

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN  
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

*Hoofdredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18, telefoon 648  
(part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

*Redactie-Commissie:* Th. H. Bernsen, Dr. G. de Bruin, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. A. W. K. de Jong en  
Dr. R. T. A. Mees.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,  
postrekening 39514.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Aangeboden betrekkingen, aangeboden werk, enz. — Tarief voor Chemischen Arbeid. — Dr. Jan Smit, Bij het jubileum van P. J. van Crans. — Prof. Dr. H. W. Keesom, Rectificatie, VIII. — Dr. J. C. Vlugter, Het toevoegen van alcohol aan benzine of benzol. — Boek-aankondigingen. — Personalía, enz. — Correspondentie, enz.

## MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Het Secretariaat is tot en met 28 Augustus a.s. gesloten. Tegen storting of overschrijving op de postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht van nog niet betaalde contributies bestaat echter ook in deze maand geen enkel bezwaar. Men zie bovendien de vetgedrukte regels op blz. 555, 1ste kolom, bovenaan.

\* \* \*

Het Redactie-bureau en de Chemische Arbeidsbeurs zijn gedurende de maand Augustus gesloten.

\* \* \*

### Aangeboden betrekkingen, aangeboden werk, enz.

Zweedsch pulp-concern vraagt een chemicus voor haar research-laboratorium. Zie advertentie in No. van 5 Aug.

\* \* \*

De *Chemische Arbeidsbeurs* is gedurende de maand Augustus gesloten. Men raadplege echter de *advertenties*. Advertenties voor gevraagde betrekkingen geve men op aan D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam C., 115 O.Z. Voorburgwal (die ook de kosten desgewenscht vooraf mededeelt). Deze *advertenties* worden geplaatst in de *rubriek voor handel en industrie*.

\* \* \*

Over de *tewerkstelling van werkloze chemici-leden der Nederl. Chem. Vereeniging* schrijve men aan de Commissie uit het Algemeen Bestuur, adres: Ir. J. Straub, Keizersgracht 732, Amsterdam.

### Tarief voor Chemischen Arbeid.

In de Huishoudelijke Vergadering, 25 Juli j.l. te Leeuwarden gehouden, heeft het Algemeen Bestuur zijn voorstel, het nieuwe Tarief voor Chemischen Arbeid vast te stellen, teruggenomen. Als overweging gold hierbij, dat de leden eenigen tijd gelegenheid moeten hebben, het voorgestelde Tarief te bestudeeren en opmerkingen daarover te maken.

Hun, die bezwaren hebben tegen het Tarief, zooals dit op blz. 510—516 is afgedrukt, wordt daarom verzocht, deze vóór 15 October a.s. ter kennis te brengen van den Secretaris der Tariefcommissie, Dr. J. J. Hofman, Schenkweg 4, 's-Gravenhage en daarvan aan het Algemeen Bestuur een doorslag te zenden.

## BIJ HET JUBILEUM VAN P. J. VAN CRANS.

Den 15<sup>den</sup> dezer was het 25 jaar geleden, dat de Heer P. J. van Crans zijn intrede deed in de uitgeverszaak, die wij tegenwoordig kennen als de N. V. D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij te Amsterdam. De relatie van de Ned. Chem. Ver. tot den uitgever van haar beide organen is mettertijd zoo nauw geworden, dat een jubileum als dit vanzelf persoonlijke gevoelens wakker roept, waaraan het Bestuur bij deze gelegenheid gaarne uiting geeft. Immers het is vooral van Crans, die met de jaren in toenemende mate de *trait d'union* is geworden tusschen onze vereeniging en „Centen”. Ja, men mag zeggen, dat voor ons Centen en van Crans ongeveer synoniem zijn. En zoo willen wij in hem den man eeren, door wiens spreekwoordelijke welwillendheid de samenwerking met zijn firma steeds langs effen wegen verloopt, wien de belangen der Vereeniging ter harte gaan als waren ze zijn eigen, die zelfs in dezen crisistijd geheel ongevraagd tot een financieel offer ten bate van de werkloze chemici bereid bleek en die zich dus in allerlei opzichten voor de Vereeniging verdienstelijk en bij de elkaar opvolgende besturen geacht en gezien heeft weten te maken.

Het is ons een behoefte, daarvan op dezen voor hem belangrijken dag openlijk te getuigen, en wij verbinden daaraan den wensch, dat het hem nog lange jaren gegeven moge zijn, aan den bloei van de firma Centen zijn krachten te wijden. Wij weten dan, dat ook aan onze Vereeniging van dezen bloei de rijpe vruchten niet zullen worden onthouden.

Voor het Alg. Bestuur der Ned. Chem. Ver.

JAN SMIT, *Voorzitter*.

G. J. VAN MEURS, *Secretaris*.

De Voorzitter heeft op den herdenkingsdag de gelukwensen van het Alg. Bestuur overgebracht en daarbij met eenige toepasselijke woorden namens de Vereeniging een souvenir aangeboden, waarbij in 't bijzonder de nadruk gelegd werd op de prettige samenwerking met den jubilaris.

66.048

## RECTIFICATIE

door

W. H. KEESOM. \*)

§ 32. *Afscheiding der zeldzame gassen uit de lucht.*  
*Argon.* Het argon, in lucht aanwezig tot een bedrag van 0.93 volume-procenten, heeft zijn kookpunt bij  $-185.8^{\circ}$  C. Het is dus vluchtiger dan zuurstof (kookpunt  $-183.0^{\circ}$  C.), minder vluchtig dan stikstof (kookpunt  $-195.8^{\circ}$  C.). Als gevolg hiervan ontstaan mengsels met 5 à 10% argon op sommige der lager gelegen plateau's in de lage druk-kolom van het twee-zuilen-apparaat van Linde of van het apparaat van Claude. Is dit gehalte bereikt, dan wordt het verder aankomende argon gedeeltelijk met de zuurstof, gedeeltelijk met de stikstof meegevoerd. Het gevolg hiervan zou een zuurstofproduct van 99% zijn, terwijl de metaalbewerking juist naar zoo zuiver mogelijke zuurstof vraagt. Bovendien vraagt de gloeilampenindustrie sedert 1914 naar argon. Men is er dan ook toe overgegaan, argon uit lucht af te scheiden: Linde 1914, Filippo bij Philips Gloeilampenfabrieken 1915, Claude 1917. Alle drie voeren de afscheiding uit door het argonrijke mengsel, verkregen in het eerste apparaat, in een tweede apparaat nogmaals te rectificeren<sup>23)</sup>. Linde en Claude bouwden dit tweede apparaat naast, Filippo<sup>24)</sup> daarentegen in het eerste.

We zullen ons bepalen tot het apparaat van Filippo; zie fig. 50. Filippo bouwde een rectificatiezuil binnen in het eigenlijke apparaat voor de

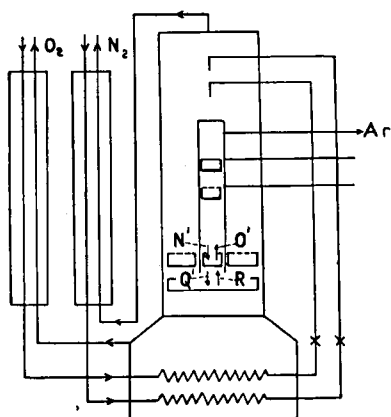


Fig. 50.

Rectificatie-apparaat van Filippo voor de afscheiding van argon uit de lucht.

luchtscheiding. Deze binnenzuil eindigt op de plaats, waar het argon zich in de buitenste zuil ophoopt en is daar open. Op enkele plaatsen voeren buizen van de binnenzuil naar buiten; laat men de zuil over korter of langer lengte functionneeren, doordat men door een lagere of hogere zijbuis gas afzuigt, dan stijgt een mengsel met ongeveer 5%

\*) Achtste voordracht over bovengenoemd onderwerp, gehouden op uitnodiging van het Delftsche Hoogeschoolfonds in het Laboratorium voor Technische Physica op 10 Mei 1932; bewerkt voor het Chemisch Weekblad door W. Tuyn.

<sup>23)</sup> Voor het apparaat van Linde zie men p. 115 van het in noot 12 geciteerde jubileumboek van Linde's firma, voor dat van Claude fig. 166 van diens boek, geciteerd in noot 22.

<sup>24)</sup> Nederlandsch octrooi No. 2743, ten name van H. Filippo Jzn., P. Schoonenberg en N.V. Philips' Metaal-Gloeilampenfabriek.

argon in de binnenzuil op en wordt gerectificeerd, omdat de temperatuur van beneden naar boven daalt.

Van belang is de keuze der plaats, waar het te rectificeren mengsel aan de hoofdzuil onttrokken zal worden. Voor de samenstelling der mengsels op de verschillende plateau's in het benedendeel der hoofdzuil zie men fig. 51. Deze figuur is geteekend naar gegevens, mondeling door den heer Filippo medegedeeld. Ergens in de hoofdzuil blijkt een mengsel

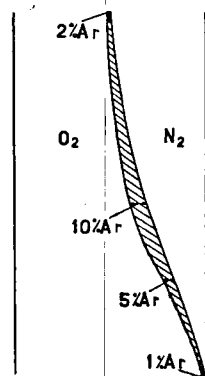


Fig. 51.

Samenstelling der zuurstof-argon-stikstof-mengsels in het onderste deel der hoofdzuil van het apparaat van Filippo.

10% argon te bevatten; echter is dit mengsel moeilijk te rectificeren, zoodat men liever een mengsel met 5% argon op een lagere plaats aan de hoofdzuil onttrekt.

Voor een quantitative bestudeering van het vraagstuk moeten de condensatieverschijnselen van zuurstof-argon-stikstof-mengsels beter bekend zijn dan heden het geval is; kwalitatief valt er wel iets over te zeggen.

§ 33. *Ternaire mengsels. Graphische voorstelling.* Voor de rectificatie van ternaire mengsels gaan we even in op hunne theorie<sup>25)</sup>. We noemen de componenten in de volgorde hunner vluchtigheid A, C en B; het moleculaire gehalte aan B zij  $x$ , aan C  $y$ , dan is dat aan A  $1-x-y$ . Voor de graphische voorstelling kiezen we het driehoeksdiaagram, dat zonder toelichting duidelijk is; zie fig. 52.

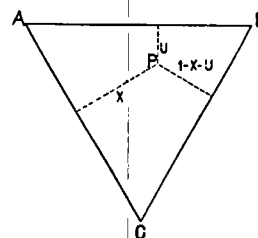


Fig. 52.

Bij de graphische bestudeering van heterogene evenwichten maakt men met voordeel gebruik van de functie  $H = U + pv - TS = f(p, T, x, y)$ . Voor constanten druk en constante temperatuur is  $H = f(x, y)$

<sup>25)</sup> Literatuur over ternaire mengsels vindt men in: H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre III, bearbeitet von F. A. H. Schreinemakers, Braunschweig, 1911; J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation, Leipzig, 1906; K. Thormann, Destillieren und Rektifizieren, Leipzig, 1928.

en dus in de 3-dimensionale ruimte af te beelden, door boven den driehoek van fig. 52 in ieder punt een loodlijn, ter lengte van H, op te richten. Evenwichtsvoorwaarde is, dat voor kleine veranderingen bij vastgehouden druk en temperatuur H minimum zij. Hiermede hangt samen, dat in de punten, die stabiele fasen voorstellen, het H-oppervlak convex-convex naar beneden moet zijn. De grens tusschen stabiele en labiele fasen wordt gegeven door een spinodale lijn, waarvoor

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial y}\right)^2 = 0.$$

Coëxisterende fasen zijn telkens de raakpunten van het dubbelraakvlak, dat men over het vlak kan laten rollen; de meetkundige plaats dezer punten geeft de connodale.

De projectie der connodale op het x, y-vlak, bij de beschouwde temperatuur en druk, zou gemakkelijk te vinden zijn, als het oppervlak  $T = f(x, y)$  voor de verzadigingstoestanden van het ternaire mengsel voor dien zelfden druk bekend was. Dit T-oppervlak bestaat uit twee bladen, één voor den damp en één voor de vloeistof en sluit aan de zijvlakken aan met de uit twee takken bestaande krommen  $T = f(x)$ ,  $T = g(y)$  en  $T = h(1-x-y)$  voor respectievelijk de binaire mengsels

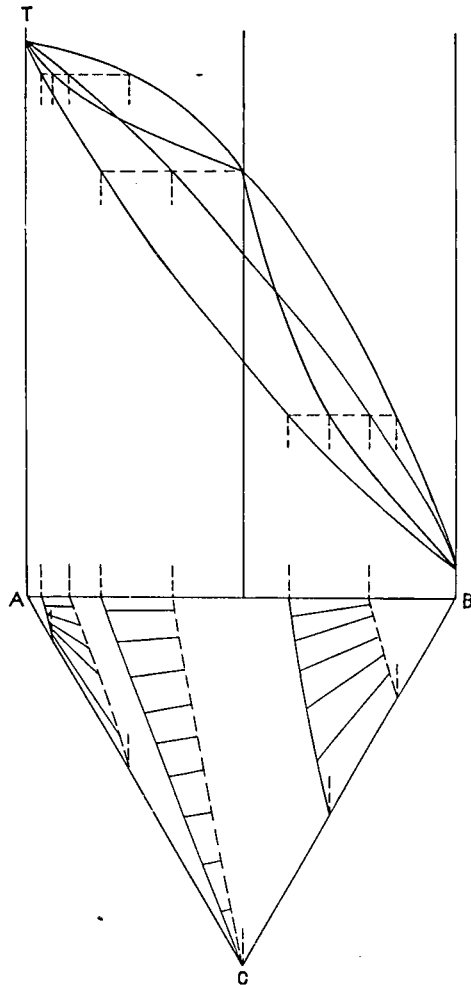


Fig. 53.

Projecties van connodalen van ternaire mengsels op het driehoeksdiaagram.

A-B, B-C en C-A. Bepaalt men de doorsnede van dit T-oppervlak met het horizontale vlak

$T = \text{constant}$ , waarbij T gelijk is aan de T van het beschouwde H-vlak, dan is de projectie dezer doorsnede op het x, y-vlak tevens de projectie op het x, y-vlak der connodale van het H-vlak.

Ter verduidelijking zie men fig. 53. De T, x-krommen van drie binaire mengsels voor een zelfden druk, geteekend op de drie zijden van een gelijkzijdig prisma, zijn verticaal geprojecteerd; de horizontale projectie geeft in het driehoeksdiaagram de connodalen voor drie temperaturen, de vloeistoftakken getrokken, de damptakken gestreept. Men lette op de connodale, behorende bij de temperatuur van het kookpunt van C. Deze connodale gaat met beide takken van C uit, maar de eindrichting der nodenlijnen van deze connodale is bij C onzeker; immers voor connodalen links van die door C is ze AC, voor die rechts er van BC.

We zouden bij de beschouwingen over rectificatie de grootheid  $W = f(p, S, x, y)$  willen gebruiken; deze grootheid kan in de 3-dimensionale ruimte als thermodynamisch oppervlak worden afgebeeld, indien we den druk en de entropie constant houden. Het laatste echter maakt het gebruik van zoodanig oppervlak lastig, zoodat we volstaan met de constructie van een W, x, y-vlak voor de verzadigingstoestanden van het ternaire mengsel bij een constanten druk. Aangenomen, dat we hiervoor de gegevens hebben, berekenen we de W der vloeistof- en dampfase voor iedere samenstelling en zetten deze grootheden boven het driehoeksdiaagram uit. Dit W, x, y-vlak bestaat uit een vloeistof- en een dampblad; beide bladen zijn ten opzichte van elkaar verschoven over bedragen, gelijk aan de verdampingswarmten bij constante samenstelling. Coëxisterende fasen moeten met behulp van het T, x, y-vlak bepaald worden.

§ 34. *Afdestilleeren van een ternair mengsel.* Een vloeibaar ternair mengsel zij bepaald door het punt P, Q zij de coëxisterende damp, PQ dus de nodenlijn; zie fig. 54. We gaan het vloeibare mengsel

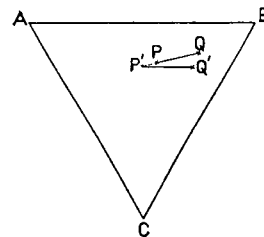


Fig. 54.

afdestilleeren. Er ontwikkelt zich damp Q, die afgevoerd wordt: de vloeistof verandert van samenstelling en wel in de richting QP, van P af, naar P'. Vervolgens ontwikkelt zich de coëxisterende damp Q' van P', en de vloeistof verandert opnieuw van samenstelling in de richting Q'P', van P' af. Zoo gaat het door. P zal een kromme beschrijven, die de eigenschap bezit, dat in ieder punt de raaklijn en de nodenlijn dezelfde richting hebben<sup>26)</sup>. De kromme heeft haar eindpunt in A, dus de laatste druppel heeft de samenstelling van den component A. We kunnen in het driehoeksdiaagram meerdere dezer krommen teekenen; zie fig. 55. Ze gaan alle

<sup>26)</sup> J. P. Kuenen, l.c., p. 234, geeft de differentiaalvergelijking dezer kromme.

uit van B en eindigen in A; iedere kromme geeft aan, hoe de samenstelling der vloeistof bij het afdestilleeren van den damp verandert, als het punt van uitgang eenmaal op deze kromme ligt. Men noemt deze krommen *destillatiekrommen*.

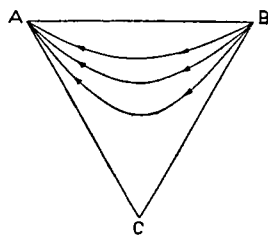


Fig. 55.

Destillatiekrommen.

Men kan ook het omgekeerde doen en uit een ternairen damp vloeistof afscheiden door bij constanten druk de temperatuur te verlagen. Ieder punt der kromme geeft aan, hoe de samenstelling van den damp bij dit condenseeren verandert, als het punt van uitgang eenmaal op deze kromme ligt. Men kan ook hier weer meerdere, zogenaamde *condensatiekrommen* teekenen, die van A naar B loopen; zie fig. 56.

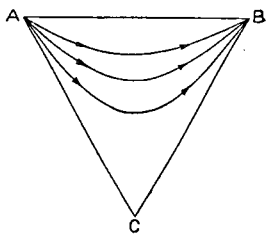


Fig. 56.

Condensatiekrommen.

Het systeem der condensatiekrommen valt niet samen met dat der destillatiekrommen. Men ziet dit in fig. 53, waar de nodenlijn PQ in P aan de destillatie-, in Q aan de condensatiekromme raken moet.

Bij het bovenstaande is verondersteld, dat we niet te doen hebben met mengels met een maximum- of minimumkookpunt.

§ 35. *Rectificatie van een ternair mengsel. Grensgevallen.* Voor de processen, die zich in de rectificatiekolom afspelen, gelden bij ternaire mengsels dezelfde vergelijkingen als bij binaire mengsels. Bij een stationnaire toestand geldt weer bij het passeeren van een plateau, zie fig. 17:

$$C-B = E-D.$$

Deze fasenvergelijking vertegenwoordigt thans vier vergelijkingen, te weten:

1. die, welke uitdrukt de gelijkheid der totale hoeveelheden mengsel;
2. die, welke uitdrukt de gelijkheid der hoeveelheden van den component B;
3. die, welke uitdrukt de gelijkheid der hoeveelheden van den component C;
4. die, welke uitdrukt de gelijkheid der enthalpieën, telkens voor en na het passeeren van een plateau.

Bij binaire mengsels wordt deze fasenvergelijking in het W, x-diagram daardoor afgebeeld, dat de

punten, die C—B, E—D, enz. voorstellen, alle samenvallen in één punt F, of in één punt Z. Bij ternaire mengsels geldt eenzelfde afbeelding, nu echter in de ruimtelijke W, x, y-figuur. Dit beantwoordt aan het feit, dat het aantal componenten en daardoor het aantal voorwaarden met één vermeerderd is.

We beschouwen thans twee grensgevallen der continue rectificatie van een ternair mengsel in een één-zuil-apparaat.

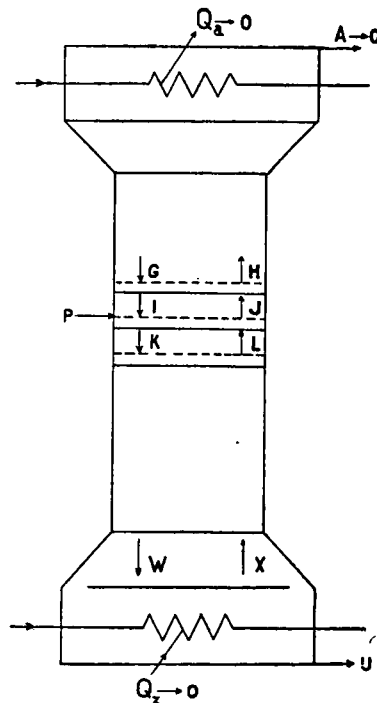


Fig. 57.

Bij het eerste grensgeval is de refluxverhouding eerst zeer groot en wordt in de limiet oneindig, omdat de kraan in de afvoerbuis van het product A meer en meer en ten slotte geheel dichtgedraaid wordt. Men bedenke hierbij, dat we de verkregen producten, boven en beneden in de kolom, noemen A en Y; A stelt dus niet voor de minst vluchtige component van het ternaire mengsel. Het mengsel P wordt als verzadigde vloeistof in de kolom gevoerd; de afgevoerde vloeistof Y is met P identiek, indien er van A niets wordt afgevoerd. Verder veronderstellen we, dat tegelijk met het dichtdraaien der afvoerkraan de warmte-afvoer  $Q_a$  en -toevoer  $Q_z$  verminderd en ten slotte nul gemaakt wordt; zie fig. 57. Deze veronderstelling is niet noodzakelijk; er is heel goed een stationnaire toestand mogelijk, waarbij de afvoer van A stopgezet is, maar  $Q_a$  en  $Q_z$  niet nul zijn. We maken de zoeven genoemde veronderstelling, om een eenvoudig limietgeval gemakkelijk in tekening te kunnen brengen.

Voor het bovenste deel der kolom geldt:

$$J = I + \underset{\rightarrow 0}{A} + \underset{\rightarrow 0}{Q_a}.$$

Deze fasenvergelijking gaat dus over in:  $J = I$ . Om haar beteekenis te verstaan, schrijven we zoe voluit:

$$\begin{aligned} n' &= n'', \\ n'x' &= n''x'', \\ n'y' &= n''y'', \\ n'W' &= n''W''. \end{aligned}$$

Aangezien  $W' \neq W''$  is, moet  $n' = n'' = 0$  zijn. Dan is tegelijk aan alle vergelijkingen voldaan, maar weten we niets omtrent de betrekkingen tusschen  $x'$  en  $x''$ ,  $y'$  en  $y''$ . Daarom beschouwen we eerst het geval, dat de afvoerkraan van A dichtgedraaid is, maar  $Q_a$  en  $Q_z$  nog niet nul zijn; dit beteekent, dat we bij dichtgedraaide afvoerkraan de kolom laten doorwerken, totdat de evenwichtssamenstellingen bereikt zijn. Dan gelden:

$$\begin{aligned} n' &= n'', \\ n'x' &= n''x'', \\ n'y' &= n''y'', \\ n'W &= n''W'' + Q_a. \end{aligned}$$

Uit de drie eerste vergelijkingen volgen nu:

$$\begin{aligned} x' &= x'', \\ y' &= y''. \end{aligned}$$

Laten we thans  $Q_a$  tot nul naderen, dan moet  $n' = n'' = 0$  zijn, aangezien  $W' \neq W''$  is. We hebben dus nu afgeleid, dat de samenstellingen van I en J gelijk, hare hoeveelheden echter nul zijn; dit geldt voor alle plateau's boven het inloopplateau.

Het evenwicht op het inloopplateau en in het gedeelte der kolom hieronder eischt:

$$P + I + Q_z = J + Y.$$

$\rightarrow 0 \quad \rightarrow 0 \quad \rightarrow 0$

Deze phasenvergelijking gaat dus over in  $P = Y$ .

Alle ingevoerde vloeistof verlaat in dezelfde samenstelling en in denzelfden toestand de kolom beneden. De toestand is dus deze, dat de vloeistof P eenvoudig van plateau naar plateau stroomt en onveranderd de kolom verlaat, dat zich boven het inloopplateau bepaalde samenstellingen hebben ingesteld en dat tusschen de plateau's beneden het inloopplateau damp hangt, die in evenwicht is met de naar beneden stroomende vloeistof.

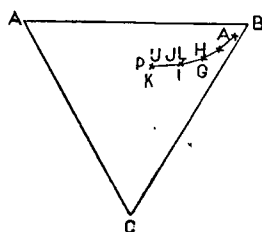


Fig. 58.

Fig. 58 stelt dit limietproces in het driehoeksdiagram voor. Op het inloopplateau bevindt zich vloeistof  $P=K$ . De damp J wordt voorgesteld door de connode van P. De vloeistof I heeft dezelfde samenstelling als J, dus valt in het diagram I met J samen. H is de connode van I, G valt samen met H, enz. L is de damp van K en valt in het diagram samen met J; zoo vallen, voor de lagere plateau's, alle vloeistofpunten in P, alle damppunten in J. We krijgen in het driehoeksdiagram een gebroken lijn, gevormd door een aaneenschakeling van nodenlijnen; ze verloopt op soortgelijke wijze als de destillatiekrommen, maar ligt geheel aan de convexe zijde der destillatiekromme door P. In de  $W, x, y$ -figuur liggen de punten H, J en L op het dampblad, G, I en K op het vloeistofblad, en ligt het punt F oneindig hoog.

Bij het tweede grensgeval wordt de afvoerkraan van Y meer en meer, en ten slotte geheel dichtge-

draaid en laat men vervolgens  $Q_a$  tot nul naderen.  $Q_z$  nadert nu niet tot nul, maar tot de warmte, noodig om de vloeistof P in den damp A over te voeren; zie fig. 59. De onttrokken damp A en de opstijgende dampen boven in de kolom hebben de

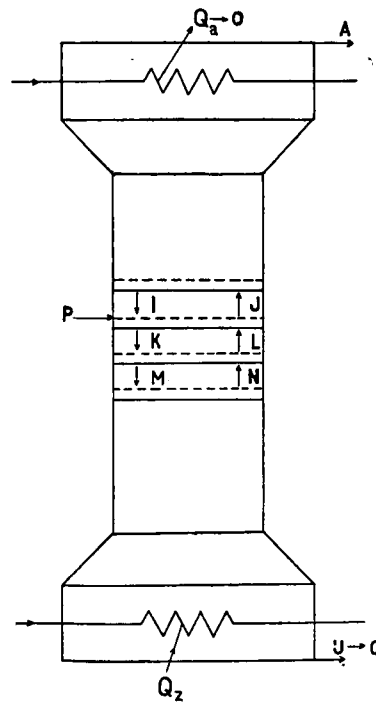


Fig. 59.

samenstelling van P. In den condensator wordt niets gecondenseerd en er vloeit geen vloeistof terug, dus de hoeveelheden van I, enz. zijn nul. De stilstaande vloeistoffen op de bovenste plateau's zijn met de opstijgende dampen in evenwicht.

Beneden het inloopplateau heerscht het rectificatie-evenwicht; thans zijn in dit deel de samenstellingen van K en L, van M en N, enz. gelijk, maar hare hoeveelheden niet nul.

Fig. 60 stelt dit proces in het driehoeksdigram

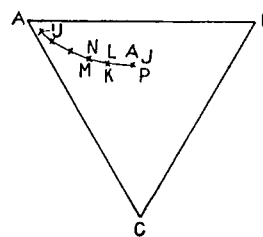


Fig. 60.

voor. J valt met P samen. K is de vloeistof, die met den damp J in evenwicht is. L valt met K samen, M is de connode van L, N valt weer samen met M, enz. A valt samen met J, en met P. De verkregen gebroken lijn bestaat weer uit een aaneenschakeling van nodenlijnen, ze verloopt op soortgelijke wijze als de condensatiekrommen, maar ligt geheel aan de convexe zijde van de condensatiekromme door P.

In de  $W, x, y$ -figuur liggen de punten A, J, L en N op het dampblad, I, K en M op het vloeistofblad, en ligt het punt Z oneindig laag, daar de toegevoerde warmte per mol. Y oneindig groot is.

662.758.2  
HET TOEVOEGEN VAN ALKOHOL AAN  
BENZINE OF BENZOL

door

J. C. VLUGTER.

Over bovenstaand onderwerp hebben H. A. J. Pieters en H. Koopmans in het Chemisch Weekblad van 6 Mei 1933 (p. 328) een verhandeling geschreven. Naar onze meening is het mechanisch-technische gedeelte daarin wel zeer beknopt en ook niet geheel juist weergegeven, zoodat het voor lezers, die niet speciaal op motorgebied thuis zijn, tot verkeerde gevolgtrekkingen aanleiding zou kunnen geven. In het bedoelde artikel staat: „Het is uit proeven „gebleken, dat de anti-knockwaarde van alcohol „die van toluol overtreft. Stelt men die van toluol „op 100, dan is die van alcohol 130. Daardoor is „een hogere compressie in den motor mogelijk met „als resultaat een beter rendement (25 %). Bovendien „verhindert alcohol de afzetting van kool op den „cilinderwand en op de bougie, terwijl van een „corrodeerende werking niets gebleken is.

„Het alcohol-benzine-mengsel is vluchtiger dan „benzine alleen, zoodat de vulling groter kan zijn. „De carburator behoeft voor het afwisselend rijden „met alcohol-benzine of benzine alleen niet vermeld te worden.”

Voordat we nu de voor- en nadeelen van toevoeging van alcohol aan benzine bespreken, zullen we nagaan, welke waarde verhooging der compressie bij explosie-motoren heeft. Het opvoeren van de compressie beteekent verhooging van het nuttig effect (dus besparing op brandstofverbruik) en verhooging van het max. bereikbaar vermogen per liter doorloopen cilinderinhoud per tijdseenheid.

In de literatuur vinden we hierover de volgende opgaven, waarbij de waarden voor een compressieverhouding 1 op 4 op 100 gesteld zijn :

Compressieverhouding 1 op	4	5	6	7	7.5
<i>Max. vermogen per liter per minuut</i>					
volgens C. Schweitzer <sup>1)</sup>	100	125	142		
„ H. R. Ricardo <sup>2)</sup>	100	115 <sup>s</sup>	127	137	
„ A. W. Judge <sup>3)</sup>	100	108	115 <sup>s</sup>	121	124
<i>Brandstofverbruik per pkh</i>					
volgens C. Schweitzer	100	81			
„ A. W. Judge	100	87 <sup>s</sup>	78	73	71

Hoewel deze cijfers onderling sterk varieeren <sup>4)</sup>, blijkt er duidelijk uit, dat verhooging van de compressieverhouding boven 1 op 4 groote winsten geeft, zoowel wat het max. vermogen per l als wat het brandstofverbruik per pkh betreft. Compressieverhoudingen van 1 op 4 komen echter nagenoeg

<sup>1)</sup> C. Schweitzer, *Chimie & Industrie* 28, 14—17 (1932).

<sup>2)</sup> H. R. Ricardo, *The high speed internal combustion engine*, pg. 47, fig. 16.

<sup>3)</sup> A. W. Judge, *Automobile and Aircraft engines*, pg. 566.

<sup>4)</sup> Hetgeen waarschijnlijk veroorzaakt wordt door het feit, dat niet de compressieverhouding van den motor, maar de compressie-einddruk het nuttig effect en daarmee deze waarden bepaalt. Behalve van de compressieverhouding hangt de compressie-einddruk sterk af van de afdichting van den zuiger, de temperatuur van het mengsel en het toerental. Deze factoren waren bij de machines der diverse onderzoekers niet gelijk.

niet meer voor. De tegenwoordige automotoren <sup>5)</sup> hebben compressie-verhoudingen, die varieeren van circa 1 op 5 tot 1 op 6.3 (voor de nieuwe Ford V. 8—1933). Wanneer we nu de cijfers der tabel betrekken op de compressieverhouding 1 op 5 en voor deze verhouding de waarden = 100 stellen, dan wordt het aspect geheel anders, n.l. :

Tabel 2.					
Compressieverhouding 1 op	4	5	6	7	7.5
<i>Max. vermogen per liter per minuut</i>					
volgens C. Schweitzer	80	100	114		
„ H. R. Ricardo	86 <sup>s</sup>	100	110	119	
„ A. W. Judge	92 <sup>s</sup>	100	107	112	115
<i>Brandstofverbruik per pkh</i>					
volgens C. Schweitzer	124	100			
„ A. W. Judge	114	100	89	83 <sup>s</sup>	81

De t. o. v. den huidigeen toestand nog bereikbare winsten zijn aanmerkelijk geringer, dan de min of meer verouderde tabel 1 zou doen vermoeden. Bovendien leert de tabel, dat de winst bij het nog verder opvoeren der compressie steeds kleiner wordt. De verbetering van het rendement (25 %), die Pieters en Koopmans opgaven, lijkt ons dus wel zeer overdreven.

*Thans zullen we nagaan, welke factoren een invloed op de compressieverhouding hebben en ev. een grens aan het opvoeren van de compressie kunnen stellen.*

De brandstof is een belangrijke factor. Inderdaad bezit alcohol een hogere anti-knockwaarde (octaangetal) dan de gangbare benzines. Toch moet men niet vergeten, dat nog steeds aan de verbetering der kwaliteit van de benzine gewerkt wordt. Zoo is b.v. van 1922 tot 1931 voor de gewone handelsbenzine reeds een verhooging van het octaangetal van 43 op 61 bereikt <sup>6)</sup>, welk cijfer sedertdien weer aanmerkelijk is overschreden. Op het oogenblik zijn dan ook voor de hoogst gecompriëerde motoren benzines in den handel, die uitstekend voldoen.

Een tweede belangrijke factor is de constructie van den motor. H. R. Ricardo heeft ons getoond, welk een grooten invloed de vorm van de verbrandingsruimte en de plaatsing der bougie heeft; maar ook het vermijden van warmtestuwing, waardoor in de verbrandingsruimte minder goed gekoelde plekken ontstaan, is van het grootste belang en hierop wordt bij de constructie vaak nog niet voldoende gelet. Zoo werd bij proeven geconstateerd, dat een automotor met 70 lbs/sq. inch compressie-einddruk met verschillende brandstoffen gemakkelijk ging detoneeren, terwijl een andere automotor met 120 lbs/sq. inch compressie-einddruk onder gelijke omstandigheden gemeten, moeilijk aan het detoneeren was te krijgen. Dit bewijst wel, dat de tegenwoordige motorbenzines bij goede machine-constructie nog hogere compressies toestaan.

Een practische grens zal wel gesteld worden door het uithoudingsvermogen der motorbouwstoffen in verband met levensduur en bedrijfszekerheid. Een belangrijke verhooging voor automobiel- en bootmotoren lijkt ons daarom niet waarschijnlijk.

<sup>5)</sup> Volgens George Reid, *Refiner* 11, 356 (1932), is in Amerika het aantal automobielen met compressieverhouding > 5:1 van 3.5% in 1924 gestegen tot 91.5% in 1932.

<sup>6)</sup> O. Thornycroft en A. Ferguson, *J. Inst. Petr. Techn.* 18, 336 (1932).

*Geeft bijmenging van alcohol besparing in een bestaanden motor?*

We hebben gezien, dat van een verhooging der compressie maar weinig te verwachten is, waarom we ons tot den bestaanden toestand zullen bepalen.

De onderste verbrandingswaarde van motorbenzine is 10.600 kcal/kg bij een sg van 0.730 of per l 7740 kcal en voor alcohol 6560<sup>7)</sup> kcal/kg bij een sg = 0.798 of per l 5230 kcal, dus ruim 32% minder t. o. v. benzine (omdat men de brandstof per liter betaalt, betrekken we al deze cijfers op volume-eenheden). Theoretisch is het dus al zeer onwaarschijnlijk, dat alcohol een besparing t. o. v. benzine zou kunnen geven. Weliswaar wordt dit eenigszins verbeterd, doordat bij bedrijf met benzine een iets lager percentage der warmte in nuttigen arbeid wordt omgezet dan bij bedrijf met alcohol (volgens Ricardo<sup>8)</sup>: voor benzine 25.9% en voor alcohol 26.9%), doch dit geringe verschil ten gunste van alcohol kan het groote verschil in calorische waarde niet compenseeren. Men vindt dan ook het brandstofverbruik nagenoeg evenredig aan de verbrandingswaarde. Proeven, op groote schaal op den weg genomen door het Iowa State College met verschillende moderne auto's, toonden aan, dat onder gelijke omstandigheden gemiddeld het brandstofverbruik 4% steeg voor elke 10% alcohol, die aan de benzine werd toegevoegd.

*In plaats van een besparing krijgt men door bijmenging van alcohol in elk geval een niet onaanzienlijk grooter verbruik van brandstof.*

Dit feit dringt zelden tot het autorijdend publiek door. Dit komt, omdat de meeste autorijders met een te rijk afgestelden carburator rijden om gemakkelijk te kunnen starten en een grotere snelheid te kunnen bereiken, maar ten koste van 15 tot 25% brandstof. Verwisselt men nu op een gegeven moment de benzine door een benzine-alcoholmengsel, dan heft men de foutieve carburator-instelling op, aangezien alcohol minder lucht voor volledige verbranding noodig heeft en bovendien visceuzer is, waardoor de sproeier minder brandstof doorlaat. Om echter van een voor benzine zuinig afgestelden carburator tot de beste instelling voor een alcoholmengsel te komen moet men: 1e de sproeiers ruimer nemen, 2e de verwarming van de lucht resp. het mengsel versterken, daar de verdampingswarmte van alcohol aanzienlijk grooter is dan van benzine, 3e den vlotter verzwaren en 4e de ontsteking vervroegen in verband met de langzamere verbranding van alcohol-luchtmengsels.

Men ziet dus, dat de uitspraak: „De carburator behoeft voor het afwisselend rijden met alcoholbenzine of benzine alleen niet verstoerd te worden”, niet geheel juist is.

Verdere nadelen van alcoholische mengsels zijn:

1e. Verschillende in benzine onoplosbare stoffen lossen in een alcoholmengsel op, zoodat men bij het veranderen van brandstoffen op reeds lang in gebruik zijnde wagens, brandstofreservoir, etc. grondig met alcohol moet reinigen, om sproeier- en zeefverstoppingen door losgeweekt vuil en roestbladders te voorkomen. Bovendien moet men denken aan

<sup>7)</sup> A. W. Schmidt, Erdöl u. Teer 9, 74 (1933).

<sup>8)</sup> l.c. pg. 77.

de oplosbaarheid van lakken en vloeibare pakkingen op alcohol-basis in alcohol.

2e. Moeilijk starten bij koud weder, aangezien de verdampingswarmte van alcohol grooter is dan van benzine en het beginkookpunt van de benzine door toevoeging van alcohol verhoogd wordt.

Tenslotte merken we op, dat de zinsnede in het artikel van Pieters en Koopmans: „daar alcohol voor geringen prijs verkrijgbaar is, heeft het ook finantieele voordeelen”, niet begrijpelijk is. Volgens een artikel in No. 1770 van het „Weekblad van den Noordbrabantschen Christelijken Boerenbond”, getiteld „Plan tot verwerking van het overschot van aardappelen tot motorbrandstof en veevoeder” van de hand van de heeren Aarts en Govers, wordt de prijs per liter watervrije spiritus exclusief eenige belasting op f 0.259 berekend, terwijl benzine inclusief bijna 7 cent belasting f 0.110 aan de pomp kost. In Duitschland kost 100 l alcohol RM. 50.—, in Frankrijk frs. 360—400, in Italië Lire 245, in Oostenrijk S. 147 en in Tschecho-Slovakije Kc 400—450, terwijl in al deze landen de benzine ongeveer  $\frac{1}{10}$  van deze prijzen kost, alles exclusief rechten.

*Conclusie.* Het autoverkeer is dus zonder eenigen twijfel het goedkoopst, indien men rijdt met onvermengde benzine.

Mengsels, die alcohol bevatten, zijn in elk geval duurder in gebruik, zelfs, indien zij verkrijgbaar gesteld worden tegen denzelfden prijs als onvermengde benzine.

Delft, Laboratorium voor Chemische Technologie,  
18 Juli 1933.

#### BOEKAANKONDIGINGEN.

535.243:545.82(022)

F. Twyman, F. Inst. P., F. R. S. e. a. The Practice of Absorption Spectrophotometry with Hilger Instruments. A guide to the technique of absorption measurement in the visible, ultraviolet and infrared regions of the spectrum, 1932, 80 pp., 15 × 25 cm, geb. 5 sh. net.

Recent Applications of Absorption Spectrophotometry. A bibliography selected and compiled by the advisers and staff of A. Hilger Ltd. 1932, 44 pp., 15 × 25 cm, ingen. 3 sh. 6 d. netto. London N. W., 24 Rochester Place, Camden Road.

Een praktische inleiding tot de analyse op grond van absorptiespectra, die beschrijft, hoe men met behulp van de verschillende, daartoe door de bekende Engelsche firma geconstrueerde apparaten, extinctie-coëfficiënten kan bepalen; met den sector- en Spekter-photometer in het ultraviolet en met den Hilger-Nutting photometer in het zichtbare gebied zelfs zeer eenvoudig.

In de laatste hoofdstukken worden biologische en toxicologische toepassingen besproken; een aanhangsel geeft in verband hiermede bijzonderheden over de toepassingsmogelijkheid van emissiespectra bij het opsporen van vergiften en bij de controle van voedingsmiddelen.

De bibliographie geeft de literatuur van 1922—27 in „bloemlezing”, die van 1927—31 meer volledig, en een aparte lijst van publicaties op biochemisch en pathologisch-chemisch gebied.

C. Groeneveld.

\* \* \*

535.243(022)

W. J. Crook, Table of Arc Spectrum Lines Arranged in Order of Wave Length. Californië, Stanford University Press; Londen, Humphrey

Milford, Oxford University Press, 1933, 30 pp., 21 × 28 cm.

Een vrij volledige lijst van de booglijnen van 36 elementen, een meer of minder complete van die van 27 meer zeldzame elementen uit het gebied van 2785—3505 A. E, waaraan de schrijver bij zijn metallurgische onderzoekingen behoefte gevoelde, samengesteld voornamelijk uit de gegevens van de Int. Crit. Tables, en daarnaast uit die van Kayser, Löwe, Twyman, Watts en Bardet.

Voor de laatste lijnen zal men, naast de bijgevoegde korte tabel, toch vooral aangewezen blijven op het boek van Twyman, *Wavelength Tables* (Londen, A. Hilger), dat tot nog toe de eenige uitvoerige compilatie is van alle betreffende gegevens voor den boog.

C. Groeneveld.

\* \* \*

66(03)

Enzyklopädie der technischen Chemie, unter Wirkung von Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. Fritz Ullmann, Gent. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. Zehnter Band, Tinte—Zündwaren, mit 305 Textbildern, 876 pp., RM. 42.50, geb. RM. 50.—. Urban & Schwarzenberg, Berlin N 24, Friedrichstrasse 105 B; Wien IX, Frankgasse 4; 1932.

Dit laatste deel van „Ullmann“ behandelt o.a. de volgende onderwerpen: inkt, titaan, toluol en afgeleiden, aardewerk, steenen, porcelein, turf, brandewijn, droogtoestellen, ultramarijn, uraan, vaccinen, vanadium, verbandstoffen, vitaminen, was, water, watergas, waterstof, waterstofperoxyde, wijn, wijnsteenzuur, terugwinning van oplosmiddelen, bismuth, wolfram, wol, wolvet, xylol, tandvulmassa's, centrifuges, breekmachines, kogelmolens, zink, zinkverven, tin, tinverbindingen, zirkoon, suiker, lucifers, enz.

Slechts een gedeelte der vele behandelde onderwerpen wordt hier vermeld, maar dit moge voldoende zijn om nog eens de aandacht op deze belangrijke uitgave te vestigen. Men voert wel eens als bezwaar tegen werken als het voor ons liggende aan, dat een vakman zijn kennis niet uit encyclopaedieën zal putten. Dit is volkomen waar, maar dikwijls is het voor een chemicus noodig zich snel te oriënteren op een gebied, dat niet het zijne is. In zoo'n geval is hetgeen „Ullmann“ biedt zeer bruikbaar. De meestal genoemde literatuur geeft dan verder den weg aan, welken men kan volgen om het onderwerp intensiever te bestudeeren. De meeste laboratoria zouden niet gaarne hun handboeken missen, ook al zijn daarnaast lange reeksen van een aantal tijdschriften onontbeerlijk.

Men mag Ullmann en zijn medewerkers dankbaar zijn voor de zorg aan dezen tweeden druk besteed. Dat deze reeds zoo spoedig noodig was, bewijst den grooten opgang, dien de eerste uitgave heeft gemaakt.

Ten slotte zij nog gewezen op de inhoudsopgaaf van het geheele werk, die als afzonderlijk deel van 200 bladzijden is verschenen (RM. 17.—, geb. RM. 22.—).

W. P. Jorissen.

\* \* \*

542.97 : 541.183(022)

Von Davy und Döbereiner bis Deacon, ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse von A. Mittasch und E. Theis. Mit 14 Abbildungen im Text und 16 Bildbeilagen. Berlin, Verlag Chemie, G. m. b. H., 1932, 279 pp., geb. RM. 18.50.

Dat het boek aan Wilhelm Ostwald is opgedragen, zal niemand verwonderen, die diens „Aeltere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen“ (1898) heeft gelezen en het aandeel kent, dat Ostwald in de ontwikkeling van het begrip „katalyse“ heeft gehad.

Allen, die bij hun onderzoekingen met katalytische processen te maken hebben — en wie is dat niet? — zullen het werk gaarne bezitten, niet alleen ter wille van de goede portretten van J. W. Döbereiner, H. Davy, L. J. Thénard, J. S. C. Schweigger, R. Chr. Boettger, M. Faraday, E. Mitscherlich, Jac. Berzelius, J. Liebig, J. Mercer, L. Playfair, Chr. Fr. Schönbein, Fr. Kuhlmann, H. Deacon, G. Magnus en A. F. Horstmann en de afbeeldingen van menig oud toestel, maar vooral ook om de overzichtelijk ingedeelde behandeling van de voornaamste onderzoekingen en de daarbij rijkelijk aangehaalde literatuur.

Het register met de namen der besproken chemici en genoemde schrijvers (echter niet volledig) en dat der behandelde onderwerpen vergemakkelijken het gebruik van dit handige boek.

W. P. Jorissen.

\* \* \*

54(09)

Von Libau bis Liebig, Chemikerköpfe und -Laboratorien von Fritz Ferchl, Mittenwald. Druck und Verlag von Arthur Nemayer, Mittenwald (Bayern); RM. 5.50, geb. RM. 7.—.

Ruim 90 blz. met portretten, reproducties van schilderijen en gravures, afbeeldingen van toestellen enz. Slechts bij een klein gedeelte van deze wordt de herkomst aangegeven, en dan nog niet nauwkeurig. Ook de verdere toelichting van het hier gebodene laat te wenschen over. Toch een aardige verzameling met verscheidene weinig bekende reproducties

W. P. Jorissen.

## PERSONALIA, ENZ.

*Electrochemists stage international corrosion meeting, eight countries participate, September 8th, Faraday day, at Chicago fair.* The International Convocation on Corrosion sponsored by the Electrochemical Society will be held at the Hotel Stevens, Chicago, Thursday morning, September 7, 1933. No subject is attracting greater world-wide attention among engineers, chemists and industrial leaders than that of corrosion. The most important metal to be protected is steel. A. W. Hotherhall of London will discuss the *adhesion of electrodeposited coatings to steel*; Karl Daevs of Dusseldorf, will emphasize the *effect of composition and pretreatment of steels upon the life of protective coatings*; E. Herzog of Lille, will present his views on the *value of electrodeposits in protecting iron*; S. C. Britton and Ulick R. Evans of Cambridge, England, will report on their scientific study of *protective painting*, and Manfred Ragg of Hamburg, will advocate the *use of lead pigments to protect iron and steel*; Oliver P. Watts of the University of Wisconsin will present the *most modern interpretation of the theory of corrosion*; K. H. Logan of the Bureau of Standards, Washington, will submit detailed data on *tests made on iron pipes embedded in damp soil*. Among others to participate in this International Convocation on Corrosion are Lobry de Bruyn of Amsterdam, L. Hajda of Drátnova, Czechoslovakia, and F. N. Speller of Pittsburgh, who will act as chairman of the meeting.

*Faraday Centennial Celebration.* It is just one hundred years since Faraday made the epochmaking discovery of the two laws that form the very foundation of the whole electrochemical science and industry. This event will be appropriately celebrated at the Chicago Fair (Illinois Host Building), Friday afternoon and evening, September 8th, „Faraday Day“. Prof. R. S. Hutton, Goldsmiths' professor of metallurgy at the University of Cambridge, England, is the guest of honor of the Society, who will deliver the Faraday Address, profusely illustrated, Friday evening.

## CORRESPONDENTIE, ENZ.,

Gedurende de maand Augustus kunnen brieven, die naar aanleiding van de rubriek „Correspondentie“ worden ontvangen, niet behandeld of doorgezonden worden. Ook is in die maand de *Chemische Arbeidsbeurs* gesloten. Men raadplege echter de *advertenties*.