken met de latente warmte mag daarvan gewoonlijk worden afgezien. Toch is het interessant op te merken, dat de stoom, die uit zuiver water te voorschijn komt, de neiging bezit de oplossing tot zuiver water te doen naderen.

Iets dergelijks geldt nu voor andere mengsels, bijvoorbeeld als men den damp van kokenden alcohol in water leidt. Aanvankelijk zou men kunnen meenen, dat de damp zal condenseeren, totdat de vloeistof op de temperatuur van den damp gekomen is, dus in het gekozen geval, totdat de vloeistof de temperatuur van 78° bereikt heeft en dat nu de alcohol ongestoord zal doorborrelen. In een bekend werk op het gebied der distillatie ¹⁾ wordt dit zelfs als een algemeen principe uitgesproken en bij de theorie over het rectificatieproces als leidraad gevolgd. Op pag. 306—308 wordt het vraagstuk, dat ons bezighoudt, behandeld met het eenige verschil, dat de kokende alcohol water bevat en dus bij $83^{\circ}.4$ kookt, en op pag. 307 wordt de vraag gesteld, wat er gebeurt, nadat de vloeistof tot de temperatuur van den damp gestegen is. „Que se passe-t-il à partir de ce moment? Il est interdit à la vapeur, et par suite au liquide, de monter au delà de la température initiale de $83^{\circ}.4$ puisque c'est la température à la sortie de la chaudière.” Dat deze gedachte onjuist is, zal ieder met het oog op de proef met de oplossing onmiddellijk inzien. Maar ook de samenstelling van den damp kan niet meer veranderen: „la vapeur alcoolique ne peut ni s'enrichir ni s'appauvrir. L'impossibilité de l'enrichissement est évidente, puisque la vapeur barbotte dans un liquide plus pauvre qu'elle (dit bewijst niets!) et plus pauvre que le flegme de la chaudière qui l'a engendrée (daarmede kan men medegaan). Elle ne peut non plus s'appauvrir, ni par conséquent enrichir le liquide du plateau au

¹⁾ E. BARBET et G. ARACHEQUESNE, Manuel théorique et pratique des fabricants d'alcools et d'eaux-de-vie, Paris, 1894.

delà du degré de 14 % auquel il vient d'arriver, car il faudrait pour cela admettre (pour qu'il n'y ait ni gain ni perte de calorique) qu'un certain poids de vapeur d'alcohol pût se condenser pour évaporer à sa place de l'eau, calorie pour calorie. Or ce fait est contraire aux lois de la distillation: c'est la vapeur d'eau qui peut chasser l'alcohol, parceque la température d'ébullition et la chaleur latente de ce dernier sont moindre; mais la réciproque n'est pas possible.

Donc à partir de ce moment, si aucun fait nouveau ne survient, la vapeur alcoolique traversera le liquide du plateau sans en changer la composition et *comme si ce liquide n'existait pas*.

Nous aurons plusieurs fois l'occasion de nous référer à cette démonstration."

Wij zullen goed doen, met eerst het eenvoudige geval te beschouwen, dat de damp uit zuiveren alcohol bestaat. Wanneer de temperatuur van de vloeistof, die allengs rijker geworden is aan alcohol, de temperatuur van 78° heeft bereikt, houdt de condensatie van den damp niet op. Immers alcohol damp van 76 cM. kan met de vloeistof, wier kookpunt een eind hooger ligt en wier verzadigde drukking bij 78° dus beneden 76 cM. ligt, niet in evenwicht verkeerem. Ook wat de samenstelling betreft is er geen evenwicht: de damp, die uit de vloeistof kan voortkomen, zou een zeker percentage water bevatten, terwijl de aanwezige damp zuivere alcohol is. Het water zal dus in de alcohol-atmosfeer van zulk een dampbel waterdamp gaan afgeven. Er heeft derhalve al dadelijk uitwisseling plaats, maar als de bel voldoende lang met de vloeistof in aanraking blijft, zal hij toch het oppervlak niet bereiken en geheel condenseeren. Dit moet doorgaan, totdat de vloeistoftemperatuur tot het kookpunt gerezen is. Dan zullen dampbellen tot aan het oppervlak kunnen doordringen: onveranderd blijven ze echter op hun weg door de vloeistof niet. Een deel van den alcohol wordt gecondenseerd en vervangen door waterdamp tot een bedrag voldoende om den dampbel de samenstelling te verzekeren van het dampmengsel, dat met de aanwezige vloeistof in evenwicht is. Doordat de latente warmte van alcohol zoo veel kleiner is dan die van water, zal er een grooter gewicht alcohol condenseeren dan van water verdampen. Bovendien wordt nog eenige condensatie vereischt om de warmte te leveren, die damp en gevormde vloeistof tot het hoogere kookpunt kan opvoeren. De vloeistof wordt dus steeds meer alcoholhoudend en nadert meer en meer tot zuiveren alcohol, waarbij de temperatuur der vloeistof allengs lager wordt. Bij een nauwkeurige berekening zou ook de mengingswarmte van water en alcohol in aanmerking moeten worden genomen.

Eenvoudig is het proces inderdaad niet; in de praktijk zal het ook dikwijls voorkomen, dat de damp zoo snel door de vloeistof strijkt en de laag vloeistof zoo gering in hoogte is, dat damp ontsnapt, voordat de evenwichtstoestand volledig bereikt is.

Is de damp reeds een mengsel, dan geldt toch vrij wel dezelfde redeneering: zoolang als het dampmengsel meer alcohol bevat dan de damp, die met de vloeistof in evenwicht is, moet uitwisseling van bestanddeelen in de aangewezen richting en condensatie gebeuren, totdat de vloeistof op haar kookpunt is. Dan begint het doorborrelen der dampbellen, maar de concentratieverandering gaat door: de temperatuur gaat dus weer dalen en wordt eerst standvastig, wanneer de toegevoerde damp in elk opzicht met de vloeistof in evenwicht is: de laatste is dan in samenstelling en kookpunt gelijk geworden aan de vloeistof, die den damp levert.

Het kan ook gebeuren, dat de vloeistof deze samenstelling bereikt en overschrijdt, voordat haar kookpunt bereikt is. Ze is dus alcoholrijker dan de uitgangsvloeistof, zal dan bij lager temperatuur beginnen te koken en den dampstroom doorlaten, en de samenstelling en temperatuur zullen nu van de andere zijde tot denzelfden eindtoestand, waarbij de vloeistoffen gelijk geworden zijn, naderen. In elk geval nadert dus ten slotte de vloeistof tot die, waar de damp uit wordt ontwikkeld.

Dat de conclusie van de aangehaalde schrijvers onjuist is, kan ook

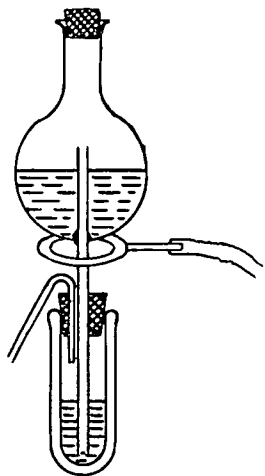


Fig. 1.

door een proef worden bevestigd. De schrijver heeft daartoe nevensgaand apparaatje aangewend (fig. 1). Het kookkolfje heeft een door den bodem gaande afvoerbuis en wordt door een ringbrander verwarmd. Deze inrichting werd gekozen om gedeeltelijke condensatie van den damp in de afvoerbuis te voorkomen. De buis mondt uit in de te verwarmen vloeistof, die zich onmiddellijk onder het kolfje in een vacuumglas bevindt; door deze inrichting wordt warmteverlies verhoed. Bij een genomen proef, waarbij in het kolfje alcohol van 91 % (kookpunt 78°) aan het koken werd gebracht en de

damp in water werd geleid, steeg de temperatuur tot 81°; toen het water vooraf was verwarmd tot 60°, teneinde een kleiner eindgehalte van alcohol te verkrijgen, werd de temperatuur 86°.

Onjuist in de redeneering in de aangehaalde passage is het vermeende principe, dat een stof van lager kookpunt een hooger kokende stof niet zou kunnen doen verdampen: dan zou bijvoorbeeld door een vloeistof gedreven lucht geen damp kunnen medevoeren! En wat de waarde van de latente warmte betreft, een verschil daarvan bij twee stoffen kan natuurlijk door een verschil in de massa's der elkaar vervangende stoffen worden vereffend. Bij een combinatie van twee stoffen, zooals water en alcohol, waarvoor de calorische grootheden vrij volledig bekend zijn, kan in ieder bijzonder geval gemakkelijk berekend worden, hoe het verschijnsel zal verlopen en dus bijvoorbeeld, welke de hoogste temperatuur is, die bij het verschijnsel bereikt zal worden. Wij zullen dergelijke berekeningen hier echter achterwege laten.

Wij zullen nu overgaan tot een bestudeering van het vermoedelijke gedrag van een mengsel bij de distillatie: de graphische voorstelling van de verdampingsverschijnselen is hiervoor het aangewezen hulpmiddel. Wanneer wij ons beperken tot de gewone distillatie onder een standvastige drukking, bijvoorbeeld van 76 cM., dan ligt het voor de hand niet te gebruiken een figuur, waarin de dampdrukking in haar afhankelijkheid van de samenstelling wordt voorgesteld, maar liever eene met de kookpunten der verschillende mengsels bij standvastige drukking. Dergelijke figuren kunnen hetzij aan onmiddellijke waarnemingen worden ontleend of wel uit de gegevens omtrent de dampdrukking worden afgeleid.

In vele gevallen, ook bijvoorbeeld dan wanneer de dampdrukking lineair van de samenstelling afhangt, heeft de kookpuntskromme den vorm van de onderste lijn $T_a T_b$ in figuur 2, dus met de holle kant naar boven gekeerd. Aan deze kromme voegen wij toe de damp-, condensatie-of verzadigingskromme, d.w.z. de lijn, die aangeeft de temperatuur, waarbij ieder bepaald dampmengsel verzadigd is. In de figuur liggen nu de punten, welke voorstellen een vloeistofmengsel en

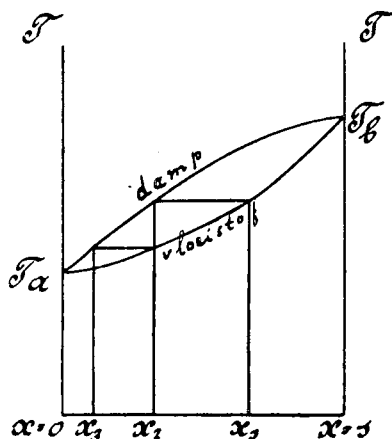


Fig. 2.

een dampmengsel, die bij bepaalde temperatuur met elkaar in evenwicht zijn en die dus bij verdamping of condensatie uit elkaar ontstaan,

telkens op eenzelfde horizontale lijn, wat onmiddellijk uit de gelijkheid der temperatuur voortvloeit. Brengt men dus een mengsel x_1 aan de kook, zoo zal daaruit een mengsel x_2 te voorschijn komen. Omgekeerd slaat uit een dampmengsel x_2 een vloeistof x_1 neer.

De condensatiekromme ligt altijd boven de kookkromme. Dit volgt uit de thermodynamisch te bewijzen wet, de zoogenaamde wet van KONOWALOW, dat als het kookpunt met toeneming van een der bestanddeelen toeneemt, de damp, die door koking ontstaat, minder van dit bestanddeel bevat dan de vloeistof.

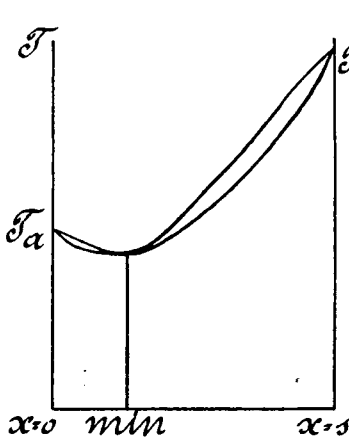


Fig. 3

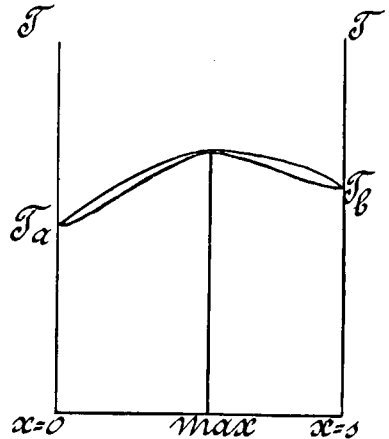


Fig. 4.

Eenige verdere typische T_x -krommen vindt men in de figuren 3 en 4 voorgesteld. Ook in deze beide gevallen bestaat nog volledige mengbaarheid. Figuur 3 geldt voor mengsels, wier dampdrukkingen gedeeltelijk liggen boven die van beide bestanddeelen en die dus een maximum vertoonen in de dampdrukking, waarmede noodzakelijk een minimum kookpunt samengaat. Figuur 4 stelt het omgekeerde, meer zeldzame geval voor, waar — laten wij zeggen ten gevolge van relatief groote wederzijdsche aantrekking tusschen de componenten — de dampdrukkingen een minimum en derhalve de kookpunten een maximum hebben.

In zooverre als het distillatieproces van de algemeene eigenschappen van mengsels afhangt kunnen de verschijnselen tot in bijzonderheden uit de T_x figuren worden afgeleid. Wij zullen ons aan het eenvoudigste geval van fig. 2 houden, omdat wij onmiddellijk uit de figuren kunnen inzien, dat de verschijnselen in de meer ingewikkelde gevallen van figuren 3 en 4 met kleine wijziging op hetzelfde zullen neerkomen

als bij fig. 2. Immers men kan deze figuren door een verticale lijn, welke door het minimum, resp. maximum kookpunt heengaat, in twee deelen verdeelen, als wanneer het blijkt, dat ieder dier helften aan figuur 2 volkomen analoog is. Indien dus bijvoorbeeld in fig. 3 een mengsel beschouwd wordt, hetwelk rechts ligt van het minimum-mengsel, zoo zal alles, wat uit figuur 2 kan worden afgeleid, ook hier van toepassing zijn, indien men de rechter helft van figuur 3 afzonderlijk beschouwt: er komt dan alleen voor de laagst kokende stof van fig. 2 hier in figuur 3 het minimum-mengsel in de plaats. Evenmin als men in fig. 2 de grenzen der figuur naar rechts of links kan overschrijden, kan dat hier geschieden. Het oorspronkelijk gegeven mengsel kan dus hoogstens gescheiden worden in de hoogst kokende stof ($x = 1$) en het minimum-mengsel. Dit laatste treedt voor een zuivere stof in de plaats en gedraagt zich als zoodanig. De volkomen gelijkwaardigheid van dit mengsel met een zuivere stof gaat ook in dit opzicht door, dat de damp, welke met dit mengsel in evenwicht is — evenals bij een zuivere stof — daarmede gelijke samenstelling heeft en dus bij de distillatie van zulk een minimum-mengsel van scheiding der bestanddeelen in het geheel geen sprake kan zijn. De waarheid van dit alles hangt blijkbaar samen en vindt haar uitdrukking in het feit, dat de kookpunts- en condensatiekrommen in een minimum- en maximum een punt gemeen hebben, waar ze elkaar raken, een feit, dat weder uit de wet van KONOWALOW volgt.

Wij kunnen ons dus tot het geval van figuur 2 beperken. Allereerst zullen wij aannemen, dat de distillatie op zoodanige wijze wordt ingericht, dat de gevormde damp geheel zonder terugvloeiing in het kookvat wordt afgevoerd. De in figuur 1 afgebeelde toestel zou voor een dergelijke distillatie zeer geschikt zijn. De afvoerbuis kan ook zijdelings onmiddellijk boven de vloeistof in het kookkolfje worden aangebracht, maar moet dan een eind in het kolfje uitsteken, daar er anders gevaar bestaat, dat vloeistof, welke tegen den wand van het kolfje condenseert, mede wordt afgevoerd. Er kan nog op gewezen worden, dat een dergelijke toestel kan worden gebruikt om de samenstelling van den ontwijkenden damp te bepalen en dus om in een bepaald geval de bovenste kromme lijn experimenteel vast te stellen.

De figuur 2 kan ons leeren, welke verandering het vloeibare mengsel in de kookkolf ten gevolge van den afvoer van den damp allengs zal ondergaan. Het mengsel x_1 levert n.l. een damp x_2 : door dit verlies moet haar eigen samenstelling in tegengestelden zin, dus naar rechts,

worden gewijzigd. Daardoor rijst het kookpunt — de ondervinding bevestigt dit — en de samenstelling van den nu ontstaanden damp verandert in dezelfde richting als de vloeistof. Hoever zal dit doorgaan? Blijkbaar tot aan de uiterste grens ($x = 1$), d. w. z. de vloeistofdruppel, die op het einde der distillatie in de kolf aanwezig is, bestaat uit de zuivere stof van het hoogste kookpunt.

Men kan het proces aldus mathematisch formuleeren: de differentiaalvergelijking voor de vloeistof luidt:

$$-x_2 \, dm = -d(mx_1),$$

indien m het geheele aantal moleculen der vloeistof voorstelt, of geïntegreerd:

$$1 \frac{m}{m_0} = \int_0 \frac{dx_1}{x_2 - x_1}.$$

Substitueeren wij hierin als voorbeeld de boven medegedeelde betrekking tusschen x_2 en x_1 in het geval, dat de dampdrukking een lineaire functie van x_1 is, n.l.

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{p_b}{p_a} \frac{x_1}{1 - x_1}$$

zoo wordt de uitkomst:

$$\frac{m}{m_0} \frac{p_a - p_b}{p_b} = \frac{1 - x_1}{1 - x_{10}} \left(\frac{x_{10}}{x_1} \right)^{\frac{p_a}{p_b}}$$

en dus voor $m = 0$, d. w. z. het laatste oogenblik der distillatie, moet, daar in onze teekening $T_b > T_a$ en dus $p_a > p_b$, $x_1 = 1$ worden, dus werkelijk de samenstelling der tweede stof bereikt zijn.

Zooals wij straks zullen zien heeft het terugvloeien van gecondenseerden damp in de kolf bij een distillatie ten gevolge, dat de vloeistof veel sneller tot de hooger kokende stof nadert. Ook indien de damp, die afgevoerd wordt, volstrekt niet uit de zuivere laagkokende stof bestaat, zal toch de terugblijvende stof lang voor het einde der distillatie merkbaar zuiver kunnen zijn. Bij niet te sterke oplossingen van alcohol leert de ondervinding, dat het afdistilleeren van de halve hoeveelheid of hoogstens drie vierde gedeelte met een eenvoudig ingerichte distillatiebuis voldoende is om allen alcohol uit het mengsel te verwijderen. Het is i. h. a. veel gemakkelijker de minder vluchtige stof van de meer vluchtige te zuiveren dan omgekeerd. Om de laatste uit een mengsel in merkbare hoeveelheid zuiver af te distilleeren wordt een zeer werkzame fractionneerbuis vereischt. (Bij alcohol en water is die vluchtigste stof niet alcohol zelf, maar het minimum-mengsel, dat $95\frac{1}{2}\%$ bevat).

Bij het beschouwen van de werking der distillatiebuis, den opzet, zullen wij ons eerst afvragen, wat de toestand in de buis zal zijn, indien de verwarming zoo wordt geregeld, dat er nog niets overdistilleert. Volgen wij eerst een hoeveelheid damp op zijn weg door de buis naar boven: de buis zij een rechte buis van overal gelijke doorsnede. De damp beweegt zich langs de as van de buis naar boven, de door afkoeling tegen den wand condenseerende vloeistof stroomt naar beneden. De damp wordt dus in de buitenste lagen afgekoeld en gedeeltelijk gecondenseerd. De vloeistof, die er telkens uit ontstaat, moet bestaan uit het mengsel, dat met den damp in evenwicht is. Raadplegen wij de figuur 2, zoo zien wij, dat door dit verlies de damp in gehalte allengs tot de lager kokende stof zal naderen, terwijl de temperatuur van den damp geregeld afneemt. Boven aan de condenseerende dampkolom bevindt zich spoorsgewijze de stof $x = 0$. Men zal opmerken, dat er een nauwe analogie bestaat tusschen de toestandsverandering, die de damp doorloopt, en de straks besproken verandering van een vloeistof bij het afdistilleeren. De eerste kan dan ook op dezelfde wijze mathematisch worden geformuleerd, waarbij wij echter niet zullen stilstaan.

In werkelijkheid zal het proces allicht nog iets anders verlopen: immers stilzwijgend werd aangenomen, dat de buitenste laag van den damp, waaruit zich een vloeistof afzet, zich onmiddelijk met de meer binnenin liggende lagen tot een homogeen mengsel vermengen zal. Dit zal wel niet altijd het geval zijn. De afkoeling kan zoo snel zijn, dat de buitenste laag een aanmerkelijke condensatie ondervindt, ja misschien soms geheel vloeibaar wordt zonder veel uitwisseling van bestanddeelen met de centrale gedeelten van den dampstroom. In dat geval is dus de overblijvende stroom in het geheel niet of althans veel minder van samenstelling en temperatuur veranderd dan wanneer alles voortdurend in thermodynamisch evenwicht blijft. Bovendien heeft men dan op elk niveau niet één maar een reeks van verschillende dampmengsels. Hoe dit zij, een groote fout zal men zeker niet maken als men den damp nog als één mengsel van gemiddeld gehalte en gemiddelde temperatuur opvat, dat bij die temperatuur verzadigd is en waarvan de toestand dus nog door een punt der verzadigingslijn wordt voorgesteld. De gegeven beschouwing doet nu zien, dat bij een gebrekkige aanraking tusschen afvloeienden vloeistofstroom en opstijgende dampkolom de verandering van de samenstelling van den damp op de lagere niveaus betrekkelijk langzaam zal plaats vinden, zoodat de overgang tot de zuivere stof ($x = 0$)

betrekkelijk snel boven in de buis geschiedt en deze laatste stof in merkbaar zuiveren toestand dus ook slechts over een zeer kleinen afstand aan den top van de condenseerende dampkolom zal gevonden kunnen worden.

Wij willen hier reeds nu de opmerking aan vastknoopen, dat deze toestand voor het verkrijgen van het vluchtige bestanddeel bij de distillatie ongunstig is: gaan wij n.l. iets sterker verwarmen, zoodat de dampkolom zich tot aan de afvoerbuis uitstrekt en de bovenste lagen worden afgevoerd, dan zal dank zij den geschetsten toestand boven in de buis met de vluchtigste stof ook een aanmerkelijke hoeveelheid der tweede overkomen. Een eventueele verbetering zal dus ten doel moeten hebben de opeenvolgende toestanden in den damp onder in de distillatiebuis samen te dringen en boven in uiteen te spreiden: dan zal er mogelijkheid bestaan, dat wat overkomt onmerkbaar weinig van stof *b* bevat. Hoe dit geschieden moet zal dadelijk blijken. Terloops zij opgemerkt, dat bij een bepaalde distillatiebuis de toestanden des te sneller langs de buis zullen veranderen en dus de scheiding gemakkelijker zal zijn, naarmate de *T_x* kromme steiler is en de kookpunten verder uiteen liggen.

Keeren wij nu terug tot onze distillatiebuis en vragen, hoe het zal zijn met den vloeistofstroom. Op het eerste gezicht schijnt deze vraag in het algemeen niet te beantwoorden: alles zal afhangen van de mate van afkoeling en van de mengsels, die er op de verschillende niveaus bijkomen. Het is waar, dat wij over de temperatuur werkelijk in het algemeen geen uitspraak zal kunnen doen: wat de samenstelling betreft is dit echter anders. Daaromtrent geldt de verrassend eenvoudige regel, dat op elk niveau van de buis de samenstelling en de intensiteit van den vloeistofstroom even groot moeten zijn als dezelfde grootheden in den dampstroom. Dit volgt onmiddellijk daaruit, dat de toestand, daar geen damp wordt afgevoerd, zoowel in de buis zelve als in de kookkolf na eenigen tijd volkomen stationnair moet worden, d. w. z. op ieder bepaald punt blijven de samenstelling van het zich daar bevindende of daar langs bewegende mengsel en evenzoo zijn hoeveelheid en gehalte en beweging geheel hetzelfde. Beschouwen wij nu een bepaald niveau, dan zien wij, dat alles zoowel daar boven als daar beneden geheel onveranderd blijft; wat er dus als vloeistof bijkomt moet er als damp uit worden verwijderd en omgekeerd, m. a. w. de beide stroomingen zijn op elk niveau geheel aan elkander gelijk. Het is dus met den vloeistofstroom zoo gesteld, dat wat er door condensatie op elk niveau bijkomt juist voldoende

is om het gehalte op elk niveau gelijk te doen blijven aan den voorbijgaanden damp. De druppels, die in de kolf terugvallen hebben dus bijvoorbeeld ook hetzelfde gehalte x_2 als de damp, die uit de vloeistof opstijgt.

Wij kunnen weer met voldoende nauwkeurigheid aannemen, dat de vloeistof in den stroom homogeen gemengd is. Maar onjuist zou het zijn te onderstellen, dat die vloeibare mengsels op hun kookpunt zijn. Daartoe worden ze te sterk afgekoeld. Wij kunnen dus ook niet meer aannemen, dat ze door punten op de kookpuntskromme kunnen worden weergegeven. Indien wij in een bijzonder geval wisten, hoe hoog de temperatuur op ieder punt was, zouden wij in figuur de bedoelde vloeistoftoestanden door een kromme lijn kunnen voorstellen, beneden de kookpuntskromme gelegen, uitgaande van $x = 0$ ($T = T_A$) en tot aan $x = x_2$, de samenstelling der terugvallende druppels, reikende.

Er bestaat dus op geen enkel niveau thermodynamisch evenwicht tusschen de vloeistof en den damp, noch wat betreft de temperatuur noch wat het gehalte aangaat. Indien wij de distillatiebuis nu zoo wijzigcn, dat op een bepaalde hoogte de vloeistof en de damp innig met elkaar in aanraking komen, wat zal daarvan het gevolg zijn? Blijkbaar zal de vloeistof daardoor worden verwarmd, de damp gedeeltelijk gecondenseerd en zullen de samenstellingen worden veranderd: en wat die laatste betreft noodzakelijk in dien zin, dat de damp vluchtiger en de vloeistof minder vluchtig wordt. In den evenwichtstoestand liggen n.l. de samenstellingen op dezelfde horizontale lijn, vóór de inwerking, zooals wij zagen, verticaal boven elkander. De damp bevat dus te weinig, de vloeistof te veel van de vluchtigste stof; de damp wordt dus vluchtiger en de vloeistof minder vluchtig. De evenwichtstoestand kan niet bereikt worden; daartoe is tijd van van inwerking te kort, de stroomcn passeeren elkaar te snel. Maar de verandering in den damp ligt in de goede richting: immers de damp nadert nu sneller dan voorheen het vluchtige bestanddeel en de overgangen kunnen zich boven in de buis over grootere afstanden uitspreiden, zoodat de toestand voor de scheiding bij distillatie gunstiger wordt.

Men zou nog een oogenblik kunnen meenen, dat nu aan de wet, dat vloeistofstroom en dampstroom op elk niveau dezelfde samenstelling hebben, niet meer kan worden voldaan, terwijl deze wet toch gelden moet. Men bedenke evenwel, dat doordat de damp vluchtiger geworden is de vloeistoffen, die van boven komen, ook in

dezelfde richting veranderd zullen zijn en dus de vloeistof niettegenstaande ze door verlies van stof a minder vluchtig wordt door den toevoer van vluchtige vloeistof van boven toch — zooals het geval is — hetzelfde gehalte kan blijven vertoonen als de damp. Dit gehalte ligt dus op ieder niveau voor vloeistofstroom en dampstroom beiden meer naar de zijde van stof a, behalve onder aan de buis, waar de samenstelling in elk geval x_2 blijft.

Wij voegen hier nog aan toe, dat de methode om de vloeistof langs een omweg naar een lager punt van den opzet of zelfs naar de kolf terug te voeren moet worden afgekeurd, daar haar samenstelling, zooals wij gezien hebben, van dien aard is, dat ze gunstig op de opstijgende dampen kan inwerken.

In de praktijk bereikt men de innige vermenging van vloeistof en damp op allerlei wijzen. Vooreerst wordt de buis van vernauwingen voorzien (WURTZ), waarin de vloeistofstroom telkens iets wordt verlangzaamd en dus verdiept, terwijl de dampstroom er, ook door de grootere nabijheid, nu beter mee in aanraking komt. Een nauwe buis van gelijkmatige doorsnede voldoet minder goed, daar ze den vloeistofstroom minder vertraagt en zich ook licht met vloeistofkolommetjes vult. Geeft men aan de vernauwingen een peervormige gedaante (S. YOUNG)¹⁾ zoo ontstaat het voordeel, dat aan de onderranden zich vloeistofdruppels verzamelen, die dan in de as van de buis naar beneden vallen. Dit is dus een eenvoudig middel en er zijn er nog vele andere om den vloeistofstroom gedeeltelijk naar de as van de buis te verleggen waardoor de aanraking van damp en vloeistof nog inniger wordt en bovendien de vloeistof minder wordt afgekoeld. De afvoer van warmte is bij de werking van den opzet een essentiele factor n.l. voor de gedeeltelijke condensatie van den damp en de zuivering, die daarmee gepaard gaat, maar het afkoelen van de vloeistof levert op zich zelf geen voordeel op. Integendeel, want hoe koeler de vloeistof des te geringer haar dampdrukking en dus ook de beoogde vermenging van haar damp met den voorbijkomenden damp, waarmee ze moet reageeren.

Vele distillatie-opzetten zijn zoodanig ingericht, dat de vloeistof zich op bepaalde punten in plasjes verzamelt, waar de damp door heen borrelt. Deze noemt men dephlegmatoren. De zaak wordt nu nog iets meer ingewikkeld. De plasjes worden voortdurend van boven

¹⁾ SYDNEY YOUNG, Fractional distillation; MACMILLAN & Co., 1903.

Aan dit werk zijn verschillende in dit stuk voorkomende bijzonderheden ontleend. Zie ook: J. P. KUENEN, Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, BARTH, Leipzig, 1906.

aangevuld en van onderen gedraineerd en blijven daarbij, indien de buis goed geconstrueerd is en de distillatie behoorlijk geregeld, gemiddeld in hoeveelheid en gehalte onveranderd. Deze plasjes mogen worden beschouwd als in rust te zijn en doen dus aan den vloeistofstroom niet mede. De inwerking van damp en vloeistof is nu zeker op die plaatsen verreweg het meest intensief; de vloeistoffen zullen daar tot dicht bij haar kookpunt verwarmd worden en in gehalte naderen tot het bedrag, waarbij met de dampbellen evenwicht is. Wij kunnen voor de eenvoudigheid wel zeggen, dat vergeleken daarmede de inwerking in de ruimten tusschen de opeenvolgende vloeistofplasjes niet in aanmerking komt. In die ruimten hebben, volgens ons algemeen principe, de beide elkaar voorbijgaande stroomingen dezelfde intensiteit en hetzelfde gehalte. Wij krijgen dus ongeveer deze voorstelling: de damp komt uit de kokende vloeistof met een gehalte x_2 : dit is ook het gehalte van de neerkomende druppels. De vloeistof in het onderste plasje heeft dus ook het gehalte x_2 . De damp strijkt daardoorheen en wat er uitkomt heeft een gehalte, dat met de vloeistof x_2 in evenwicht is, dus x_3 in fig. 2: evenzoo de vloeistof, die van boven in het plasje vloeit. Dus ook weder de vloeistof in het tweede plasje enz. enz. De gehalten loopden dus trapsgewijze naar de stof a ($x=0$) toe. Op iedere pleisterplaats heeft een sprongsgewijze verandering der samenstelling plaats, terwijl in een buis zonder opeenhooping van vloeistof een geleidelijke overgang geschiedt. Het spreekt wel van zelf, dat in werkelijkheid de tegenstelling niet zoo scherp is als ze hier wordt gesteld, maar in hoofdzaak is ze zonder twijfel juist.

Hierbij nog de opmerking, dat hetzelfde wat in een deplegmator in de vloeistofplasjes geschiedt, in de technische rectificertoestellen op de distillatiebodems plaats vindt.

Een ander middel om de fasen in het bovineinde der distillatie-toestellen uiteen te spreiden bestaat hierin, dat men dit bovenste gedeelte over groteren of kleineren afstand op een standvastige temperatuur houdt en wel eene, die zoo weinig mogelijk ligt beneden het kookpunt van de vluchtige stof, die men wenscht af te distilleeren. Bij het strijken door een buis van constante temperatuur zal de damp, zoo de buis lang genoeg is, die samenstelling verkrijgen, waarbij hij op die temperatuur juist verzadigd is (zie blz. 350). Gewoonlijk heeft men zulk een buis van constante temperatuur aan het bovineinde van een effectieven opzet aangebracht. Boven aan den

opzet is dan een spiraalvormige buis bevestigd, die zich binnen een bad van standvastige temperatuur bevindt. De toestel wordt dus zeer ingewikkeld en zal alleen worden toegepast, waar andere middelen niet baten.

Een zeer eenvoudige opzet, welke op hetzelfde beginsel berust, is in 1910 beschreven door HAHN¹⁾. De constante temperatuur wordt daarin verkregen door een buis, waarin een vloeistof, wier kookpunt door drukverandering op de vereischte hoogte gebracht wordt. Van een nadere beschrijving zien wij af. De schrijver van dit artikel heeft den toestel met vrucht toegepast, al is het hem niet gelukt dezelfde schitterende resultaten er mede te bereiken als de Heer HAHN in zijn verhandeling mededeelt.

Het spreekt vanzelf, dat de toestand in den distilleeropzet nu nog anders wordt, indien damp wordt afgevoerd en dus eigenlijke distillatie wordt toegelaten, en wel ongunstiger. Immers de terugstroomende vloeistoffen bevatten nu minder van het vluchtige bestanddeel en dit moet op den opstijgenden damp, waarin de vloeistof juist dat bestanddeel moet versterken, een nadeeligen invloed uitoefenen. Hoe meer damp in bepaalden tijd wordt afgevoerd des te grooter zullen de bedoelde afwijkingen zijn en het nadeelige gevolg van de distillatie zal dus blijkbaar met de snelheid der distillatie toenemen; hierin ligt een van de oorzaken, waarom bij langzame distillatie de scheiding der bestanddeelen gunstiger verloopt. Indien men de werking van verschillende opzetten gaat vergelijken, is het volstrekt noodig de snelheid der distillatie, die men beoordeelt naar het aantal in een bepaalden tijd overkomende druppels, volkomen dezelfde te maken.

In het bovenstaande is met zekere uitvoerigheid uiteengezet, hoe men zich de werking van een distillatie-opzet theoretisch kan denken en de in de praktijk opgedane ervaringen verklaren. Hoe men nu verder de distillatie moet inrichten om met behulp van een opzet, die in één distillatie een gedeeltelijke scheiding der bestanddeelen teweeg brengt, een meer volledige scheiding van het geheele mengsel te bewerkstelligen (de eigenlijke fractionnatie), zullen wij hier niet bespreken. Zoowel hiervoor als voor de beschouwing der vraag, door welke overwegingen men zich bij de keuze van een toestel en een methode kan laten leiden, verwijzen wij naar het smakelijke, boven reeds aangehaalde werkje van SYDNEY YOUNG.

¹⁾ A. HAHN, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 419 (1910).

Over de distillatie van vloeistoffen, die twee vloeistoffen vormen, kunnen wij kort zijn. Het eenvoudigste zijn de verhoudingen, indien de stoffen niet merkbaar in elkaar oplossen, zooals chloorbenzol en water. De dampdrukking is dan, zooals wij in den aanvang zagen, gelijk aan de som der individueele verzadigde dampdrukkingen bij die temperatuur. Zijn deze laatste bekend, zoo laat zich dus het kookpunt van het mengsel gereedelijk berekenen. Maar ook de samenstelling van den damp, die van de mengverhouding in de vloeistof onafhankelijk is, kan door berekening worden gevonden. Indien bijvoorbeeld bij 91° de dampdrukkingen van de twee genoemde stoffen 21.6 en 54.6 cM. bedragen, zoo ligt het kookpunt blijkbaar even beneden 91° en de gewichtsverhouding wordt als 21.6×112.5 tot 54.6×18 (112.5 en 18 zijn de moleculairgewichten), dus als 2.47 : 1, dus zeer in het voordeel van chloorbenzol, niettegenstaande het hoogere kookpunt van chloorbenzol (132°). Men ziet hierin het voordeel van de distillatie met water, dat gelegen is in het lage moleculairgewicht van water.

Beschouwt men de bestanddeelen bij het koken nog eens afzonderlijk, zoo kan het bevreemding verwekken, dat beide stoffen bij een lagere temperatuur koken dan wanneer ze alleen aanwezig zijn. Men kan zich dit nog zoo verklaren: elk der stoffen kookt onder haar eigen partieele drukking dus is een partieel vacuum en derhalve ook bij een lagere temperatuur. Denkt men zich voor een oogenblik een bel van waterdamp van 76 cM. in de vloeistof, dan moet hierin het chloorbenzol gaan verdampen en omgekeerd moet het water gedeeltelijk neerslaan, daar anders de drukking grooter dan 76 cM. zou worden. Er is evenwicht, wanneer de boven berekende verhouding bereikt is.

Bij geringe mengbaarheid (aniline en water) heeft men iets dergelijks: alleen kan men nu het kookpunt niet door berekening vinden en evenmin de samenstelling van den damp. Immers de dampdrukking is nu niet meer gelijk aan de som van de verzadigde drukkingen der bestanddeelen. Het kookpunt ligt hoger dan de berekening zou leeren. De partieele drukkingen in het mengsel kent men dan evenmin van te voren: integendeel, zooals wij zagen, wij kunnen die eerst vinden met behulp van de experimenteel te bepalen samenstelling van den damp. Wat wel doorgaat is, dat de damp bij iedere temperatuur een samenstelling heeft, die onafhankelijk is van de mengverhouding der stoffen, zoolang slechts twee vloeistoffen aanwezig zijn. Bovendien, waar het kookpunt (zooals bij aniline en water) lager ligt dan de afzonderlijke kookpunten (in dit geval ongeveer bij $99^{\circ}.5$) ligt de samenstelling van den damp tusschen die der vloeistoffen in. De T_x

figuur ziet er dan uit, zooals in fig. 5 is aangegeven. Ligt het kookpunt tusschen de beide kookpunten in, dan heeft men de verhoudingen van fig. 6. Het geval van niet-mengbaarheid (zie boven) is te beschouwen als een grensgeval van figuur 5.

Wat gebeurt er nu in de distillatiebuis in het geval van figuur 5, indien de samenstelling van het mengsel gelegen is tusschen x_0 en x_1 , d. w. z. indien het mengsel in twee vloeistofflagen van de samenstellingen x_0 en x_1 gesplitst is? Wanneer aan den opstijgenden damp

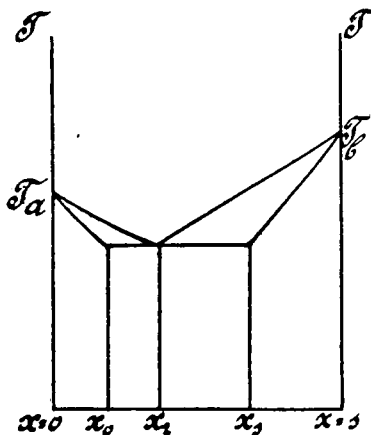


Fig. 5.

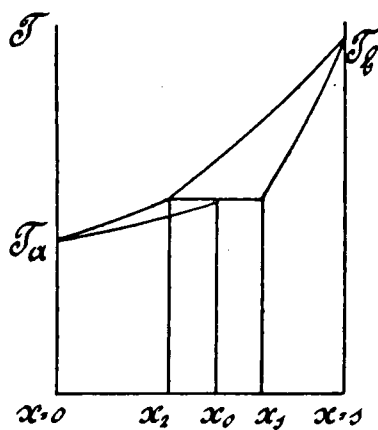


Fig. 6.

x_2 warmte wordt onttrokken, moet deze geheel tot condensatie dienen; immers de damp kan niet afkoelen zonder te condenseeren. Hij blijft dus zelf op dezelfde temperatuur en verzadigd en behoudt dus ook zijn samenstelling en wat overdistilleert kan ook geen andere samenstelling hebben: van scheiding in den damp kan dan ook geen sprake zijn. Bij het condenseeren splitst de damp zich in de beide lagen x_0 en x_1 . Ligt de samenstelling van het vloeistofmengsel in de kookkolf oorspronkelijk juist bij x_2 , dan blijft alles tot aan het einde der distillatie onveranderd. Is dit niet het geval en ligt bijvoorbeeld het mengsel tusschen x_2 en x_1 , zoo zal aanvankelijk het kookpunt onveranderd blijven, maar de vloeistof nadert, door den afvoer van den damp x_2 , allengs tot de samenstelling x_1 . Is x_1 bereikt dan is de vloeistoflaag x_0 verdwenen en nu zal de vloeistof, evenals in fig. 2, naar $x = 1$ toelopen. De temperatuur stijgt. De damp zal nu ook in de buis weder aan scheiding onderhevig zijn, maar zal nimmer x_2 kunnen overschrijden. Boven het punt, waar x_2 bereikt wordt, vormen zich in de distillatiebuis dan nog de twee lagen en ziet de vloeistof troebel.

Mengsels, voor welke figuur 6 geldt, gedragen zich bij de distillatie blijkbaar anders. De damp zal daar, evenals bij mengbare vloeistoffen, bij het opstijgen van de hooger kokende stof worden bevrijd en de vloeistof zal eveneens kunnen worden gezuiverd, zoodat dit geval met fig. 2 groote overeenkomst vertoont.

Men kan, zooals bekend is, de distillatie van vloeistoffen met water ook zoo inrichten, dat men stoom van 100° of van hooger temperatuur in de vloeistof leidt. De stoom zal de vloeistof dan tot het kookpunt verwarmen en doen koken. De soortelijke warmte van stoom is zoo gering, dat hij tot het kookpunt der vloeistof zal worden afgekoeld en dan gedeeltelijk condenseeren, zoodat men ten slotte hetzelfde geval heeft als boven werd besproken. De verdampingswarmte van den stoom levert de warmte, die noodig is voor het koken. (Het is opmerkelijk, dat, zoowel wanneer de toegevoerde damp warmer is dan het kookpunt van de vloeistof als wanneer hij kouder is, toch automatisch het kookpunt zal worden bereikt. Over het tweede geval werd op Blz. 006 uitvoerig gesproken). Men kan wat er gebeurt ook zoo uitdrukken: de stoom komt in een vloeistof, waarmede hij niet in evenwicht is: deze laatste doet dus als condensator dienst, terwijl de stoom voor den damp van de vloeistof een vacuum voorstelt, waarin ze zal verdampen, totdat naar beide zijden evenwicht bereikt is. Het eindpunt is volkomen hetzelfde als bij de koking van een mengsel van vloeistof en water. De temperatuur kan natuurlijk ook niet lager worden dan het kookpunt van het binaire mengsel.

Eindelijk kan men de stoomdistillatie nog vergelijken met de distillatie met verhitte lucht of een ander permanent gas. Hierbij moet langs anderen weg, bijvoorbeeld met stoombuizen of met een vuurhaard, warmte worden toegevoerd, daar de soortelijke warmte van het gas te gering is om de koking te onderhouden. Overigens zal een gasbel voor de vloeistof weder als vacuum dienst doen: er is nu echter geen benedenste grens voor de temperatuur van de vloeistof en het zal geheel van de hoeveelheid toegevoerd gas en van de snelheid van verwarming afhangen, hoe laag de temperatuur is. Deze kan zeer goed verre beneden het normale kookpunt liggen! Om de lucht goed met den damp te verzadigen zal het zaak zijn de eerste in een zoo groot mogelijk aantal kleine bellen te verdeelen. Een verschil met stoom bestaat nog hierin, dat de waterdamp niet kan overkomen zonder de er bij behorende hoeveelheid stof mede

te voeren, terwijl hier in de distillatiebuis zeer goed alle damp weder zou kunnen worden gecondenseerd, ofschoon men dit natuurlijk gemakkelijk zal kunnen verhinderen.

Uit de omstandigheid, dat een vloeistof bij het inleiden van gas lager kookt dan enkel onder toevoer van warmte, vloeit voort, dat men voorzichtigheid moet betrachten bij het inleiden van lucht ter bevordering van regelmatig koken, indien het daar om de kennis van het kookpunt te doen is. Hoe meer lucht doorstroomt, des te lager de temperatuur. Men kan dit gemakkelijk door de proef bevestigen en ook, dat het verschijnsel niet aan een eenvoudige afkoeling door de lucht kan worden toegeschreven: immers het blijft bestaan, indien men de lucht vooraf op de temperatuur van de vloeistof brengt.

Indien men den stoom of het gas in een vloeistofmengsel leidt, zullen de opstijgende dampen aan scheiding onderhevig zijn. In ieder bijzonder geval zal men met behulp van de algemeen geldende regelen het beloop van het proces ook dan kunnen verklaren en tot op zekere hoogte voorspellen. Voor deze en een menigte andere vragen, die met de distillatie van mengsels samenhangen, moet naar uitvoerige werken worden verwezen.

Leiden, Februari 1911.

Boekaankondiging.

Jahrbuch der organischen Chemie. Bearbeitet von Dr. JULIUS SCHMIDT, a.o. Professor an der K. Techn. Hochschule Stuttgart, IV. Jahrgang: Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1910. Stuttgart, FERDINAND ENKE, 1911, 512 p.p., M. 16.20.

De vierde jaargang van dit Jahrbuch is verschenen — op tijd. Dit laatste is zeker geen geringe verdienste van dit werk. Het in 1910 geproduceerde wordt den lezer zoo nog frisch opgedischt. Daar wij hier met een ouden bekende (voor velen zeker wel een goeden bekende) te doen hebben, mag het overtollig heeten een uitvoerige inhoudsopgave te geven. Ik wil dan ook volstaan met de aandacht op dit werk te vestigen, ook van hen, die de organisch-chemische literatuur niet geregeld bijhouden; het geeft hun in leesbaren vorm een overzicht van belangrijke publicaties uit het vorige jaar.

P. J. M.

Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen von Dr. H. LEX, o.a. Professor an der Universität Leipzig. Leipzig, S. HIRZEL, 1911, 246 p.p., M. 7.—, geb. M. 8.—.

Gaarne maak ik van deze „aankondiging” een „aanbeveling”. De samenhang, die er bestaat tusschen kleur en chemische constitutie bij organische

verbindingen wordt tegenwoordig door talrijke chemici bestudeerd; maar ook zij, die geen speciaal onderzoek van dit gedeelte der scheikunde maken, komen bij hun werk allicht meermalen kleurverschijnselen tegen, die het hun wenschelijk maken, zich op dit gebied te kunnen oriënteren. Daarvoor schijnt mij het werk van LEY (geen onbekende op dit gebied!) ten zeerste geschikt. Het geeft niet alleen een duidelijk overzicht van de bestaande theoriën, maar bespreekt deze ook kritisch. Na een inleiding worden achtereenvolgens behandeld: Absorptionsspektren, Chromophortheorie, Absorptionserscheinungen, Fluoreszenz, Salzbildungen, Umlagerungen, Polymerie, Komplexsalze.

In een tweede deel (pag. 207—241) behandelt de schrijver spektroskopen en spektrographen, en lichtbronnen. Talrijke literatuuropgaven maken het naslaan der oorspronkelijke stukken gemakkelijk. Een uitvoerig register besluit het werk. Jammer, dat daarin slechts onvolledig de gebruikte nomenklatuur voorkomt.

P. J. M.

* *

GEHEs Codex der Bezeichnungen von Arzneimitteln, kosmetischen Präparaten und wichtigen technischen Produkten mit kurzen Bemerkungen über Zusammensetzung, Anwendung und Dosierung. November 1910, GEHE & Co. A. G., Dresden-N., 392 p.p.

Een handig boek, dat over vele handelspraeparaten de gewenschte often minste eenige inlichting geeft en dat naast BLÜCHER's „Auskünftbuch für die chemische Industrie" goede diensten kan bewijzen.

W. P. J.

* *

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie in zwei Bänden von Dr. F. P. TREADWELL, Professor der analytischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum Zürich. II. Band: Quantitative Analyse. Mit 125 Abbildungen im Text, 1 lithographischen Tafel und 3 Tabellen im Anhang. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig und Wien, FRANZ DEUTICKE, 1911, 704 p.p., M. 13.—.

Met een „aankondiging" van dezen nieuwen druk van dit algemeen bekende boek kan hier worden volstaan; een „aanbeveling" is onnoodig voor een werk, dat in 9 jaren 5 drukken beleefde. Begrijpelijkerwijze is weer een aantal nieuwe methoden toegevoegd: vooral op titrimetrisch en gasanalytisch gebied. Ingrijpende veranderingen vonden niet plaats.

W. P. J.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

W. F. MEYBOOM, Ingegnere chimico della Societa Anglo Romano per l'Illuminazione di Roma col gas, Via Ostrense 86, Roma.

B. C. P. JANSSEN, van Breestraat 81, Amsterdam.

Dr. B. J. KARSTEN, Leerares in de Natuurwetenschappen, Vossiusstraat 13, Amsterdam.

E. SCHWARZ, T., Weteringschans 146, Amsterdam.

Dr. H. W. SALOMONSON, Claveloord, Baarn (tot nader bericht).

Dr. W. E. RINGER, Stadhouderslaan 68, Utrecht.

J. D. MENKE, Nieuwe weg 5, Groningen.

Candidaat-Lid:

Dr. I. J. RINKES, assistent aan de Rijksveeartsenijschool te Utrecht,
voorgesteld door Dr. B. SJOLLEMA, Utrecht en Dr. W. P. JORISSEN, Leiden.

J. RUTTEN, T., *Secretaris*,
1 Trekvljetplein, 's-Gravenhage.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Aan de Technische Hoogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap op proefschrift, getiteld „Somatische kern- en celdeeling en microsporogeenese bij het suikerriet”, de Heer W. J. FRANCK, scheikundig-ingenieur.

No. 2 van 1911 van de „Aanteekeningen” der N. V. voorheen J. C. TH. MARIUS, Utrecht, bevat een lijst van een 400-tal lantaarnplaatjes naar portretten van bekende personen op het gebied der natuurwetenschappen (voornamelijk chemici) uit de collectie van Prof. ERNST COHEN. De portretten van een 20-tal Nederlanders zijn er bij vertegenwoordigd.

Prof. W. NERNST zal Maandag 8 Mei, 's avonds te 8 uur, op verzoek van de Vereeniging Secties voor Wetenschappelijke Arbeid, te Amsterdam, een lezing houden over „die Chemie der hohen Temperaturen”.

In de vergadering van 27 April van het Natuurkundig Gezelschap te Leiden hield Prof. van ITALIE een interessante voordracht over eenige ervaringen op toxicologisch-chemisch gebied. Spr. besprak in zijn inleiding een aantal bekende vergiftigingsgevallen uit de geschiedenis en eenige tijdperken, bekend door het groot aantal vergiftigingen, waarbij o.a. op de volgende boeken werd gewezen: CABANES et NASS, Poisons et sortilèges; A. DUMAS, La marquise de Brinvilliers; FUNCK-BRENTANO, Le drame des poisons. Fransche statistieken, vanaf 1835, werden besproken, ook Pruisische gegevens werden aangehaald. Van de methoden tot het opsporen van vergiften werd in de eerste plaats uitvoerig behandeld de methode van MARSH voor arsenaantooning en de wijzigingen, die zij in den loop der jaren onderging. De aandacht werd vooral gevestigd op de onderzoekingen van BERNTROP, van LOCKEMANN en PAUCKE en van BLOEMENDAL (dissertatie, Leiden, 1908). Ook de destructie van organische stof werd hierbij besproken. Verder werd vooral stilgestaan bij de opsporing van cyaanwaterstof, het herkennen van bloedvlekken en de onderscheiding van verschillende bloedsoorten. Door proeven en projecties werd een en ander toegelicht.

Voor studenten aan een Nederlandsche Universiteit is door de Faculteit van Wis- en Natuurkunde der Leidsche Hoogeschool de volgende prijsvraag opgegeven:

De Faculteit verlangt eene theoretische beschouwing over de beteekenis van het warmtetheorema van NERNST¹⁾, en over de gevolgtrekkingen, waartoe het aanleiding geeft, alsmede eene vergelijking van de gevolgtrekkingen met de bekende experimenteele gegevens. Bij de beantwoording zal moeten worden nagegaan, in hoeverre het theorema uit meer algemeene beginselen kan worden afgeleid, en in welk verband het staat met verschillende opvattingen, waartoe men in den laatsten tijd op het gebied der warmtetheorie gekomen is.

¹⁾ W. NERNST, Ueber die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen: Nachrichten der Ges. der Wiss. zu Göttingen, 1906, Heft 1; Ueber die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei condensierten Systemen: Sitzungsber. der Akad. der Wiss. zu Berlin, 1906, p. 933; Ueber neue Probleme der Wärmetheorie: ibidem, 1911, p. 65. M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, 3. Aufl. p. 266.

Het bestuur der vereeniging „Gooische Hogere Burgerschool met 5-jarigen cursus“, te Bussum, heeft tot leeraar benoemd in de scheikunde de Heer C. E. WITSENBURG, chem. docts., leeraar bij het middelbaar onderwijs te Amsterdam.

Betreffende de toepassing van het tarief van invoerrechten zijn o.a. de volgende beslissingen genomen:

Gasoline, een distillatieproduct van ruwe petroleum met laag kookpunt, is bij invoer belast als „Olie n.a.b.“ met een recht van f 0.55 per 100 kilogram.

Kamferolie (oleum camphoratum) een oplossing van 10 pct. kamfer in olijfolie, is bij invoer in eene verpakking, waarin zij rechtstreeks aan particulieren wordt afgeleverd, belast als „kramerij“ met een recht van 5 pct. der waarde en bij invoer in andere verpakking als „olie n.a.b.“ met een recht van f 0.55 per 100 kilogram.

Gekristalliseerd appelzuur kan vrij ten invoer worden toegelaten. Plesiol, zijnde ichtylol of ichtylol-sulfozure ammoniak, een desinfectiemiddel, kan in groote verpakking vrij ten invoer worden toegelaten en is in kleine verpakking belast als „kramerij“ met een recht van 5 pct. der waarde.

Bromaline (hexamethyleentetraminbroomaethylaat) al of niet in tabletten, behoort tot de uit of met alcohol bereide stoffen, belast met f 2.25 per kilogram.

Maatschappij voor Zwavelzuurbereiding, voorheen G. T. KETJEN & Co., Amsterdam. Volgens het verslag over 1910 bedroeg de exploitatiewinst f 158.283 (v.j. f 142.288). Het bedrijf der fabrieken te Amsterdam en te Uithoorn had een normaal verloop. De handel in buitenlandsch zwavelzuur nam belangrijk toe; de vraag naar zwavelzuur was grooter dan ooit te voren (vooral voor Zuid-Amerika en onze Koloniën).

Het dividend kan weder worden vastgesteld op 7%.

Te Amsterdam vond de jaarvergadering plaats van de Nederl. Ver. tegen water-, bodem- en luchtverontreiniging. Aan een verslag in de „N. R. Ct.“ wordt ontleend, dat door de vereeniging een advies is uitgebracht nopens de Hinderwet.

Daarin werd als de meening der Vereeniging uitgesproken:

1. Dat het nu heerschende stelsel van het opleggen van uitvoerige voorwaarden bij vergunningen tot waterloozing moet worden verlaten en vervangen door een ander, waarbij, met inachtneming van de belangen van de nijverheid, in het algemeen die voorwaarden zich bepalen tot het aangeven van de eischen waaraan het aflopende water moet voldoen, wordende het aan de betrokkenen overgelaten, om te zien naar de middelen waarmee de voorwaarden kunnen worden nagekomen.

2. dat het ten hoogste gewenscht is eene principieele uitspraak van de regeering uit te lokken, in hoeverre zij bereid zoude wezen, een door particulier initiatief te stichten „Centraal Bureau van advies voor waterreiniging“ te steunen, door tegemoetkoming in de kosten van oprichting en instandhouding daarvan.

Gewenschter ware het geweest, indien de reiniging van afvalwater in één wetsontwerp geregeld ware geworden.

De strafbepalingen in de tegenwoordige wet en in het wetsontwerp, dat de Kamers heeft bereikt, beantwoorden niet in alle opzichten aan de verlangens, die de vereeniging koestert. De strafbepalingen b.v. in het wetsontwerp op de reiniging van het afvalwater, dat in Frankrijk wordt voorbereid, komen overeen met de wenschen, die door de vereeniging in haar advies bovengenoemd zijn ontwikkeld.

Gewezen werd op het opgerichte Bureau van Advies.

Aan het eerste jaarverslag, uitgebracht door den secretaris, den Heer J. C. H. FISCHER, Apeldoorn, blijkt dat het ledental thans bedraagt 316, dat der begunstigers 45.

In samenwerking met de Vereeniging ter bevordering van rookvrij stoken

wordt een orgaan uitgegeven, waarvan het eerste nummer in September 1910 is verschenen.

De Leeuwarder Stroo-Cardonfabriek is voor f 165.000 verkocht aan den Heer J. E. SCHOLTEN te Groningen. Het gebouw zal worden ingericht tot melkpoederfabriek onder leiding van de firma SCHORTINGHUIS en Co. te Zaandam.

De St.Ct. bevat de statuten van o.a. de volgende naaml. vennootschappen:

a. Balata Compagnie „Guyana“, te Rotterdam. Doel: het winnen en exploiteeren van balata en andere boschproducten, van delfstoffen enz. in Suriname en elders, het planten en exploiteeren van balata-, rubber- of andere producten leverende boomen en planten, het verwerken, vervoeren en verkoopen der gewonnen producten, enz. enz. Kapitaal f 500.000.

b. Gasfabriek Baradeel te Tzummarum, gem. Baradeel. Kapitaal f 100.000.

Ontvangen boeken, brochures, enz.

Aanteekeningen-Marius II, No. 3 en 4 (April en Mei 1911).

Vereeniging tot bevordering van de opleiding tot instrumentmaker; 10de jaarverslag; Leiden, E. IJdo, 1911.

Jaarverslag van den directeur-scheikundige van het Botercontrôlestation Zuid-Holland over het jaar 1910.

Ingekomen verhandelingen.

J. E. ENKLAAR, De dissociatieconstanten van het oxaalzuur.

C. J. ENKLAAR, Het verband tusschen moleculaire refractie en structuur bij koolwaterstoffen met meerdere aethenoïde groepen.

Vraag en aanbod.

Ter overname gevraagd:

Een gebruikte doch in goeden staat verkeerende saccharimeter.

Brieven aan de Redactie te zenden.

Correspondentie.

Kan een onzer lezers inlichting verschaffen omtrent de hardheid van het Amstelwater in de nabijheid van Amsterdam?

Reuklooze petroleum. Antwoord aan S. te M. Een onzer lezers schrijft: Om petroleum zijn eigenaardigen onaangename geur te ontnemen, wordt aanbevolen de toevoeging van nitrobenzol. Dit, naar aanleiding van een geval van nitrobenzolvervalsing door toevoeging van 50% petroleum.

Een aardige en leerzame proef is de volgende: Meng nitrobenzol met 50% petroleum; de reuk dezer stof is niet meer te onderscheiden. Snuif eenigen tijd sterk aan zuivere nitrobenzol, dan zal de reukgevoeligheid voor deze stof afgestompt worden — ruik daarna weer aan het mengsel en de petroleum is aanstonds kenbaar.

Deze, mij eens medegedeelde, methode van onderkenning, is inderdaad zeer frappant.

Chamottesteen

voldoende aan de hoogste eischen van

Vuur- en Zuurvastheid

voor de Chemische en Electrochemische Industrie.

Kaolin. Glashafenthon. Kwarts.

Pfälzische Chamotte- und Thonwerke A. G., Grünstadt (Rheinpfalz).



Het nieuwe

Jena-glaswerk

heeft, in tegenstelling met de tot nu toe in gebruik gekomen glassoorten, een verhoogd weerstandsvermogen tegen snelle temperatuurswisselingen, terwijl het slechts weinig alkali afstaat aan waterige vloeistoffen.

In Nederland verkrijgbaar:

In AMSTERDAM bij J. B. DELIUS & Co.

- > Instrumenthandel v/h G. B. SALM, Keizersgracht 644.
- > DELFT > P. J. KIPP & ZONEN, J. W. GILTAY, opvolger, Voorstraat 73.
- > UTRECHT > N.V. Fabrik en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten, v/h. J. C. Th. MARIUS.

F. SCHMIDT, Stoomketelfabriek, Halle a. S., Duitschland.

Filiaal van Sangerhäuser Akt.-Masch. Fabrik und Eisengiess. vorm. Hornung & Rabe.

Homogene Loodbekleeding.

Homogeen met loodbekleede toestellen, slangen, buizen, enz.,

voor de Chemische Industrie.

Referentiën van den eersten rang.

PHARMACIA'S STERIELE VOEDINGSBODEMS VOOR BACTERIOLOGIE
PHARMACIA'S OPLOSSINGEN VOOR BACTERIOLOGISCH ONDERZOEK

Koninklijke

Pharmaceutische Handelsvereniging

Fabriek van Chemische en Pharmaceutische Producten.

— AMSTERDAM

Reageerbuizen
met witten achtergrond
speciaal voor kleurreacties,
per 10 stuks f 0.90

N.V. Fabriek en Magazijn van Wetenschappelijke Instrumenten
1/2 J. C. Th. MARIUS, Ganzenmarkt 4-10, UTRECHT.

GEDENKBOEK VAN BEMMELEN.

Den 3^{den} November 1910 is aan Prof. Dr. J. M. VAN BEMMELEN, ter gelegenheid van zijn 80^{sten} verjaardag een Gedenkboek aangeboden, bevattend — behalve een biografie van dezen geleerde en eene bibliografie van zijne geschriften — een 60-tal verhandelinge waarvan de titels zijn vermeld op blz. 953—955 (Jaargang 1910) van dit Weekblad.

Van dit boek wordt slechts een ZEER BEPERKT aantal in den handel gebracht.

Het werk is gedrukt in royaal 8^o formaat op zwaar papier, bevat 490 bladzijden en voorzien van een portret (reproductie naar een schilderij van M. KAMERLINGH ONNES).

Prijs: f 7.50 ingenaaid en f 8.25 gebonden in linnen stempelband.

Franco per post met 20 cent verhooging.

Helder.

C. DE BOER J

Iemand

vijf jaar op een der grootste chemische olie- en vetfabrieken werkzaam en in het bezit van vele recepten, zooals van waterloosende boorolie en boorvet, onderscheidene wagenvetten, machinevet, hoef- en riemvet, technische raapolie etc., wenschte deze tegen een matigen prijs aan een fabrikant te verkoopen.

Brieven onder lett. A aan DE VRIES
EN MUURLING, Boekh., Joure.

Vliegenlijm-Recepten

tevens verschillende goede

Fabricatie=Methoden

stelt billijk beschikbaar

R. H. KUNZE, Leuben-Dresden