NUMMER 1627 1 DECEMBER 1934 31e Jaargang, No. 48

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, (part. adres: Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569).

Redactie-Commissie: Dr. G. de Bruin, Prof. Dr. H. G. Bungenberg de Jong, Dr. R. T. A. Mees, Dr. J. W. Terwen en Ir. F. G. Waller.

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, werk, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Chemische Arbeidsbeurs. — Symposium over explosieve reacties en explosieve stoffen, uitgaande van de Secties voor bedrijfschemie en voor physische chemie, gehouden in het Anorg.-Chem. Lab. der Universiteit te Leiden, op Dinsdag 20 en Woensdag 21 Maart 1934. — Chemische kringen. — Personalia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuw lid.

Het in het Chemisch Weekblad van 29 September 1934 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid.

Candidaat-leden per 1 Jan. 1935:

47: Bontenbal (J.), cand. scheik. ing., Rotterdam, Bloklandstraat 95b; voorgesteld door Prof. Dr. W. Reinders te Delft en Ir. M. C. F. Beukers, den Haag.

48: Morel (Ir. Th.), den Haag, Palmboomstraat 22; voorgesteld door Jhr. Ir. E. de Roy van Zuydewijn, den Haag en Ir. Jac. Stuurman te Delft.

49: Schuffelen (Drs. A. C.), Wageningen, Ceresstraat 12; voorgesteld door Prof. J. Hudig en Prof. Dr. Ir. S. C. J. Olivier, beiden te Wageningen.

50: Berkhout (Dipl. ing. F.), den Haag, Frankenslag 81; voorgesteld door Prof. Dr. L. G. M. Baas Becking en Dr. W. P. Jorissen, beiden te Leiden.

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

Blz. 24: Araten (Ir. J.), Haifa (Palestina). 630 P. O. B.
„ 32: Cannegieter (Dr. D.), Koog a/d Zaan, Parallelweg 48.
„ 48: Jacobson (Ir. M.), Oruro (Bolivia), c.o. Cia Minera de Oruro, Casilla 154.
„ 49: Ju singha (Drs. J. van), Appingedam, Jukwerderweg 6, scheik. b. d. Strookart nfabriek „De Eendracht".
„ 52: Knop (Drs. J. A. H.), Haarlem, Zaanenlaan 70.
„ 56: Lieneman (Ir. J. L.), den Haag, Hofwijckstraat 17.
„ 58: Manschot (Ir. J.), Utrecht, Nieuwe Gracht 40 (tijdelijk).
„ 75: Strating (Dr. J.), Groningen, Koolstraat 33a.
„ 79: Visser (Drs. H. S.), Utrecht, Hendrik de Keyserstraat 47bis
„ 85: Zutphen (P. A. van), *phys.* cand., den Haag, Westeinde 99, leeraar M. O.

Adresveranderingen, enz. van (candidaat-)leden, wier namen nog niet in de ledenlijst zijn opgenomen.

Blz. 45: Hoekstra (Ir. T.), Amsterdam-Z., Diezestraat 1a, p.a. Haertel.

Wie kent het adres van:

Ir. G. A. M. Heim, vroeger: Arnhem, Huyghenslaan 26?

Met mededeeling zal men den Secretaris zeer verplichten.

Dr. G. J. VAN MEURS, *Secretaris-penningm.*,
Burgem. de Raadtsingel 23*f*, Dordrecht,
giro 7680, telef. (huis) 3867, (lab.) 5231.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.

Voor het Proefstation West-Java wordt gezocht een gediplomeerde rubberchemicus. Candidaten (uitsluitend met kennis op dit gebied) gelieven zich *schriftelijk* te richten tot Prof. de Bussy te Amsterdam of Prof. van Iterson te Delft. Zie verder de adv. in No. 47.

* * *

Prof. Dr. G. C. Heringa, Histologisch Laboratorium, Sarphatistraat 108, Amsterdam, zoekt een theoretisch goed onderlegden chemicus met wetenschappelijken aanleg, die als nevenbetrekking (vergoeding f 900 p. j.) een adviseurschap aan zijn laboratorium wil aanvaarden, ten einde het histochemische onderzoek te helpen leiden.

Gevraagde betrekkingen*) (*plaatsing gratis voor leden*)

No. 94. Dr. in de scheikunde te Amsterdam is bereid lessen te geven in schei- en natuurkunde bij het gymnasiaal en middelbaar onderwijs en met studenten te repeteeren: anorgan., organ., physische en physiol. chemie.

No. 140. Scheik. ing., diploma Delft 1927, verantwoordelijke positie bekleed hebbende bij groote concerns, over de beste getuigschriften beschikkend, zoekt leidende functie in chemisch bedrijf. Financieele deelneming op den duur niet uitgesloten.

No. 243. Chem. drs. met goede talenkennis, bekend met geneesmiddelfabricage en bacteriologie, zoekt betrekking.

No 244. Scheikundig ingenieur, in bezit van laboratorium, verricht analyses, ook elementairanalyses; tevens research-werk en literatuur-recherches.

No. 255. Scheikundig ingenieur met diploma Delft 1933 zoekt een betrekking (eventueel in het buitenland).

No. 257. Scheikundig ingenieur zoekt werkkring, heeft langjarige ervaring in Java-suikerindustrie, rijstpellerijbedrijf, fabricage vezelproducten, bezit belangrijk octrooi (vezel, bouwplaten) en kennis waterdichtheid.

No 258. Chem. drs., bekend met levensmiddelenleer en bacteriologie, met goede talenkennis, zoekt betrekking.

No. 259. Scheik. ing., dipl. 1924, praktijk: o.a. research en fabriek, organisch-chem., anorg.-chem., phys.-chem. en zeer algemeen techn.-chem. ontwikkeld, moderne talen grondig kennend, zoekt andere betrekking.

Chemische Arbeidsbeurs.

De bij de Chem. Arbeidsbeurs ingeschreven chemici vragen — behalve betrekkingen in een of andere richting — o.a. vertaalwerk uit het Nederlandsch in het Fransch en Engelsch en uit deze talen en het Duitsch in het Nederlandsch; opdrachten voor toezicht op huiswerk (den Haag, Leiden) en voor het geven van schei-, wis- en natuurkunde-lessen, werk als repetitor (anorgan. en organ. chem. enz.); opdrachten voor het bereiden van praeparaten (organische e.a.), voor opsporen en kritisch bewerken van literatuur; research-werk voor chem. fabrieken; analyses (ook ter assisteering van medicus of apotheker); enz. enz.

Ieder, die eenig werk aan te bieden heeft, wende zich tot de Chem. Arbeidsbeurs, Zoeterwoudsche Singel 18, Leiden.

*) Brieven te richten tot de Redactie, Leiden, Zoeterwoudsche Singel 18 (*met ingesloten porto voor doorzending*).

541.126

SYMPOSIUM OVER EXPLOSIEVE REACTIES EN EXPLOSIEVE STOFFEN,

uitgaande van de Secties voor bedrijfschemie en voor physische chemie, gehouden in het Anorg. Chem. Lab. der Universiteit te Leiden, op Dinsdag 20 en Woensdag 21 Maart 1934.

De Voorzitter van de Sectie voor bedrijfschemie, Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg, opende Dinsdag 20 Maart om precies 10 uur de vergadering met een treffende herdenking van wijlen H. M. de Koningin Moeder; zijn toespraak werd door de aanwezigen staande aangehoord. Na een woord van welkom tot de aanwezigen, in het bijzonder tot den vertegenwoordiger van Z. E. den Minister van Defensie, vertegenwoordigers van Leger en Vloot, van de Industrie en tot de Engelsche gasten van de Safety in Mines Research Board, verleent de Voorzitter het woord aan Dr. W. P. Jorissen tot het houden van zijn voordracht „Inleiding en indeeling. Explosiegebieden". Vervolgens worden de voordrachten volgens onderstaand programma gehouden. Bijzondere vermelding verdient nog het feit, dat na elke voordracht een uitgebreide en vruchtbare discussie volgde — het totaal aantal der discussianten bedroeg ongeveer tachtig — hetgeen het nuttig effect van dit Symposium stellig zeer vergroot heeft. In de korte middagpauzes bestond gelegenheid om de explosieapparaten, die door Dr. Jorissen en diens medewerkers worden gebruikt, te bezichtigen, van welke gelegenheid druk gebruik gemaakt werd. Met een woord van hartelijken dank voor de medewerking der deelnemers aan dit Symposium, sloot Dr. W. P. Jorissen (voorzitter der Sectie voor physische chemie) Woensdagmiddag 21 Maart te 5 uur de vergadering.

Voor den inhoud der voordrachten met de daaropvolgende discussie zij verwezen naar het verslag van ieder dezer voordrachten, die in de volgorde, waarin zij in het programma van het Symposium zijn aangegeven, in dit nummer van het Chemisch Weekblad zijn opgenomen.

Voor de Secties voor Bedrijfschemie
en Physische Chemie,
J. P. Werre, secr. Phys.-chem. Sectie.

Programma
van het Explosie-Symposium.

20 Maart, voormiddag (Voorzitter: Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg):

Dr. W. P. Jorissen (Leiden), Inleiding en indeeling. Explosiegebieden.

Ir. A. J. der Weduwen (Artillerie-inrichtingen, Hembrug), Inleiding van explosies en inleidingsspringstoffen.

Ir. G. D. Boerlage en Ir. A. J. van Peski (Bat. Petr. Mij.), Detonatie in verbrandingsmotoren.

20 Maart, namiddag (Voorzitter: Dr. W. P. Jorissen):

Dr. J. A. M. van Liempt (N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven), De explosie van CS_2-NO-mengsels en hare practische toepassing.

Dr. M. J. van der Wal (Leiden), Explosieve reacties van brandbare gassen met stikstofoxyde en stikstofoxydule.

Dr. W. C. de Liefde (N.V. Electro, Amsterdam), De explosiviteit van acetyleen in verschillende vormen.

Prof. Dr. H. I. Waterman (Delft), Een explosie van aethyleen.

Drs. P. A. Jonquière (Leiden), Verhindering van mijngasexplosies.

21 Maart, voormiddag (Voorzitter: Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg):

Dr. P. F. M. de Pauw (N.V. Ned. Springstoffenfabrieken, Naarden), Samenstelling en verbrandingstemperatuur van rookloos buskruit.

A. J. Dijksman (Leiden), De verhindering van gasexplosies door vaste stoffen in poedervorm.

Dr. A. A. van der Dussen (Leiden), Steenkoolstofexplosies.

G. J. O. Zonnenberg (Leiden), Dextrinestof-explosies.

Dr. W. R. van Wijk (B. P. M. Amsterdam), Het tegenhouden van explosies in leidingen.

21 Maart, namiddag (Voorzitter: Dr. W. P. Jorissen):

Prof. Dr. P. van Romburgh (Baarn), Aromatische nitraminen.

Dr. H. F. Coward (Safety in Mines Research Board, Sheffield), Ignition temperature experiments of the late Prof. H. B. Dixon (Concentric tube apparatus).

Dr. J. H. de Boer (N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven), Stabiliteit van metaalaziden.

Dr. J. D. van Roon (N.V. Ned. Springstoffenfabrieken, Muiden), Het meten van de verbrandingssnelheid van buskruit met den indicateur volgens Thring.

Dr. G. de Bruin (N.V. Ned. Springstoffenfabrieken, Ouderkerk a. d. Amstel), De bestrijding van het mondingsvuur bij geschut.

W. P. Jorissen, *Inleiding en indeeling. Explosiegebieden.*

Spreker begon met te wijzen op het belang van een samenkomst als deze, die men kan beschouwen als een „rondetafel-conferentie", waar afgevaardigden van wetenschap, praktijk en techniek samen aanzitten, om van gedachten te wisselen over explosieve reacties en explosieve stoffen. Te verwachten is, dat de voordrachten en discussies stimuleerend zullen werken op verder onderzoek en tot nieuwe toepassingen aanleiding zullen geven.

Tot zijn onderwerp overgaande, wees de spreker er op, dat de explosieve stoffen en explosieve mengsels o.a. het verschijnsel kunnen vertoonen, dat een plaatselijk ingeleide reactie zich door de geheele massa voortbeweegt. Nu zijn er mengsels, die men niet gewend is tot de explosieve te rekenen, bijv. omdat bij de er in voortschrijdende reactie geen of weinig gasontwikkeling plaats vindt. Men denke aan een mengsel van zwavel en ijzer of aan thermiet. Maar de voortbeweging der reactie in zulke mengsels is geheel vergelijkbaar met die in werkelijke explosieve stoffen. Men doet dus beter geen onderscheid te maken tusschen de gevallen, waar de stoffen

of mengsels van stoffen praktisch als explosiva kunnen worden gebruikt en de andere gevallen, waar een plaatselijk opgewekte reactie zich door de massa kan voortplanten.

Onderzoekt men nu de explosieve reacties in mengsels van gassen en (of) dampen, in mengsels van gassen en fijnverdeelde vaste stoffen („stofexplosies"), in mengsels van poedervormige vaste stoffen of in gegelatineerde mengsels van vaste stoffen, dan merkt men een groote analogie op tusschen de in die oogenschijnlijk zeer verschillende gevallen waargenomen verschijnselen.

In de eerste plaats moge gewezen worden op de snelheidscurven. Fig. 1 geeft waarnemingen van Chapman [1]) weer in zake mengsels van waterstof,

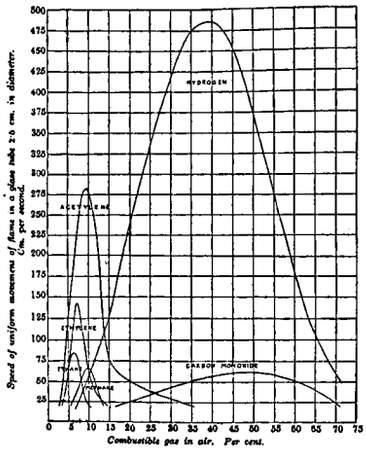


Fig. 26.—Comparison of Speeds of 'Uniform Movement' of Mixtures of Various Combustible Gases with Air. (Chapman.)

Fig. 1.

koolmonoxyde, methaan, aethaan, aethyleen en acetyleen met lucht. Fig. 2, die betrekking heeft op de snelheid van voortplanting der reactie in ijzer-

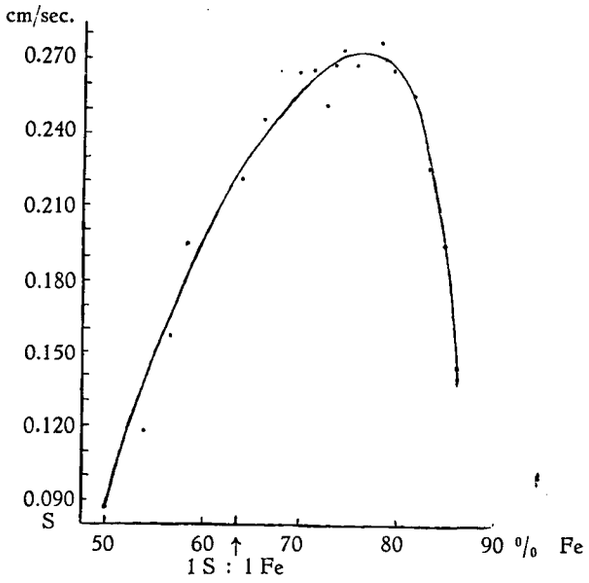


Fig. 2.

zwavel-mengsels (Groeneveld), vertoont een curve, analoog aan die van fig. 1. Ten slotte geeft fig. 3 de tijdcurven weer (Starink) bij gegelatineerde mengsels van schietkatoen en picrinezuur (kromme I) en van schietkatoen, ammoniumdichromaat en picrinezuur (kromme II); men beschouwe daarbij alleen het gedeelte van de kromme beneden 90 % schietkatoen. Daar in plaats van snelheden tijden, n.l. secunden

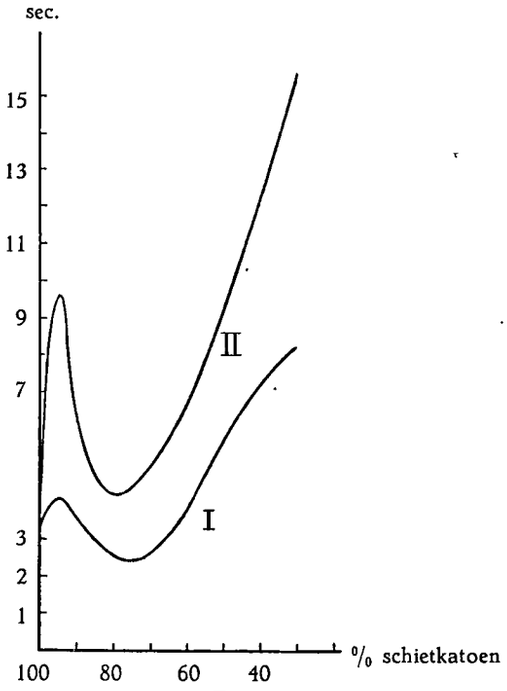


Fig. 3.

per cm, langs de verticale as zijn afgezet, vindt men hier een minimum, waar bij de snelheidskrommen een maximum wordt waargenomen.

Treffend is ook de analogie tusschen de explosiegebieden (reactiegebieden) waargenomen bij ternaire mengsels, hetzij van gassen of dampen, hetzij van vaste stoffen, hetzij van vaste stoffen en gassen. Hier zullen slechts de eerste twee gevallen vergeleken worden, daar de heer Dijksman een mededeeling doet over gebieden, verkregen met fijnverdeelde vaste stoffen en methaan-lucht-mengsels.

In de figuren 4 en 5 worden vergeleken het

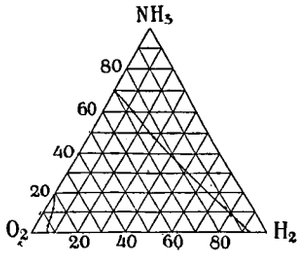


Fig. 4.

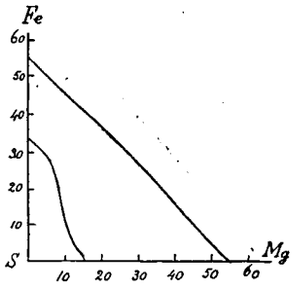


Fig. 5.

explosiegebied van waterstof, zuurstof en ammoniak (Ongkiehong) met dat van ijzer, mag-

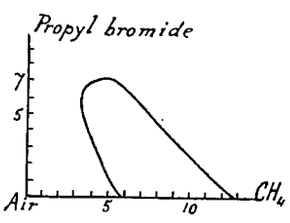


Fig. 6.

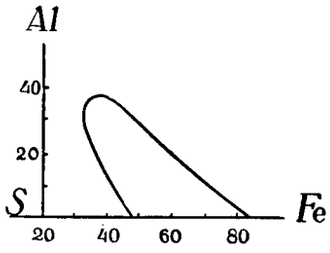


Fig. 7.

[1]) Zie W. A. Bone, Flame and Combustion in Gases, 1927.

nesium en zwavel (Ongkiehong), in de figuren 6 en 7 dat van methaan, propylbromide en lucht (Booij) met dat van ijzer, aluminium en zwavel (Ongkiehong), terwijl de figuren 8 en 9 de proeven weergeven met methaan, aethyljodide en lucht (Booij) en met ijzer, kiezelzuuranhydride en zwavel (Ongkiehong). Deze analogie veroorlooft ons te voorspellen, dat gebieden, die bijv. wel bij mengsels van vaste stoffen, doch tot nu toe niet bij mengsels van gassen of dampen zijn aangetroffen, ook bij laatstgenoemde zullen worden gevonden.

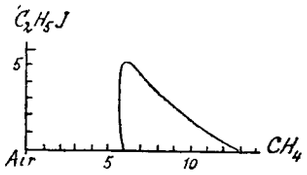


Fig. 8.

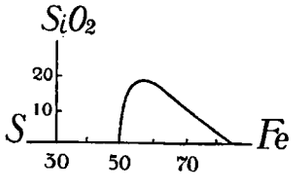


Fig. 9.

Een gesloten gebied bijv. is waargenomen bij mengsels van kiezelzuuranhydride, aluminium en zwavel (Groeneveld, fig. 10), bij boorzuuranhydride-

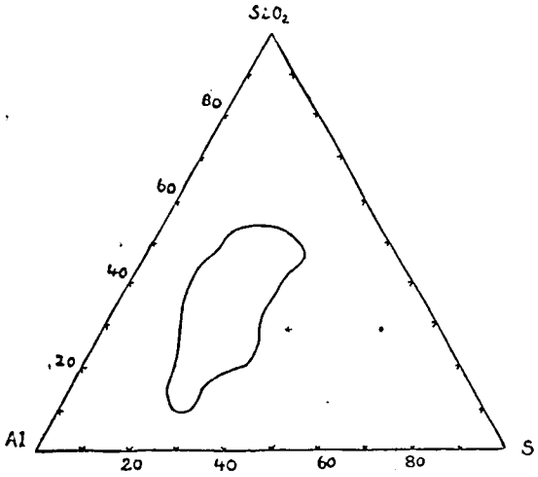


Fig. 10.

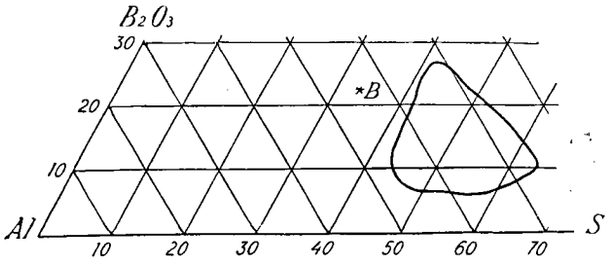


Fig. 11.

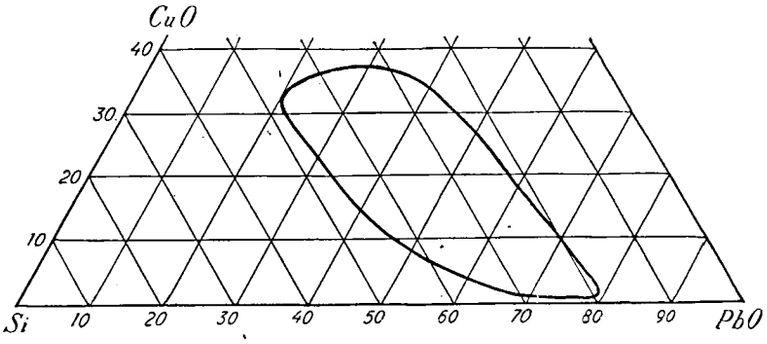


Fig. 12.

aluminium-zwavel (Belinfante, fig. 11) en bij koperoxyde-loodoxyde-silicium (Belinfante, fig. 12). Men kan dit geval dus ook bij gas- of dampmengsels verwachten, al zijn de pogingen (Ongkiehong, Langen van der Valk, van der Wal) nog niet met succes bekroond.

De splitsing van een gebied in twee andere is bij ammoniumdichromaat-ijzer-zwavel verwezenlijkt (Kayser). Fig. 13 vertoont nl. een insnoering bij HK. Toevoeging van 12 % kiezelzuuranhydride bleek nu

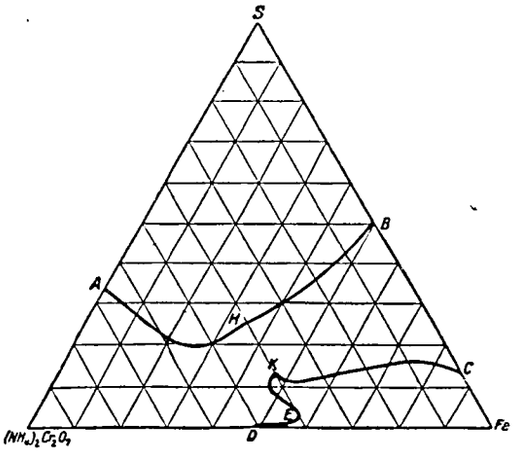


Fig. 13.

de splitsing in twee gebieden teweeg te brengen (fig. 14). De mogelijkheid van een overeenkomstige

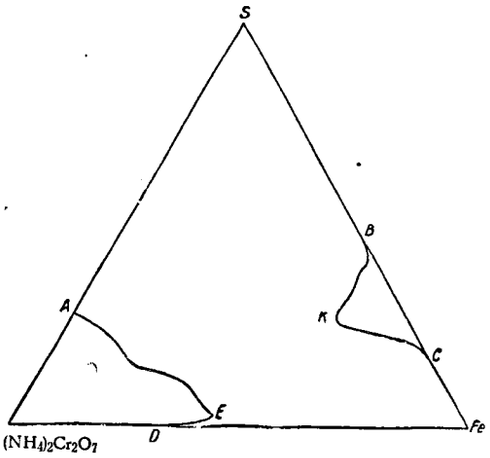


Fig. 14.

splitsing bij gas- en dampmengsels mag dus ook worden ondersteld [2]).

Indien wij de explosiegebieden of reactiegebieden systematisch nagaan, kunnen wij als eenvoudigste geval met het gesloten gebied beginnen (fig. 15). De stoffen geven twee aan twee niet een voortschrijdende reactie tusschen twee explosie-(reactie-)grenzen, daarentegen zijn er een aantal ternaire mengsels, omsloten door den geteekenden cirkel, waarin een reactie — plaatselijk ingeleid — wel voortschrijdt.

Verandering van de omstandigheden (bijv. ver-

[2]) Sedert werd een aanwijzing verkregen bij het systeem methaan-norm butylbromide-lucht (Jonquière). De insnoering bij het gebied waterstof-chloor stikstofoxyde waargenomen (Lindeyer), heeft bij toevoeging van 10% stikstof tot een splitsing in twee gebieden geleid (noot bij de correctie).

hooging van de temperatuur) of van den aard der stoffen kan dit gesloten gebied doen overgaan in een, dat afgebeeld is in fig. 16. De stoffen vertoonen

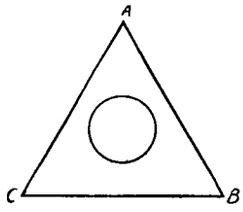


Fig. 15.

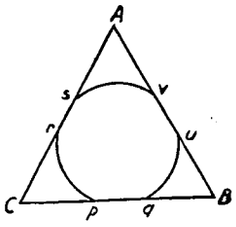


Fig. 16.

twee aan twee explosiegrenzen; men treft dit bij mengsels van zwaveldamp met waterstof en zuurstof aan. Het stelsel kaliumdichromaat-zwavel-aluminium is een voorbeeld bij vaste stoffen (Kayser, fig. 17).

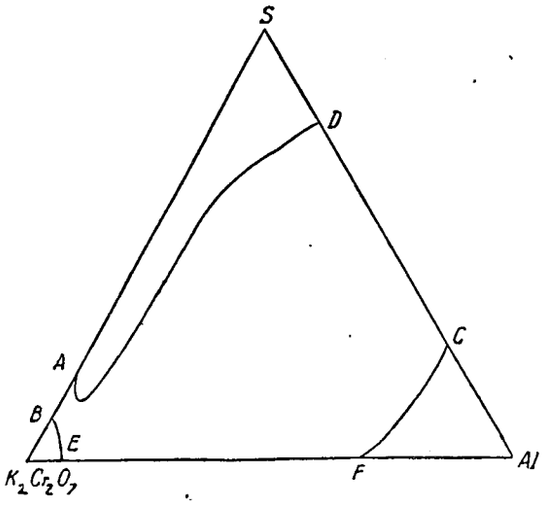


Fig. 17.

Ook kan het voorkomen, dat het gesloten gebied zich slechts naar ééne zijde van den driehoek heeft uitgebreid (figuren 18 en 19) of naar twee zijden (figuur 20). Deze gevallen zijn het meest waargenomen.

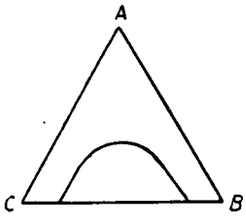


Fig. 18.

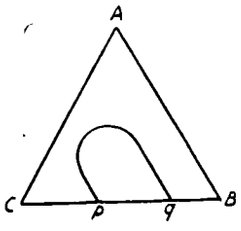


Fig. 19.

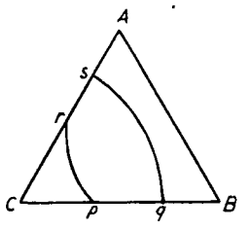


Fig. 20.

Fig. 18 stelt bijv. de dooving voor van mengsels van brandbare gassen en lucht of zuurstof door inerte gassen, niet-brandbare dampen of fijnverdeelde niet brandbare vaste stoffen [3]). In fig. 21 vindt men den invloed van helium, kooldioxyde, stikstof en argon op explosieve mengsels van N_2O en H_2 weergegeven (Posthumus). Van sommige dampen zijn reeds geringe hoeveelheden voldoende om gasexplosies te verhinderen. Zoo is van isoamylbromide slechts ongeveer 1.5 vol. % damp noodig om methaan-lucht-ontploffingen te verhinderen (Hermans) [4]).

Fig. 19 geeft het geval weer, waarbij de „doovende" stof wel boven zeker percentage de voortschrijding der reactie verhindert, maar beneden die

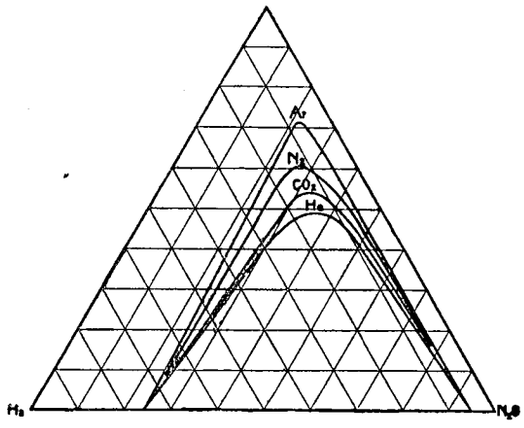


Fig. 21.

waarde de benedengrens der stoffen C en B doet dalen. Zoo verlaagt propylbromide de benedenexplosiegrens van methaan-lucht-mengsels, totdat het dampgehalte ongeveer 5 % bedraagt. Boven 7.5 % damp vallen de explosiegrenzen echter samen (Booij); zie fig. 6.

Het geval, voorgesteld in fig. 20, is bijv. dat van een mengsel van twee brandbare gassen en lucht of zuurstof.

Indien het eene brandbare gas bij zijn explosie met lucht geen merkbaren invloed uitoefent op de explosie van het andere gas met lucht, kunnen de gassen elkaar vervangen in hoeveelheden, die een zelfde fractie zijn van hun benedenexplosiegrenzen. Zij gehoorzamen dan aan de formule van Le Chatelier $\frac{n_1}{N_1} + \frac{n_2}{N_2} = 1$, waarin N_1 en N_2 de benedenexplosiegrenzen van de twee brandbare gassen zijn en n_1 en n_2 de percentages van deze gassen, welke te zamen een explosief grensmengsel vormen. Deze formule stelt een rechte lijn voor, die stukken N_1 en N_2 van de assen afsnijdt, wanneer n_1 en n_2 de loopende coördinaten zijn. Voldoen de waarnemingen nu aan de formule van Le Chatelier, dan liggen de grensmengsels dus op een rechte lijn. Rechte lijnen zijn, zoowel bij de beneden- als bij de bovengrens gevonden o.a. in het stelsel methaan-koolmonoxyde-lucht (Booij). In 't algemeen zijn echter de lijnen, die de grensmengsels vereenigen en dus de explosiegebieden insluiten, niet recht, zooals bijv. bij methaan met isobutylchloride en lucht (Booij, fig. 22) of aether met stikstofoxydule en zuurstof of lucht (Ongkiehong, fig. 23).

Een uitbreiding van het gebied naar een hoekpunt van den driehoek vindt plaats, indien in een der stoffen (B), ook zonder aanwezigheid van een andere, een voortschrijdende reactie kan plaats vinden (fig. 24). Voorbeelden zijn acetyleen bij een druk boven zekere grens, schietkatoen, ammoniumdichromaat (voor laatstgenoemde stof zie ook fig. 13). Kunnen twee der drie stoffen, zonder met een andere gemengd te

[3]) Zie ook de voordracht van den heer Dijksman.

[4]) Zie ook de voordracht van Drs. Jonquière.

zijn, een voortschrijdende reactie vertoonen, dan heeft men het geval, voorgesteld door fig. 25. Voor

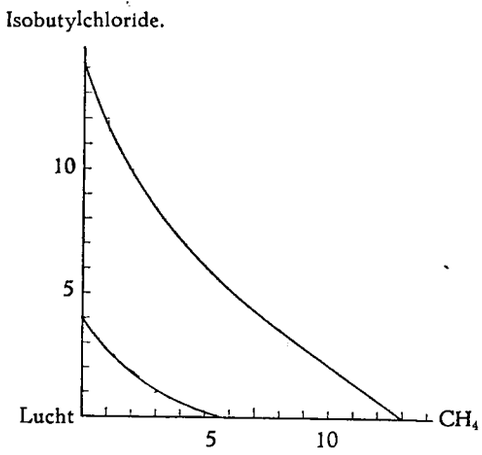


Fig. 22.

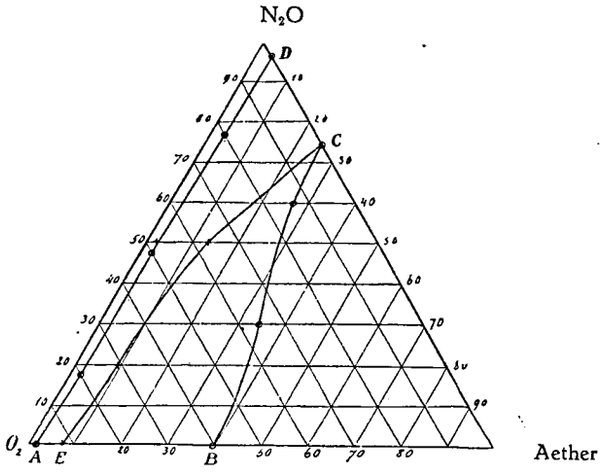


Fig. 23.

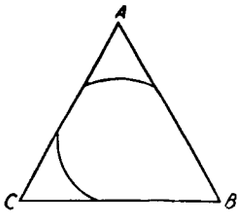


Fig. 24.

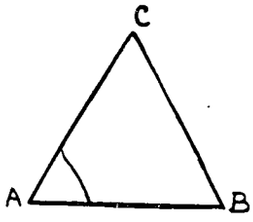


Fig. 25.

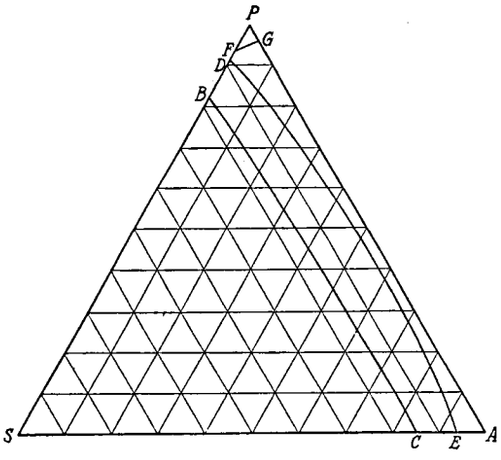


Fig. 26.

het stelsel schietkatoen-ammoniumdichromaat-pikrinezuur zie men het gebied SAGF in fig. 26. (De gebieden SCB en SDE behooren bij de stelsels schietkatoen-kaliumchloride-natriumchloride en schietkatoen-trinitrotoluol-diphenylamine).

De spr. wijst er ten slotte op, dat het medegedeelde slechts beoogt, een beknopte inleiding te zijn. Zoo is de vermelding van experimenteele bijzonderheden achterwege gebleven; eveneens de theoretische behandeling van explosieve reacties [5]).

Dr. W. R. van Wijk vraagt, of een invloed van de temperatuur op de werking van explosiedoovers bekend is.

De spreker antwoordt, dat de proeven met gassen en dampen bij gewone temperatuur zijn genomen; een invloed van de temperatuur op de werking der doovers is niet onderzocht. Wel is bekend, dat de explosiegrenzen door verhooging van de temperatuur worden verwijd.

De heer G. Zonnenberg merkt hierbij nog op, dat ook bij stofexplosies (dextrine) een verlaging van de benedengrens bij temperatuursverhooging is waargenomen.

Ing. D. J. W. Kreulen vraagt, of de reactiesnelheid in een explosiegebied steeds van de grens naar binnen toeneemt, dan wel, of het mogelijk is, dat in het centrum van een reactiegebied een reactieloos gedeelte voorkomt.

De spreker antwoordt, dat hem het laatste niet waarschijnlijk voorkomt. Wel kan, zooals reeds medegedeeld, een vernauwing in het gebied optreden en ten slotte een splitsing in twee gebieden.

Ir. J. A. Verhoeff vraagt, of reeds onderzoekingen zijn verricht met oliën (aliphatische verzadigde koolwaterstoffen en esters) en zuurstof. Deze vraag wordt gesteld naar aanleiding van een hevige explosie, die eenige jaren geleden plaats vond in een groote Nederlandsche fabriek. In een getrokken stalen cylinder, dienstdoende als stootkussen van een emulgeerapparaat, bevond zich paraffine-olie. In plaats van lucht werd bij vergissing een zuurstofcylinder gebruikt om de spanning in genoemden cylinder tot 40 atmosfeeren op te voeren. De invoer van de zuurstof geschiedde juist boven het vloeistofniveau, zoodat een verstuiving tot nevel moet hebben plaats gevonden. Na ongeveer 8 minuten volgde een hevige ontploffing, waardoor de cylinder in een groot aantal stukken uiteen werd geslagen en ernstige persoonlijke en materieele schade werd aangericht. In verband hiermede zou de vrager willen weten, of een mengsel van lucht met fijn verdeelde olie bij kamertemperatuur gevaarlijk kan zijn.

De spreker antwoordt, dat vermoedelijk reeds langzamerhand een oxydatie van de olie had plaats gevonden, waarbij producten kunnen zijn ontstaan, die bij den invoer van de zuurstof plaatselijk tot zelfontbranding (gloeiing) zijn geraakt. Daardoor is dan het mengsel van fijnverdeelde olie en zuurstof

[5]) Nadere gegevens vindt men in de te Leiden bewerkte dissertaties van J. H. A. P. Langen van der Valk (1927), K. Posthumus (1929), J. Booij (1930), A. A. van der Dussen (1933), M. J. van der Wal (1933), J. van Heiningen (1934) en P. A. Jonquière (1934) en de daarin aangehaalde literatuur (bijv. de verhandelingen met J. Velišek, J. C. Meuwissen, B. L. Ongkiehong, G. M. A. Kayser, J. J. Hermans e. a. in het Rec. trav. chim. sedert 1924 en elders.

tot ontploffing gebracht. De ontstekingstemperatuur was door de vervanging van lucht door zuurstof verlaagd.

Ir. J. A. Verhoeff vraagt verder, hoe de explosies verklaard kunnen worden, die wel optreden in reduceerventielen voor zuurstof. Dat deze veroorzaakt zouden worden (zooals men veelal onderstelt) door de compressiewarmte, optredend in het verbindingskanaaltje tusschen zuurstofflesch en reduceerkamer, is, naar bij meent, niet juist, daar hem bleek, dat slechts temperatuursverhoogingen van 15 tot 16° C optreden (geregistreerd met een thermo-element) en bovendien reduceerventielen in vol bedrijf ook wel in brand geraken.

De spreker vraagt wederkeerig, of hier een langzame oxydatie van een of andere organische stof kan hebben plaats gevonden, met een ten slotte optredende zelfontbranding.

A. J. der Weduwen, *Inleiding van een explosie en inleidingsspringstoffen.*

Een explosief verloopende reactie eischt, al naar den aard van de springstof en de wijze, waarop de ontleding plaats heeft, den toevoer van een zekere hoeveelheid inleidingsenergie. Toen men alleen nog maar het klassieke zwarte buskruit kende, baarde deze inleiding weinig zorgen, omdat een plaatselijke temperatuurverhooging, met behulp van een open vlammetje of een smeulende lont, voldoende was om de gewenschte reactie in te leiden.

De moderne nitro-springstoffen daarentegen zouden nimmer een rol gespeeld hebben, wanneer men niet op de gedachte gekomen was, de inleiding met behulp van andere springstoffen te doen plaats hebben. Het is Alfred Nobel geweest, die dit principe in vollen omvang heeft toegepast, toen hij zijn slagpijpje met slagkwik invoerde.

Behalve slagkwik bleken er nog een paar andere springstoffen voor dit doel geschikt, doch slagkwik bleef den boventoon voeren. Dit bracht Able er toe, te veronderstellen, dat de in slagkwik optredende detonatiegolf synchroon zou zijn met die, welke door detoneerend slagkwik in de secondaire springstoffen werden opgewekt. Een tekort aan overeenstemming in die golfbewegingen, wanneer een andere inleider dan slagkwik gebruikt werd, moest gecompenseerd worden door een grootere hoeveelheid van dien anderen inleider. Verschillende omstandigheden leidden er toe, dat deze hypothese niet houdbaar bleek. Able's tijdgenoot Berthelot kon zich er reeds niet mede vereenigen. Deze bekende onderzoeker schreef de overdracht geheel toe aan de, door de botsende moleculen der gasvormige ontledingsproducten, opgewekte stootwerking. Een kracht, welke vanzelfsprekend verband moest houden met de in de inleidingsspringstof opgehoopte en bij de detonatie vrijkomende energie. Verschil in inleidingsvermogen zou dus terug te voeren zijn tot verschil in energie-inhoud.

Daarnaast meende men, dat de inleidingsspringstoffen zich ten opzichte van deze vrijkomende energie gunstig moesten afsteken, tegenover de z.g. indirecte explosiestoffen.

Aan de hand van de thermo-dynamica van die dagen, meende men aanvankelijk, dat de springstof met het grootste endotherme karakter de beste inleider moest zijn. Wanneer men in aanmerking neemt, dat de explosieve verbindingen als regel niet in hun elementen uiteenvallen, behoeft het geen betoog, dat hier mis getast werd. Daarna nam men de vrijkomende (explosie)warmte als basis, op de voet gevolgd door het z.g. „karakteristieke product" van Berthelot, waarin naast de vrijkomende warmte, het explosievolume in de waardeering werd betrokken. Behalve dat de vergelijking op deze wijze overeenkomstige ontledingsproducten veronderstelt, welke in werkelijkheid niet voorkomen, leverde dit gegeven, wanneer men het betrekking doet hebben op gelijke volumina van de vaste springstof, geen houvast voor een indeeling naar soort en meer of mindere practische bruikbaarheid als inleidingsspringstof.

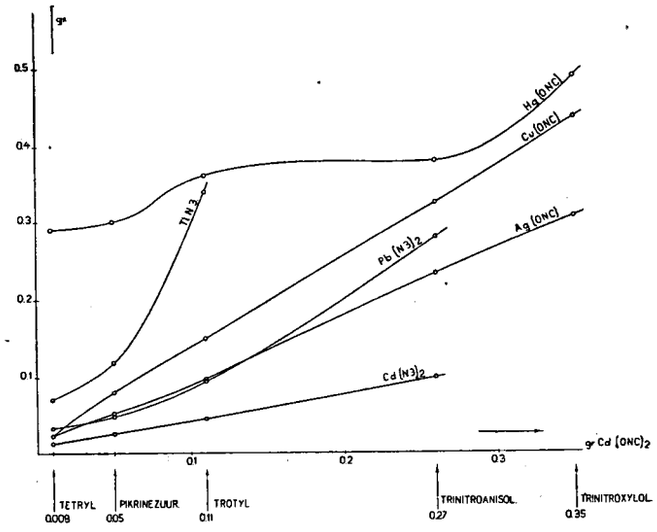
Op deze wijze kwam men dus niet verder, doch dat kon ook niet, omdat een springstofwaardeering nimmer alleen op de bij de explosie vrijkomende energie gebaseerd kan worden. Niet de hoeveelheid geeft den doorslag, doch de tijd waarin deze energie vrijkomt. De snelheid dus, waarmede de explosief verloopende reactie zich door de massa voortplant.

Verschillende onderzoekers hebben nu naar een waarde-meter gezocht, waarin beide grootheden in hun goede verhoudingen tot uiting komen. Het loodblok van Trauzl is een voorbeeld van een relatieve maat voor dit brisantiebegrip. Men vergelijkt daarbij de onder bepaalde omstandigheden door verschillende springstoffen te weeg gebrachte uitbuiging van een loodblok. Men gaat hierbij van het principe uit, hoe grooter explosiesnelheid, hoe meer kans dat de explosie in eigen volume plaats heeft, hoe grooter oogenbliksdrukken, hoe grooter de uitbuiging. Kast stelde de brisantie van een springstof gelijk aan de getallenwaarde van het product van de energieontwikkeling per volume-eenheid en de explosiesnelheid. Hij maakte dus op deze wijze vergelijking van absolute waarden mogelijk, afgescheiden dan van de practische onmogelijkheid de explosiesnelheid van stoffen als slagkwik, loodazide enz. rechtstreeks te bepalen. Noodgedwongen vervalt men daardoor in vele benaderingen bevattende berekeningen. Noch de relatieve, noch de absolute methode, geven evenwel, met inachtneming van de resultaten in gelijke volumina, verschillen te zien, welke tot de conclusie zouden kunnen leiden, dat inleidingsspringstoffen door een grootere brisantie zouden worden gekenmerkt.

We zien dus tot nu toe geen opvallende verschillen, welke een grens zouden kunnen doen trekken en toch kende men reeds de groote verschillen tusschen de inleidingsspringstoffen onderling, welke niet tot gevoeligheidsverschillen waren terug te brengen. Waar berusten deze dan op?

Het is de verdienste van Wöhler en Martin geweest, dat zij deze laatste verschillen op een overzichtelijke wijze hebben aangetoond. Zij bepaalden n.l. de minimum (grens)-hoeveelheden, welke van verschillende inleidingsspringstoffen noodig waren om onder bepaalde omstandigheden één in gevoeligheid en brisantie afnemende reeks van secondaire springstoffen tot volledige explosie te brengen. Zij brachten deze gegevens op de volgende wijze in grafiek. Op de abcis werden de grenshoeveelheden cadmiumfulminaat uitgezet, welke de springstoffen van bovenbedoelde reeks voor volledige explosie ter inleiding behoeven. Als ordinaat volgden,

boven de op deze wijze gefixeerde punten, de grenshoeveelheden voor de overige inleidingsspringstoffen. Uit den loop der krommen valt in de eerste plaats op, dat geen der inleidingsspringstoffen een



specifiek inleidingsvermogen vertoont, t.o.v. één der indirecte springstoffen. Duidelijk springt verder in het oog, dat geen der krommen bij verlenging door de oorsprong loopt. Dit wil dus zeggen, dat wanneer wij de reeks in de richting trotyl ⟶ tetryl vervolgen tot oneindige gevoeligheid naast groote brisantie van de in te leiden springstof er steeds een, naar den aard der inleidingsspringstof, varieerende grenshoeveelheid noodig is, welke voor slagkwik ± 0.3 gram en voor loodazide ± 0.02 gram bedraagt. Deze grenshoeveelheid is een maat voor het eigengebruik van de inleidingsspringstof en geeft de hoeveelheid aan, welke gedurende het tijdsbestek, hetwelk verloopt tusschen de inleiding van de primaire springstof en het punt waarop de inleidingsspringstof op de kritische explosiesnelheid is gekomen, verbruikt wordt. Vanaf dat oogenblik begint dus eerst de overdracht van den inleider op de ingeleide springstof. Uit het vlakke verloop van de kromme voor slagkwik is nu ook duidelijk, waarom het slagkwik nog steeds de inleider bij uitnemendheid is en lange jaren als *de* inleidingsspringstof werd bsschouwd.

Slagkwik heeft dus een relatief kleine aanloopversnelling van de explosiesnelheid, doch is de kritische snelheid éénmaal bereikt, dan is het inleidingsvermogen practisch oneindig. De grafiek geeft nu meteen aan, op welke wijze dit aan slagkwik verbonden bezwaar te ondervangen is. Plaatst men het slagkwik dicht bij den oorsprong op de abscis, dan ziet men, dat ± 0.02 gram loodazide in staat moet zijn het slagkwik tot volledige explosie te brengen. Men heeft hiermede dus een middel aan inleidingsspringstof te besparen, hetgeen van niet te onderschatten voordeel is, omdat de veel veiligheidsmaatregelen eischende fabricage van inleidingsspringstoffen, deze springstoffen buitengewoon duur maken. Op deze wijze is men in staat met 0.01 à 0.02 gram loodazide de grenshoeveelheid voor slagkwik van 0.3 gram terug te brengen tot 0.03 gram. Vanzelfsprekend is daarnaast de geheele vervanging van slagkwik door loodazide een materiaalsbezuiniging.

We hebben gezien, dat tusschen de verschillende springstoffen geen practische verschillen bestaan wat energieinhoud, detonatiesnelheid en de daaruit afgeleide brisantie betreft. Eénmaal op de kritische explosiesnelheid gebracht, moet dus een stof als tetryl evengoed in staat zijn als inleider te fungeeren als slagkwik en loodazide. Dit in aanmerking nemende en de grafiek als verdere basis, behoeft het ons niet meer te verwonderen, dat het moderne slagpijpje een onderste lading heeft van ± 2 gram van het vrij onschuldige tetryl en een bovenlading van ± 0.2 gram loodazide. Ten opzichte van het pijpje van weleer met 2 gram slagkwik, is de hoeveelheid inleidingsspringstof dus met ± 90 % verminderd.

Het werk van Wöhler en Martin heeft meer dan dat van anderen bijgedragen tot de vorming van een juist inzicht in de zich bij de inleidingsspringstoffen voordoende verhoudingen.

Een bespreking van de andere, eveneens in de grafiek opgenomen, inleidingsspringstoffen blijve achterwege, omdat deze springstoffen uit practisch oogpunt van weinig of geen beteekenis zijn.

Als slot moge naar de volgende literatuur verwezen worden: M. Berthelot, La force des matières explosives (1883); Wöhler, Z. angew. Chem. 1911, 2089 e.v.; Escales en Stettbacher, Initialexplosivstoffe (1917); Kast, Z. ges. Schiess- Sprengstoffwesen 1913, 65 e.v.; Wöhler en Matter, Ibid. 1907, 181 e. v. en 1917, 1 e. v.

Discussie.

Dr. G. de Bruin merkt op, dat al is er geen principieel verschil tusschen directe en indirecte springstoffen, het gradueele verschil toch zoo groot is, dat een indeeling in directe en indirecte springstoffen gerechtvaardigd is.

De spreker antwoordt, dat hij dit mogelijk niet voldoende heeft doen uitkomen, doch dat de bedoelde indeeling zeer zeker gehandhaafd moet blijven, daar de gradueele verschillen zelfs zeer groot kunnen zijn.

De heer J. J. Hermans vraagt, of niet de grootte van den drukstoot, meer dan de totaal vrijkomende energie, den doorslag geeft voor de werking eener inleidende springstof.

De spreker antwoordt, dat dit op zekere hoogte juist is, doch men moet in aanmerking nemen, dat de vrijkomende energie en de explosiesnelheid samenwerken tot de vorming van den drukstoot en de grootte daarvan bepalen, Zou men den drukstoot kunnen meten, dan zou dit zeer zeker een prachtig gegeven zijn. Nu dit nog niet mogelijk is, moet men zich tot energie en explosiesnelheid bepalen.

Toch blijft een vergelijking, ook met behulp van deze grootheden, vooralsnog op weinig zekere gegevens berusten, omdat de in de literatuur voor de verschillende stoffen genoemde getallen op van elkaar verschillende manieren bepaald zijn.

G. D. Boerlage en A. J. van Peski, *Detonatie in verbrandingsmotoren.*

In hoeverre het juist is, het spraakgebruik volgende, bij „kloppende" motoren van explosie of detonatie te spreken, kome later aan de orde, een feit is het, dat wat hier bedoeld wordt, juist dat onbeheerschte, uiterst snelle deel der verbranding is, dat de moderne motortechniek zooveel mogelijk

tracht te vermijden; de naam „explosiemotor" heeft dan ook gelukkig afgedaan.

Detonatie in motoren is een nog onvoldoend doorgrond probleem. Ir. van Peski wierp dit zelfs op als bezwaar, toen ik hem vroeg het chemisch gedeelte dezer bijdrage te verzorgen; een bepaalde theorie wilde hij niet voorstaan.

Toch kunnen wel enkele belangrijke inzichten worden medegedeeld. Wij spraken daarom af, dat door mij een algemeen technisch en chemisch overzicht zou worden gegeven, terwijl Ir. van Peski zich bij de discussie dan voor beantwoording van vragen op chemisch gebied beschikbaar stelde. Nu wil het toeval, dat kort geleden uit Engeland gevraagd werd om een lezing, in het bijzonder over de proeven betreffende thermische stabiliteit van brandstoffen, welke het Proefstation Delft tezamen met Dr. W. J. D. van Dijck had genomen. Een uittreksel van die lezing vindt U in dit overzicht en Dr. van Dijck stelt zich evenzeer bij de discussie beschikbaar voor beantwoording van vragen zijn werk betreffende. De lezing is aldus wel eenigszins uitgegroeid in eene richting, anders dan oorspronkelijk gedacht, en het chemisch zwaartepunt is wel iets verschoven, maar dit zal slechts te meer stof voor discussie kunnen opwerpen. Nadrukkelijk zij nog eens gezegd, dat wij de hier gegeven voorstellingen van zaken slechts als een aantal werkhypothesen beschouwen. Wilt ons dus eventueele punten van tegenspraak niet verwijten, maar deze met ons gebruiken als wegwijzers naar de kern van het probleem.

Voor klopverschijnselen, zoowel in benzine- als in Dieselmotoren, kunnen wij den algemeenen term „kloppen" (ook wel „stooten" en de drie bijzondere termen „tikken", „kloppen" en „bonken" gebruiken, welke termen merkwaardig zijn, doordat zij in zekere mate de waargenomen toonhoogte aangeven: de klank i wijst op circa 5000, de klank o op circa 1500, de klank onk op circa 500 trillingen per seconde. Wat is oorzaak en gevolg van dit kloppen; hoe kan het bestreden worden?

Analyseeren wij eerst de verbranding in *benzinemotoren*: een mengsel wordt gecomprimeerd, een vonk leidt de verbranding in. Geschiedt dit bij lage compressie, dan wordt een relatief *langzaam voortschrijdende vlam waargenomen* (fig. 1A). Geschiedt

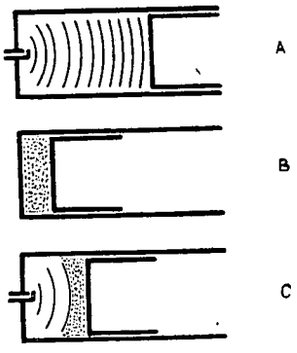


Fig. 1.

dit echter bij abnormaal hooge compressie en schakelt men de vonk uit, dan ontstaat (fig. 1B) het beeld van *simultane verbranding*, d. w. z. in zeer vele punten wordt gelijktijdig een reactie geboren, welke relatief langzaam groeit tot een vlam en ten slotte explosief kan eindigen (noodzakelijk is dit laatste allerminst). In de praktijk vindt men als het ware de twee verschijnselen naast elkaar: *een voortschrijdende vlam (begingas) comprimeert het nog onverbrande deel der lading (eindgas) in een mate, welke tot simultane verbranding daarvan leidt* (fig. 1C).

Beide verschijnselen toonen een vlam; de wijze van ontstaan en van uitbreiding en daardoor de snelheid van uitbreiding dezer vlammen zijn echter verschillend: de geleidelijke verbranding van het „begingas" is aanleiding tot de explosieve verbranding van het „eindgas".

Het behoeft geen betoog, dat als regel kan gelden: hoe grooter de hoeveelheid eindgas en hoe hooger de compressie, hoe feller ook de ontbranding van dit eindgas. Aangenomen werd, dat voor ieder deel van het eindgas geldt, dat de toeneming van den druk aanleiding geeft tot zelfontsteking nog vóórdat de vlam van het begingas tot dat deel is doorgedrongen. Maar volkomen scheiding der twee processen in den motor is natuurlijk niet denkbaar; men moet aannemen, dat de vlamsnelheid (begingas) buiten verhouding snel toeneemt, zoodra zelfontsteking in het eindgas dreigt; deze zelfontsteking echter dreigt min of meer naar mate het mengsel meer of minder „klopvast" is: hoe langer het eindgas weerstand biedt, hoe beter.

Analyseeren wij nu de verbranding in een *Dieselmotor* (fig. 2). Hier wordt lucht gecomprimeerd

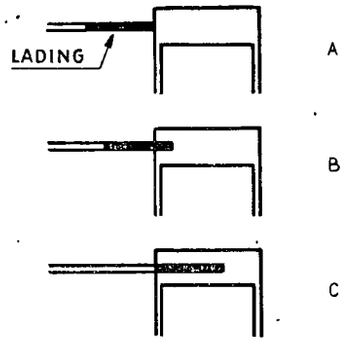


Fig. 2.

en brandstof bij hoogste compressie ingespoten, hetgeen tot simultaan-verbranding van het eerst ingespoten deel der lading leidt. Het is duidelijk, dat, hoe grooter een hoeveelheid ingebrachte brandstof is, alvorens ontbranding plaats vindt, hoe feller deze ontbranding zal zijn. Ook hier kan sprake zijn van „simultaan-verbranding", al is het mengsel minder gelijkmatig dan in fig. 1b; ook hier worden termen als explosie en detonatie veel gebruikt.

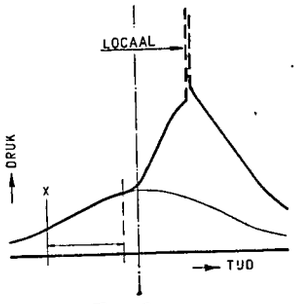


Fig. 3.

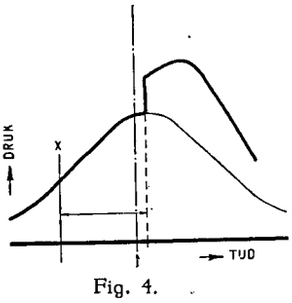


Fig. 4.

De figuren 3 en 4 toonen de typische vormen van simultaan verbranden in benzine- en Dieselmotoren. Bij den benzinemotor ziet men de geleidelijke drukstijging bij vlamvorming in het begingas, gevolgd door de plotselinge drukstijging bij de explosie van het eindgas. Bij den Dieselmotor ziet men de plotselinge drukstijging bij de explosie van eerst ingevoerde brandstof, gevolgd door de geleidelijke drukstijging bij verbranding van de verder ingevoerde brandstof.

Wij kunnen bij deze figuren ook duidelijk de *„uitstelperiode"* der ontbranding waarnemen. Bij den benzinemotor loopt de druk direct na de vonk niet of ternauwernood op boven de eigen compressielijn; bij den Dieselmotor, direct na de injectie, evenmin. Bij den benzinemotor moeten wij echter twee uitstelperioden onderscheiden: naast de genoemde uitstelperiode van het „begingas" valt namelijk nog een uitstelperiode van het „eindgas" waar te nemen, welke laatste in vele opzichten overeenkomt met de uitstelperiode in den Dieselmotor. Daar het eindgas in den benzinemotor echter met den tijd in kwantum afneemt, n.l. als het ware ingevreten wordt door de voortschrijdende vlam van het begingas, is een grootere uitstelperiode bij het eindgas aanleiding eenerzijds tot tempering der explosie door kleiner kwantum, anderzijds echter tot versterking door hoogere compressie. Bij den Dieselmotor is een grootere uitstelperiode binnen practische grenzen steeds aanleiding tot versterking. Ook is bij een Dieselmotor de uitstelperiode afhankelijk van de compressie-verhouding ε van den motor, d.i. van de verhouding:

$$\varepsilon = \frac{\text{slagvolume} + \text{verbrandingsruimte}}{\text{verbrandingsruimte}}.$$

Bij een benzinemotor geldt hetzelfde voor de verbranding van het „begingas"; maar de uitstelperiode bij de verbranding van het „eindgas" is afhankelijk van de compressie-verhouding, welke in dit eindgas bereikt wordt vóór de ontbranding, als gevolg niet alleen van het opdringen van den zuiger, maar ook van het „opdringen" van de vlam. Men zou voor het eindgas een „eindgascompressielijn" kunnen opteekenen, welke door zuigercompressie en vlamcompressie (begingas) ontstaat (fig. 5), uit welke

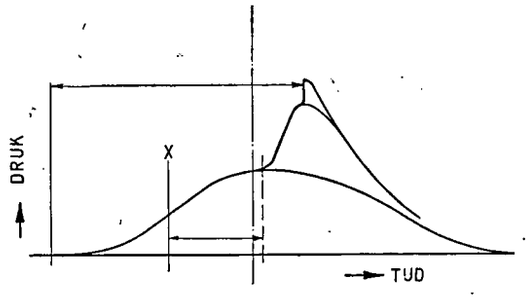


Fig. 5.

eigen compressielijn de eindgas-verbrandingslijn dan met meer of minder uitstel aftakt.

Aldus beschouwd blijkt de eindgas-verbranding in den benzinemotor in vele opzichten overeen te komen met de verbranding in den Dieselmotor. Dat deze overeenkomst werkelijk aanwezig is, blijkt ook uit de volgende twee proeven:

1. In een benzinemotor met variable compressie-verhouding (de z.g. C. F. R.-benzine-beproevingsmotor) hebben wij voor benzines van verschillende „klopvastheid" (bepaald in octaancijfers) de compressie-verhouding ε bepaald, waarbij gelijke klopsterkte optreedt. Vervolgens werd de vonk uitgeschakeld en de compressie-verhouding bepaald, waarbij zelfontsteking d.i. bovengenoemde simultane verbranding optrad. Fig. 6 toont deze proef: A en B betreffen resp. beginnend en regelmatig kloppen bij vonk; C en D betreffen beginnend en regelmatig kloppen zonder vonk. Zooals men ziet, stemmen de lijnen C en D in principe met de lijnen A en B overeen; toch moet men bij de lijnen C en D eerder aan een Dieselmotor-proces dan aan een benzinemotor-proces denken.

2. Door bijmenging van Dieselbrandstoffen in benzine werd nagegaan, in hoeverre de klopvastheid van Dieselbrandstoffen (bepaald met een Dieselmotor in ceteengetallen, uitgedrukt in het percentage van een gelijkwaardig mengsel van ceteen en α-methylnaphtaline) kon worden teruggevonden uit de octaanwaarden (als bepaald in den C. F. R.-benzinemotor en uitgedrukt in het percentage van gelijkwaardig mengsel van n. heptaan en 2.2.4 trimethylpentaan (iso-octaan)) der mengsels. Dit bleek zeer goed mogelijk.

Aangezien zelfontsteking in Dieselmotoren bij uitstek gewenscht wordt en in benzinemotoren bij uitstek gevreesd wordt, is het duidelijk, dat voor beide motorsoorten studie der zelfontsteking onder motorcondities noodzakelijk is.

Fig. 7 geeft een schematisch beeld van de ver-

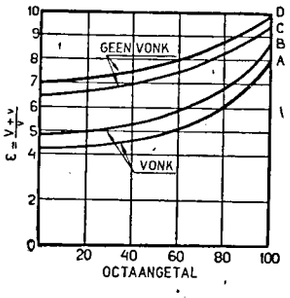


Fig. 6.
Krommen van constante klopsterkte.
A en B met vonk.
C en D zonder vonk.

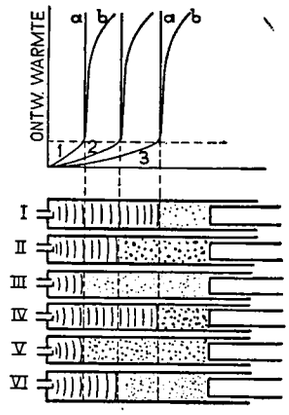


Fig. 7.
I. zwak } mengsel
II. normaal
III. rijk
IV. antiknock
V. pro „
VI. eindgaskoeling
1, 2, 3. uitstelperiode in eindgas
a en b. normaal en traagbranden

branding van het eindgas in benzinemotoren bij gebruik van verschillende brandstofmengsels; eenvoudigheidshalve is hier een constante verbrandingssnelheid van het begingas verondersteld; de zuiger staat in eind-compressiestand.

Bij bovenbeschreven proef met uitgeschakelde vonk werd een klopgeluid waargenomen, dat overeenkwam met het normale klopgeluid bij vonkontsteking in dezen motor. Toch was er een verschil: feitelijk werd bij bedrijf met vonk een „klop"- en een „tik"-geluid waargenomen, het eerste zeer

krachtig, het tweede zwak; bij bedrijf zonder vonk was het klopgeluid onveranderd, het tikgeluid echter nog slechts even merkbaar. Proeven hebben nu aangetoond, dat locaal zeer hooge drukken kunnen optreden bij vonkontsteking. Terwijl de verbrandingsdruk in een benzinemotor, als opgeteekend in motordiagrammen, slechts circa 30 atm. bedraagt, kan de *locale druk* in de verbrandingsruimte, als de motor klopt, tot 100 atm. stijgen (zie fig. 3). Dit laatste geval zouden wij wel in het bijzonder met detonatie willen aanduiden en is dan toe te schrijven aan in het nauw gedreven eindgas, waarvan de ontbranding een tikgeluid veroorzaakt. De drukstijging in Dieselmotoren heeft een minder locaal karakter; toch wordt ook daar, zij het in veel mindere mate, het tikgeluid waargenomen.

Een globale berekening betreffende hetgeen trillen kan bij een automobielmotor toonde dan ook aan, dat verwacht moet worden, dat de lading trilt (of een echo-effect van een localen stoot afkomstig vertoont) met 5000 of meer trillingen per seconde (tik), dat de wanden trillingsgetallen van dezelfde grootte kunnen toonen (tik), dat een buigende as met samenhangende deelen een klopgeluid van 1000 tot 2000 trillingen kan toonen (klop), terwijl torsietrillingen in die as met minder dan 500 trillingen per seconde het bonkeffect kunnen geven.

De conclusie is nu als volgt: door plotselinge verandering van den druk raakt de lading in trilling (tik) en worden motordeelen in trilling gezet, in welk laatste geval al naar het trillingsgetal van tik, klop of bonk gesproken kan worden.

Bij het meten van de klopvastheid van benzines wordt nu de z.g. „*bouncing pin*"-methode toegepast, welke berust op electrische waarneming van het opstooten van een stalen pen, rustende op een in den wand van de verbrandingskamer aangebracht stalen membraan. Het is wel merkwaardig, dat bij de bovenbeschreven proeven met en zonder vonk gelijke aanwijzingen met de "bouncing pin" worden verkregen, hoewel het tikgeluid in één dier gevallen toch vrijwel afwezig is. Dit punt is van belang, daar juist het tikgeluid ervan verdacht wordt, met schadelijke locale druk- en temperatuurstijging gepaard te gaan.

In een lange buis kan eenzijdige ontsteking een golf doen ontstaan, welke aan detonatie voorafgaat, deze feitelijk inleidt; daar kan sprake zijn van een „*predetonatie-golf*". Gebleken is bij proeven met lange buizen van Dr. H. Nielsen te Dresden (Proefschrift Dresden, Jan. 1933), dat een geluiddempende schijf in het buiseinde deze predetonatiegolf kon onderdrukken en daarmede de geheele detonatie. Deze detonatie veroorzakende golf zou dan een tegenstelling vormen met verschillende soorten „*post-detonatie-golven*", welke ongetwijfeld door de snelle drukstijging veroorzaakt kunnen worden. Onder motorcondities zijn tijden en wegen te kort om veel effect aan een predetonatiegolf toe te schrijven; integendeel moet men o.i. in den motor de detonatie of beter de plotselinge drukstijging als primair beschouwen en de verschillende geluidseffecten als gevolg. Overigens zal een postdetonatie-golf natuurlijk eventueel „nabranden" kunnen versnellen.

Het zou te ver voeren, indien wij hier technische en physische methoden tot onderdrukken der detonatie wilden bespreken. De hoofdgedachte daarbij zal steeds steunen op het hier behandelde, n.l. bij benzinemotoren op onderdrukken van zelfontsteking in het eindgas, b.v. door afkoelen; bij Dieselmotoren op uitlokken der zelf-ontsteking, b.v. door opvoeren der compressie-temperatuur.

Beschouwen wij nu de *chemische zijde* van de detonatie in motoren.

De neiging tot zelfontsteking van Dieselbrandstoffen wordt uitgedrukt in ceteengetallen; de weerstand tegen zelfontsteking van benzines wordt uitgedrukt in octaangetallen.

Het zal geen verwondering wekken na het voorgaande, dat een zoo goede overeenstemming, als fig. 8 toont, tusschen beide wordt aangetroffen.

Zoowel bij Diesel- als bij benzinemotoren blijkt de *zuurstofconcentratie* in de lading van het grootste belang. Fig. 9 toont den invloed op de uitstel-

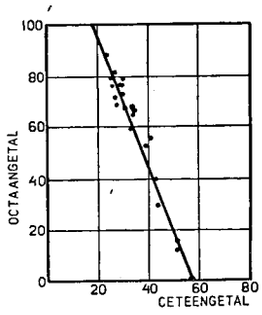


Fig. 8.

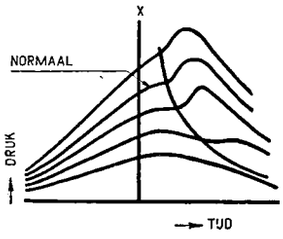


Fig. 9.

periode van smoren van de inlaatlucht bij een Dieselmotor, fig. 10 toont den invloed daarop van

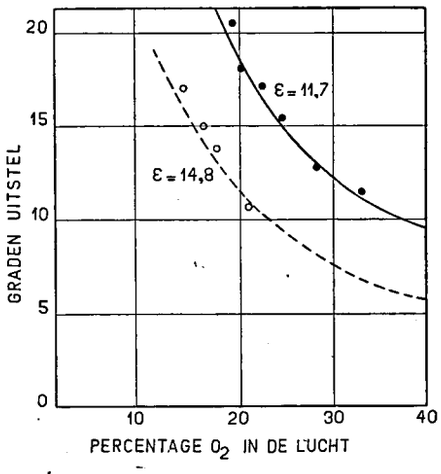


Fig. 10.

toevoeging van zuurstof (resp. stikstof) aan de aangezogen lucht; ten slotte toont fig. 11 den invloed van wijziging van het zuurstofgehalte bij een benzinemotor op het kloppen.

Toch is het niet zoo zeer de zuurstofconcentratie, waar het hier om gaat, veeleer moesten wij spreken van de concentratie van „*actieve zuurstof*". Het blijkt n.l., dat toevoeging van een minieme hoeveelheid „actieve zuurstof" reeds een overwegende invloed heeft; zoo levert $\frac{3}{1000}$ % ozon reeds een verschil van 10 in het octaangetal; evenzoo hebben

enkele sporen van zuurstof-afgevende peroxyden een geweldigen invloed. Men meene niet, dat vorming

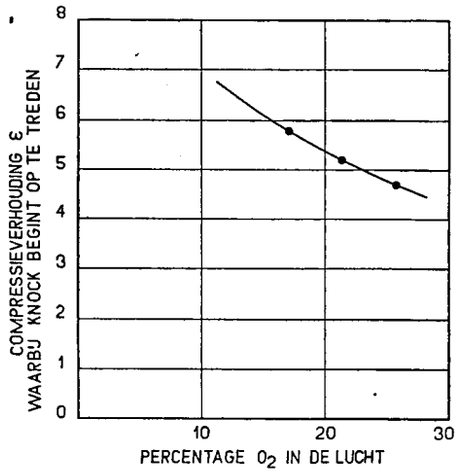


Fig. 11.

van dergelijke peroxyden in den motor voor het optreden van detonatie vereischt is; het is zeer de vraag, of zij zelfs gevormd worden in eenigszins belangrijke mate. Immers tetraline-peroxyde heeft een grooten invloed (zie fig. 12), maar toevoeging van het zoo gemakkelijk peroxyde vormende tetraline zelve blijkt volkomen onwerkzaam.

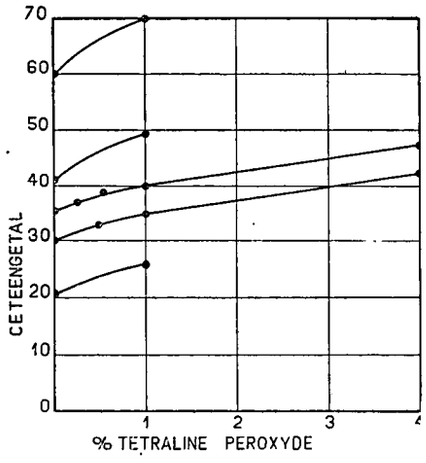


Fig. 12.

Is eenerzijds de concentratie van „actieve zuurstof" van overwegend belang, anderzijds geldt iets dergelijks bij de brandstof. Het schijnt niet zoo zeer de neiging tot oxydeeren van de brandstof zelve te zijn, als de *neiging tot kraken*, die een hoofdrol speelt. Is eenmaal de brandstof gekraakt of althans in groot gevaar van kraken gebracht, dan kan verbinding met zuurstof pas voldoende snel volgen.

Hoofdzaak is hier de tijdfactor; het gaat hier niet om verbindingen, die wel eens in een seconde in voldoende mate in den motor tot stand zouden kunnen komen, het gaat hier zelfs niet om wat in enkele 0.001 sec gebeurt; eerst wat in enkele 0.0001 sec gebeurt (b.v. bij enkele krukhoekgraden bij een motor, draaiende met 1000 of meer toeren) begint ons te interesseeren.

Wat den snelloopenden Dieselmotor betreft, blijkt het, dat de vereischte opwarming van de brandstof korter duurt dan de uitstelperiode van ontsteking, hetgeen niet van te voren te verwachten was; hetzelfde blijkt bij de benzinemotorproef zonder vonk.

Blijkbaar is in den motor het geheel of bijna tot kraken brengen van de brandstof noodig om via actieve brandstofdeeltjes en actieve zuurstofdeeltjes een voldoend snelle verbranding te verkrijgen.

Betreffende dit kraken van de brandstof zijn proeven genomen in het Laboratorium der B. P. M. te Amsterdam. Fig. 13 en 14 toonen het verrassende

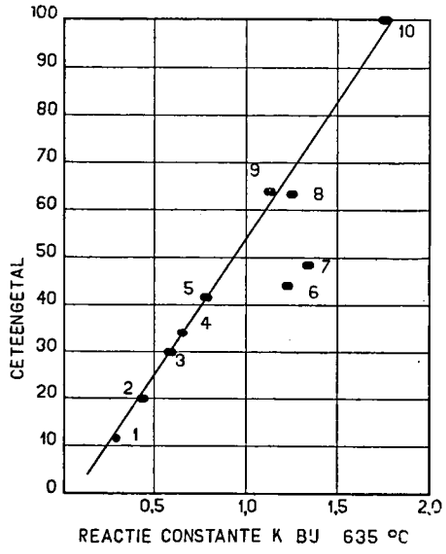


Fig. 13.

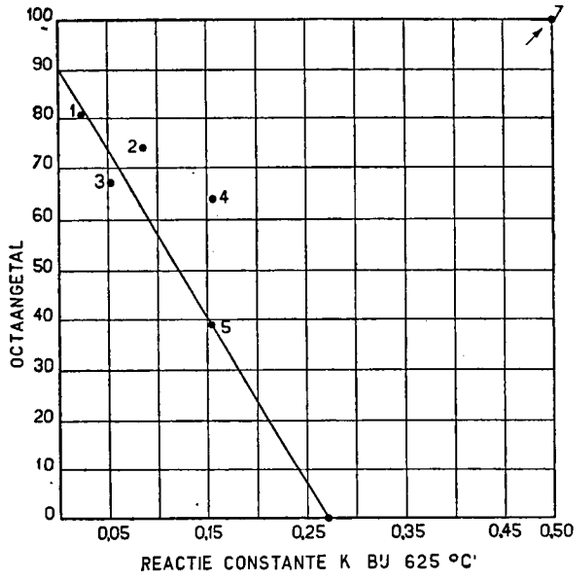


Fig. 14.

resultaat. De reactie-contante k geeft het aantal nieuw gevormde mols per eenheid van tijd aan. Terwijl de meeste van zeer uiteenloopende Dieselbrandstoffen zeer mooi op één lijn blijken te vallen met de ceteengetallen dier brandstoffen, een correlatie welke niet aan toeval toegeschreven kan worden, vallen enkele brandstoffen er bedenkelijk naast; evenzoo blijkt, dat ook de meeste benzines t. o. v. octaangetallen zeer goede correlatie vertoonen, ook weer met uitzondering van enkele stoffen, welke

er geheel buiten vallen. Merkwaardigerwijze is b.v. het punt 7 juist de ijkbrandstof iso-octaan; volgens haar gedrag in den motor mocht deze stof verondersteld worden allerminst neiging tot kraken te vertoonen; in werkelijkheid leverde iso-octaan echter een maximale hoeveelheid kraakgas. Hoe dit gerijmd kan worden, is nog onzeker, maar misschien vinden wij een houvast in de proeven van Heitler en Schuchowitzki [1]), welke er op wijzen, dat *een verschillende mate van actief zijn* der door kraken afgestooten brokstukken in hooge mate in aanmerking genomen moet worden, b.v. blijkt het radicaal CH_3 een hoogere activeeringsenergie noodig te hebben dan C_2H_5. Interessant in dit opzicht is nu, dat bij onze proeven bleek, dat het aanverwante tetra-isobutyleen, evenals iso-octaan, buitengewoon groote hoeveelheden gas leverde, ofschoon in den motor zeer stabiel zijnde. Feitelijk kan hier slechts nog een versterking der opvatting uit volgen, dat activeering noodzakelijk is voor het bereiken van den korten verbrandingsduur; immers hier blijkt, dat onvoldoende activeering van een abnormaal groot aantal brokstukken zelfs onvoldoende kan zijn.

Wij willen hier ook nog wijzen op de proeven van F. J. Sauer [2]), die bij een methaan-zuurstofvlam aantoonde, dat eerst CH afgesplitst wordt en zelfs C—C gevormd wordt vóór nog CH en C = O tot stand komt.

Ten slotte willen wij wijzen op het werk van de General Motors in Detroit, te weten het werk van Lovell, Campbell en Boyd [3]), die tallooze zuivere koolwaterstoffen hebben bereid, om de klopwaarde te kunnen bepalen, en het werk van Rassweiler en Withrow [3]), die spectraal analytisch hebben nagegaan, hetgeen in den motor geschiedt, welk werk buitengewoon veel tot inzicht van het motorproces heeft bijgedragen.

Naast deze chemische beschouwingen. die in eerste instantie de uiterst snelle verbranding in motoren aan activeering van zuurstof en brandstof *(thermostabiliteit)* toeschrijven, moeten nog een paar typische theorieën ter sprake komen, welke veel naar voren gebracht worden:

1. *De peroxyde-theorie.* Deze is afkomstig van Callendar (1926). Hij deed proeven bij langzame verbranding van normaal hexaan en kreeg als reactieproducten aldehyden en stoom (geen alcoholen), welke via peroxyde-vorming ontstaan zouden zijn. Direct waarnemen van deze peroxyden had echter niet plaats. Mondain Monval en medewerkers (1930/31) toonden deze peroxyden bij langzame oxydatie van alifaten aan, mits beneden zelfontbrandingstemperatuur gewerkt werd. Motorproeven zouden ook in den motoruitlaat deze peroxyden aangetoond hebben.

Sydney Steel herhaalde deze motorproeven in een speciaal daarvoor ingerichten Ricardo-motor, waarbij het mogelijk was, op verschillende tijden van den cyclus een monster af te tappen. Gedurende het begin van den inlaatslag vond hij een maximum aan „oxydeerende stof"; zoowel bij uitlaat als bij compressie vond hij minder.

Benzine en benzeen onderscheidden zich alleen in den compressieslag; bij benzeen nam de hoeveelheid „oxydeerende stof" meer toe dan bij benzine (kloppend of niet), waar de hoeveelheid constant bleef. Onzes inziens ontbreekt voldoende bewijs om deze theorie zonder meer te aanvaarden.

2. *De hydroxylatie-theorie* is afkomstig van Bone (1898—1933). Volgens hem verloopt de reactie van een koolwaterstof met zuurstof via een hydroxylverbinding. Zijn proeven geschiedden bij hoogen druk en temperatuur en bij ondermaat van zuurstof. De analyse toonde aethylalcohol, aceetaldehyde + azijnzuur, methylalcohol, formaldehyde, mierenzuur en koolzuur aan. Peroxyden werden niet gevonden. Behalve langzame verbrandingen onderzocht Bone eveneens explosieve reacties. Hij vond o.a., dat bij paraffinen gedurende de explosie met een beperkte hoeveelheid zuurstof altijd koolstof- en waterafscheiding plaats vindt en het condensaat aldehydereacties geeft, terwijl bij olefinen bijna uitsluitend koolstofoxyden en waterstof gevormd worden en er nooit aldehyden aan te toonen zijn.

3. Edmund Graefe vond bij regeneratie van smeerolie in afgestoomde benzineresten veel *nitro*-verbindingen, die zouden doen vermoeden, dat stikstof op eenigerlei wijze nog een rol bij de detonatieneiging in motoren zou spelen.

Geen van deze drie theorieën geeft tot nu toe echter eene verklaring omtrent het verschil in gedrag van de verschillende koolwaterstoffen.

Ook aan de hand van resultaten verkregen met dopes (b.v. loodtetra-aethyl voor benzines en aethylnitraat voor Dieselbrandstoffen) heeft men getracht, inzicht in detonatie te verkrijgen. Tot nu toe echter zonder veel resultaat.

Mijns inziens moet dus voorloopig aan pogingen om via de thermostabiliteitsbeschouwingen een verklaring te vinden voor het verschil in gedrag der verschillende koolwaterstoffen in motoren de meeste waarde toegekend worden. Benzine-dopes blijken ten volle werkzaam in Dieselmotoren, waar zij op een temperatuurniveau in actie komen ver boven dat, waar de aangetoonde peroxyden bestaanbaar zijn. Is dit niet een reden te meer, dat men peroxyde-vorming slechts als een secundair verschijnsel mag beschouwen? De vraag is niet zoozeer, of mogelijk eenige peroxyden gevonden worden, maar of zij een beslissenden invloed op de neiging tot zelfontsteking in motoren hebben, waartoe kwantitatieve proeven noodig zijn; dit bleek tot heden niet, behoudens dan in gevallen van bijzondere toevoeging als tevoren reeds besproken. Ook nitro-verbindingen acht ik, na onze proeven met verschillende stikstofconcentraties, niet van primair belang.

Mijn voorloopige conclusie is dus, dat detonatie in motoren beheerscht wordt door de neiging tot zelfontsteking der brandstoffen onder motorcondities. Dit geldt dan zoowel voor benzine- als voor Dieselmotoren. Deze neiging tot zelfontsteking zou dan weer beheerscht worden door reacties, welke zich afspelen direct vóór de ontbranding, en die neerkomen op toeneming van de concentratie van actieve zuurstof en actieve brandstof. Ook de brandstofdopes zouden alleen in dit beslissende oogenblik hun remmende of bevorderende werking

[1]) Physik. Z. Sovjet Union 3, Heft 3 (1933).
[2]) Z. Physik 82, 179 (1933).
[3]) Ind. Eng. Chem., Dec. 1933.

uitoefenen. Het feit, dat tot heden geen brandstof gevonden werd, welke moeilijk kraakbaar is en toch een snelle verbranding levert, moge er op wijzen, dat lage thermische stabiliteit voor gemakkelijke zelfontsteking van een brandstof in motoren een noodzakelijke voorwaarde is. Het feit, dat sommige stoffen, die gemakkelijk gekraakt worden, toch langzaam ontsteken, bewijst echter, dat deze voorwaarde nog niet voldoende zekerheid daaromtrent waarborgt en dat mogelijk de aard van het afgekraakte product een hoofdrol speelt.

Discussie.

Dr. van Roon vraagt: Hoe groot kan de drukwijziging worden bij knockverschijnselen in benzine en Dieselmotoren?

De spreker antwoordt: De detonatie in benzinemotoren is een plaatselijk optredende plotselinge drukverhooging van nauwelijks meetbaar tot zelfs 100 at toe; in Dieselmotoren treedt merkbaar kloppende verbranding, onafhankelijk van snelheid der drukstijging en stijfheid van den bouw op bij drukstijgingen van de orde van een tot twintig at, zulks zonder eenig verband met den totalen druk.

Dr. van Liempt vraagt hoe de geluiddempende schijf bij de besproken proeven van Dr. Nielsen werkt. Daar een uitvoerige beantwoording te veel tijd in beslag zou nemen, heeft de spreker het geciteerde proefschrift van Dr. Nielsen aan Dr. van Liempt ter hand gesteld.

Dr. J. H. de Boer zegt: De heer Boerlage heeft de trilling vermeld, die door de voortschrijdende vlam wordt veroorzaakt en welke trilling de explosie voorafgaat, misschien haar inleidt. Kan men ook door een geluidstrilling van buiten af of door een mechanische trilling de explosie inleiden?

De spreker antwoordt: Principieel acht ik het geluid een begeleidend verschijnsel, dat niet voor het ontstaan van de detonatie van belang is. Qualitatief valt het in extreme gevallen niet te ontkennen, quantitatief speelt het m.i. geen rol.

Ir. S. de Waard vraagt of er mogelijk verband bestaat tusschen het ontsteken op afstand bij explosiestoffen (nl. door trilling) en de onderzoekingen van Dr. Nielsen?

De spreker antwoordt: Voor zoover de vraag betreft de mogelijkheid, om door explosie van een hoeveelheid springstof A een iets verder liggende hoeveelheid B via een luchtgolf tot explosie te brengen, meen ik, dat anderen, hier in de zaal aanwezig, zulks beter dan ik kunnen beantwoorden. Slechts waar reeds zeer labiel evenwicht aanwezig is, lijkt het mij mogelijk, men denke aan het „stukzingen" van een lampeglas of „tot druppeling fluiten" van een dunne waterstraal.

J. A. M. van Liempt, *Explosie van CS_2-NO-mengsels en hare praktische toepassing.*

De aanleiding tot deze onderzoekingen was het vinden van een ongevaarlijke, goed en veel licht gevende bliksemlichtlamp voor fotografische momentopnamen.

Na eenig oriënteerend onderzoek, werd de aandacht geconcentreerd op gasmengsels van CS_2 en NO, waarvan reeds sinds Berzelius (1833) bekend is, dat deze bij verbranding licht uitstralen, al is dan ook later gebleken dat de vlamkleur niet groen is, zooals Berzelius beschreef [1]).

De hoofdzaken van dit onderzoek — mede uitgevoerd door den heer J. A. de Vriend — zullen hier worden medegedeeld [2]).

Zuiver NO is bereid volgens de methode van Ch. M. van Deventer uit $K_4Fe(CN)_6$, $NaNO_2$ en CH_3COOH. Het ruwe gas wordt volgens de standaardmethode voorloopig gezuiverd; door herhaalde condensatie met vloeibare stikstof wordt vrij gemakkelijk een gas verkregen van 99.6—99.8 %.

Allereerst is nu het explosiegebied van het stelsel CS_2-NO bepaald bij diverse drukken beneden 1 at.

Daartoe zijn van te voren warm-gepompte gloeilampenballons, voorzien van een wolfram-ontstekingsdraadje, met diverse mengsels van verschillenden druk gevuld. De afmetingen van dit draadje zijn zoodanig, dat dit bij aansluiting op een 4 V zakbatterij of accu doorsmelt. Treedt explosie in, dan is dit direct waar te nemen aan het lichtverschijnsel, meestal volgt ook zwavelafscheiding en bovendien is ook na explosie NO verbruikt, zoodat na afbreken van den pompstengel geen roodkleuring door van buiten ingetreden lucht meer optreedt. De explosiegrenzen komen bij lagen druk steeds dichter bij elkaar om tenslotte bijeen te komen in een kritisch punt bij 3.5 cm druk en een verhouding $CS_2 : NO = 1 : 2.3$. Van groot belang was het voor ons nu te weten, hoe de ontwikkelde lichthoeveelheid (lumens $\times$ tijd) varieert in het explosiegebied. Daartoe is een bliksemlicht-fotometer geconstrueerd, die in principe bestaat uit een bol volgens Ulbricht, fotocel en electrostatischen voltmeter. Deze laatste bevat tevens een condensator, die tot bepaalde spanning vooraf opgeladen, als electriciteitsbron dienst doet.

Van den bol van Ulbricht kan men bewijzen (Sumpner 1892), dat de verlichtingssterkte van den wand op alle plaatsen, die voor het directe licht van de zich daarin bevindende lichtbron zijn afgeschermd, evenredig is met den totalen lichtstroom van de lamp.

De gebruikte fotocel is een kalium-vacuum-fotocel van Philips, type 3510. Zij is gevoelig van 0.75 μ tot in het verre ultraviolet. Van belang is, dat deze cellen boven 50 V anodespanning een fotostroom geven, welke onafhankelijk is van de anodespanning, maar recht evenredig met den lichtstroom, die erin valt. Dus: $I \sim$ lumens of $It \sim$ lumens $\times$ tijd. Nu is It niets anders dan de hoeveelheid electriciteit, die door den condensator is geleverd. Daar nu It ook weer direct evenredig is met den spanningsafval van den condensator, is dus de lichthoeveelheid (lumens $\times$ tijd) direct te meten aan den spanningsafval van den condensator van den electrostatischen voltmeter (zoolang we boven 50 V anodespanning blijven!). Door ijking met een gloeilamp kan men de lichthoeveelheid dan ook direct in absolute maat uitdrukken.

Het resultaat der metingen is nu, dat er bij bepaalden druk een maximale lichtontwikkeling is bij een

[1]) Voor het historisch gedeelte zij verwezen naar het uitstekend overzicht in M. J. van der Wal, Diss. Leiden 1933, pag. 26 e.v.

[2]) Gedeeltelijk reeds verschenen in Rec. trav. chim. 52, 160 (1933) en 52, 549 (1933).

verhouding $CS_2 : NO = 1:2.25$ tot $CS_2 : NO = 1:2.75$ (resp. bij lageren en hoogeren druk), dat verder bij lagen druk de lichthoeveelheid bij constante mengverhouding evenredig is met het quadraat van den druk. Bij hoogen druk is de lichthoeveelheid echter evenredig met een lagere macht van den druk gelijk ook theoretisch is te verwachten; immers de totale reactieenergie gaat evenredig met den druk omhoog en zou nu de lichthoeveelheid steeds met het quadraat van den druk blijven stijgen, dan zouden we het mechanisch lichtaequivalent kunnen overschrijden, hetgeen onmogelijk is.

Theoretisch belangrijk. is nog de lichtontwikkeling bij constante mengverhouding en druk bij varieerend volume. Bij grooter wordend volume gaat de lichthoeveelheid meer dan evenredig omhoog. Dit komt omdat bij grooteren ballondiameter het gasmengsel aan den wand onder steeds hoogeren druk tot reactie komt.

Technisch belangrijk is nog de ontstekingstemperatuur. Deze is gemeten door draadjes van verschillende metalen als ontstekingsdraad te gebruiken en deze dan door te smelten. Op deze wijze werd gevonden, dat de ontstekingstemperatuur bij ongeveer 1900° C ligt. Deze hoogeontstekingstemperatuur is technisch zeer belangrijk, daar we dus deze mengsels in glazen ballons rustig kunnen afsmelten. Dat bij een bepaalde mengverhouding een optimale lichthoeveelheid optreedt, is vermoedelijk daaraan te wijten, dat zich bij overmaat NO minder zwavel (zooals wij later zullen zien veroorzaakt juist zwavel de lichtemissie) afscheidt, doch dat aan den anderen kant de reaktieenergie per mol. mengsel bij overmaat NO stijgt.

Door onderzoek is gebleken, dat de reactievergelijking van het optimale mengsel luidt:

$$5\ CS_2 + 10.8\ NO \rightarrow 5.4\ N_2 + 2.6\ CO + 2.4\ CO_2 + 1.7\ SO_2 + 8.3\ S_{vl} + 784\ \text{K cal.}$$

De zwavel scheidt zich in onderkoelden toestand op den wand af. Na eenige dagen wordt deze kristallijn, speciaal onder invloed van het licht. Indien waterdamp in het gas aanwezig is, is de afgescheiden zwavel direct kristallijn.

Interessant is verder de vraag naar het absolute lichtrendement bij de optimale reactie. Deze kan direct uit de reactiewarmte en de lichthoeveelheid worden berekend. Zoo vindt men b.v. voor het optimale mengsel bij 11 cm druk = 33.3 lm/W (= $^1/_3$ W per Sferische Hefnerkaars). Bij 70 cm druk geeft het optimale mengsel reeds 83 lm/W (= $^1/_8$ W per Sferische Hefnerkaars). Vergelijken we dit met wat theoretisch optimaal is te verwachten (ongeveer 200 lm/W), dan zien we dus, dat dergelijke CS_2-NO-mengsels bij toenemenden druk steeds meer en meer de reactieenergie volledig in zichtbare lichtstraling gaan omzetten, zoodat men ze „kunstmatige vuurvliegen" zou kunnen noemen.

De spectrale samenstelling van het licht is gemeten met een Hilger-spectrograaf met kwartsprisma. Deze komt nagenoeg overeen met het emissiespektrum van zwaveldamp en vormt een nagenoeg continu spectrum van 0.32 tot 0.63 μ met maximale intensiteit tusschen 0.37 en 0.42 μ. Het licht is derhalve direct geschikt voor fotografische opnemingen met normale blauwgevoelige platen. Voor ortho- en panchromatische echter niet. Daartoe is het wenschelijk op het ontstekingsspiraaltje nog eenige zouten aan te brengen, welke in het geel en rood het spectrum aanvullen. Speciaal geschikt hiervoor zijn Na-, Ca-, Ba- en Sr-zouten. Lampen met dergelijke zouten geven op kleurenkaarten gemeten een kleurweergave, welke die van het daglicht overtreft.

Van belang voor de fotografie is het verder nog, den tijdsduur der lichtontwikkeling te kennen, bij diverse drukken en volumina. Hiervoor is aanvankelijk een speciale roteerende schijf geconstrueerd, welke 24 gaten bevat, welke achtereenvolgens een spleet passeeren, waarachter zich de fotografische plaat bevindt. Het toerental der schijf wordt zoo gekozen, dat elk gat zich $^1/_{100}$ sec voor de spleet bevindt. Hieruit blijkt, dat de flitstijd der mengsels stijgt bij hoogen druk en grooter volume. Ook de lichtontwikkeling, als functie van den tijd, is met deze schijf meetbaar door bij verschillende afstanden van de lamp tot de schijf de zwarting op de plaat te beschouwen en deze in logisch verband met elkaar te brengen. Op deze wijze verkrijgt men den theoretischen flitstijd.

De praktische flitstijd is vanwege de drempelwaarde der plaat kleiner; deze vindt men beter door opnemingen van een draaiende gramofoonplaat, waarop bepaalde figuren zijn aangebracht en deze op praktisch juisten afstand en focusnummer van de lens te fotografeeren en te vergelijken met (met schijf geijkte) bekende sluitersnelheden. Door een nok aan de schijf aan te brengen, kan men met een specialen schakelaar daarmede ook den tijdsduur tusschen het inschakelen van den stroom en het begin van lichtgeven meten. Op veel snellere en exaktere wijze echter kan men alle lichtverschijnselen vastleggen met behulp van een Braunsche kathodestraalbuis in den vorm, welke daaraan door Manfred von Ardenne gegeven is [3]). In principe bestaan dergelijke buizen uit een electronen emitteerende kathode, een anode van hooge spanning en een Wehneltcylinder, welke samen in de met edelgas van zeer lagen druk gevulde buis een smallen electronenstraal doen ontstaan, welke aan de andere zijde der buis op een fluorescentiescherm wordt opgevangen en waargenomen kan worden. Deze electronenstraal kan worden beïnvloed door aan een paar stuurplaten, welke parallel in het midden van de buis ter weerszijden van den straal zijn aangebracht, een verschillende potentiaal te geven. Met behulp van een fotocel wordt derhalve het licht omgezet in een fotostroom en deze na versterking met een radiolamp weer via een grooten weerstand in electrische spanning, welke aan de stuurplaten wordt toegevoerd. De aldus verkregen afwijking van den kathodestraal, welke direct evenredig is met de ontwikkelde lichtsterkte, wordt door een fotografische plaat, welke zich langs het fluorescentiescherm beweegt, geregistreerd. Door een neon-glimlampje mede te fotografeeren (op 50 perioden wisselstroom) kan men tegelijk ook den tijd op de plaat vastleggen. Is deze buis eenmaal opgesteld, dan kan men in eenige minuten tijds een vergelijkende meting doen. Principieel verschillen de opnamen met deze buis natuurlijk niet van die met de schijf gevonden. Ook de voortplantings-

[3]) Men zie hiervoor M. v. Ardenne, Die Kathodenstrahlröhre, 1933, J. Springer, Berlijn.

snelheid van de explosie is met deze buis gemakkelijk te meten.

Het praktische resultaat van dit geheele onderzoek is ten slotte geweest de met CS_2 en NO van lagen druk gevulde bliksemlichtlamp, welke door de N.V. Philips in den handel gebracht wordt onder den naam „Photoflux". De practische flitstijd bedraagt 1/50 sec, de lichthoeveelheid is gelijk aan die, welke 700 stuks 220/100 W-lampen gedurende dienzelfden tijd zouden ontwikkelen.

De tijd tusschen inschakelen van den stroom en het begin van lichtgeven is constant en bedraagt slechts 1/20 sec, zoodat de opneming praktisch samenvalt met het sluiten van den stroom, hetgeen van belang is voor persfotografen, die meestal met synchronisers en spleetsluiters werken.

De bezwaren tegen het oude magnesiumlicht, nl. rook, stank, brandgevaar en onbruikbaarheid bij regen, zijn hiermede van de baan.

Het feit, dat een der gasbestanddeelen het NO-gas is, maakt dat de Photofluxlamp nog een eigenschap vertoont, welke geen enkele andere bliksemlichtlamp bezit. In het algemeen zijn namelijk bliksemlichtlampen explosief, zoodra er (b.v. door een glasbarstje) lucht in de ballon is gelekt, omdat dan de aanvangsdruk reeds 1 atmosfeer is en bovendien de door den barst sterk verzwakte ballon niet meer bestand is tegen de thermische uitzetting bij verbranding.

Doordat NO-gas zich echter zooals bekend met zuurstof van de lucht onmiddellijk omzet in stikstofdioxyde, geeft de Photofluxlamp bij het lekken van den ballon automatisch hare onbruikbaarheid aan, doordat de gasvulling zich kleurt met de internationale waarschuwingskleur het rood!

Het gebruik van een bijgeleverden papieren reflector, welke de lichtsterkte in bepaalde richting vervijfvoudigt, is aan te bevelen.

Discussie:

Dr. M. J. van der Wal vraagt, of stikstofoxyde volkomen zuiver verkregen kan worden.

De spreker antwoordt, dat dit hem en zijn medewerker niet gelukt is, noch door herhaalde condensatie en verdamping noch door verdamping uit aan ferrosulfaat gebonden NO. Meestal vond hij 99.8 %.

De heer G. C. A. Schuit vraagt, of de oorzaak der inductieperiode bekend is.

De spreker antwoordt, dat de duur der inductieperiode (de tijd tusschen het inschakelen van den stroom van den ontstekingsdraad en het begin van het lichtgeven) veroorzaakt wordt: 1e. door den tijd, noodig voor het verwarmen van den ontstekingsdraad van kamertemperatuur tot de ontstekingstemperatuur van het gasmengsel (ongeveer 1900° C); 2e. door den tijd, noodig om het gas in de omgeving van den ontstekingsdraad op voldoend hooge temperatuur te brengen voor de reactie.

Dr. H. A. J. Pieters vraagt hoe de Agfa-kleurenkaart is vervaardigd (in beginsel).

De spreker antwoordt, dat men de Agfa-kleurenkaart uitvoerig beschreven vindt in de verhandeling van H. Arens en J. Eggert, Z. wiss. Phot. **29**, 239 (1930).

Drs. W. Matla vraagt welke verontreinigingen van het NO een belangrijke verandering van de explosiegrenzen van dit gas met zwavelkoolstof knnnen teweegbrengen.

De spreker antwoordt, dat zijn medewerker en hij den invloed van verontreinigingen niet nauwkeurig quantitatief hebben onderzocht. Hij vermoedt, dat dit nog wel eens in het laboratorium van Dr. Jorissen zal geschieden. Voor qualitatieve gegevens zie men D.R.P. 577818.

Ir. S. de Waard vraagt, of roering door een plaatselijke verandering der temperatuur door de hand of een dergelijk middel de mechanische roering niet kan vervangen.

De spreker antwoordt, dat dit zeer zeker het geval zal zijn; de heer de Vriend en hij hebben hierover echter geen ervaring.

Ir. A. Slingervoet Ramondt vraagt, of in een buis met NO en CS_2 bij de ontploffing wel eens zwavelafscheiding in den vorm van knoopen en buiken is waargenomen.

De spreker zegt: Wij hebben (om de voortplantingssnelheid van de CS_2-NO-explosie te meten) herhaaldelijk mengsels van CS_2 en NO verbrand in lange buizen. De zwavelafscheiding op den wand na de explosie was bij onze proeven steeds gelijkmatig. Wellicht, dat onder speciale omstandigheden echter knoopen en buiken gevormd kunnen worden.

Dr. M. J. van der Wal vraagt, of de aantasting van het kwik in spreker's toestel niet door verontreinigingen van het NO worden veroorzaakt. De spreker antwoordt bevestigend; hij vermoedt door sporen NO_2. Deze zijn echter zoo gering, dat zij geen invloed kunnen hebben gehad op de uitkomsten van zijn onderzoek.

M. J. van der Wal, „*Explosieve reacties tusschen brandbare gassen met lachgas en stikstofmonoxyde (NO)*".

Zooals in het programma van dit explosie-symposium vermeld staat, zal ik het hedenmiddag hebben over mijne onderzoekingen betreffende explosieve reacties van brandbare gassen met stikstofoxyduul en stikstofmonoxyde (NO).

Gaarne had ik U, ter inleiding, een historisch overzicht gegeven over deze soort van explosieve reacties, welke vanaf ± 1780 bestudeerd werden door chemici als Priestley, H. Davy, Gay-Lussac, Dalton, Henry, Berthelot, Cooke, e.a. en welke alle een min of meer semikwantitatief karakter dragen. Wegens het korte tijdsbestek, dat mij voor deze lezing is te beurt gevallen, zal ik hiervan moeten afzien.

Zuiver kwantitatieve onderzoekingen, d.w.z. de nauwkeurige vaststelling van explosiegrenzen van binaire, ternaire en quatenaire mengsels van bovengenoemde gassen zijn alle nog van recenten datum. Er is hier sprake van een vijftal onderzoekingen, waarvan die, waarbij lachgas een rol speelt, uitsluitend door Dr. Jorissen en medewerkers werden uitgevoerd. Zoo onderzocht Ongkiehong het eerst de ternaire systemen aetherdamp-lachgas-lucht en aetherdamp-N_2O-zuurstof; Posthumus legde de explosiegrenzen voor de binaire systemen waterstof-lachgas resp. acetyleen-lachgas vast en ging verder de doovende werking van gassen als argon, helium, stikstof en kooldioxyde op deze na.

Van der Dussen ten slotte vergeleek het verloop van de explosiegrenzen van het systeem methaan-

lachgas-argon met dat van de explosiegrenzen van een ternair systeem, dat eveneens de componenten methaan en argon bevatte; als derde component trad een mengsel van stikstof en zuurstof op, van een samenstelling als door de verhouding van deze gassen in stikstofoxyduul wordt aangegeven (m.a.w. een N_2-O_2-mengsel met $\pm$ 33 % O_2).

Over kwantitatieve onderzoekingen van explosieve reacties, waarbij NO een rol speelt, was mij, toen mijn onderzoekingen aanvingen, slechts één mededeeling bekend en wel van Berl en Barth, welke handelde over een onderzoek naar de verandering van de explosiegrens van stikstofmonoxyde en zwavelkoolstofdamp met den druk. De grenzen werden bij verschillende drukken onder 1 at bepaald en men kwam tot de conclusie, dat deze grenzen elkaar bij afnemenden druk naderden, totdat een minimumdruk of kritische ontstekingsdruk bereikt werd, waaronder geen reactie meer viel waar te nemen. Een paar jaar later herhaalden van Liempt en de Vriend dit onderzoek, maar kwamen dank zij 't feit, dat zij hun onderzoekingen onder geheel gewijzigde omstandigheden uitvoerden, tot geheel andere resultaten dan de Duitsche onderzoekers en vonden bijv. voor den kritischen ontstekingsdruk een lagere waarde.

Het hoofddoel van mijn onderzoek was nu, in aansluiting aan laatstgenoemde onderzoekingen, onze kennis omtrent de nauwkeurige ligging der explosiegrenzen van binaire en ternaire mengsels van brandbare gassen met lachgas en vooral met NO welk laatste gas in dit verband nog weinig belangstelling had genoten, te verrijken.

Eenige voorloopige oriënteeringsonderzoekingen, waardoor men een kijk kreeg op de ligging van de explosiegrenzen van eenige binaire stelsels, dienden aan dit onderzoek vooraf te gaan.

De apparatuur, bij deze proefjes gebruikt, was al zeer eenvoudig, ze bestond uit een dikwandig glazen buisje, dat aan één zijde gesloten was; hier waren twee platina electroden ingesmolten. Dit buisje werd met kwik gevuld omgekeerd in een bak met kwik vastgeklemd; men bracht vervolgens binaire mengsels der te onderzoeken gassen in het buisje en liet deze gedurende 20 min. aan hun lot over, waarna homogene menging bleek te hebben plaats gehad; nagegaan werd ten slotte, of het mengsel door een electrische vonk, tusschen de electroden overspringend, tot explosie was te brengen.

Men vond als resultaat van dit voorloopig onderzoek:

1. Waterstof en CO met NO: geen explosiegrenzen. Hoogstwaarschijnlijk zou men meer succes hebben, wanneer met grootere en krachtigere vonken werd gewerkt;

2. de explosiegrenzen voor CH_4—NO lagen bij 8 en 22 % CH_4. Men vond hier NO_2, bij de benedengrens meer dan bij de bovengrens; verder viel een aanslag van water waar te nemen;

3. de explosiegrenzen van ammoniak-NO werden bij 20 en 65 % NH_3 gevonden: de reactie ging gepaard met sterke contractie; nadien was een sterk wateraanslag en af en toe de bruine kleur van NO_2 merkbaar;

4. de explosiegrenzen van zwavelwaterstof—NO lagen bij 20 en 55 % H_2S: bij deze explosies, welke een minder heftig karakter droegen dan die van CH_4 met NO, schoot steeds een blauwe vlam door het buisje; bij de reactie werden zwavel en water gevormd, onder sterke contractie;

5. de explosiegrenzen van butaan —NO lagen bij 7.5 en 12.5 % butaan; dezelfde reactieverschijnselen werden hier waar genomen als bij het systeem CH_4—NO.

Van systemen van lachgas met een brandbaar gas hadden Ongkiehong, Posthumus en van der Dussen die met aetherdamp, waterstof, acetyleen en methaan onderzocht; ik onderzocht nog die met butaan en koolmonoxyde, de grenzen bleken te liggen bij 2.5 en 20 % butaan en bij 20 en 80 % CO. Bij de explosies van laatstgenoemde soort mengsels traden bij de benedengrens NO_2 en contractie op, bij de bovengrens geen van beide verschijnsels.

Alvorens ik nu tot de behandeling van de door mij onderzochte stelsels overga, wil ik even aan de hand van een figuur het hierbij gebruikte explosietoestel toelichten en er al dadelijk op wijzen, dat het mij wenschelijk voorkwam, daar NO met kwik bleek te reageeren, in plaats van de gewoonlijk door Dr. Jorissen en medewerkers gebruikte toestellen, waarin kwik een groote rol speelde, een toestel te gaan gebruiken, waarbij deze stof zoo weinig mogelijk noodig was. (Er volgt dan, aan de hand van de figuur, een verklaring van het toestel).

Met dit toestel werden dan de explosiegrenzen van de volgende systemen nauwkeurig onderzocht: I) CH_4—NO. II) CH_4—N_2O. III) CH_4—NO—N_2O (fig. 1). IV) CO—N_2O. V) CH_4—CO—N_2O (fig. 2).

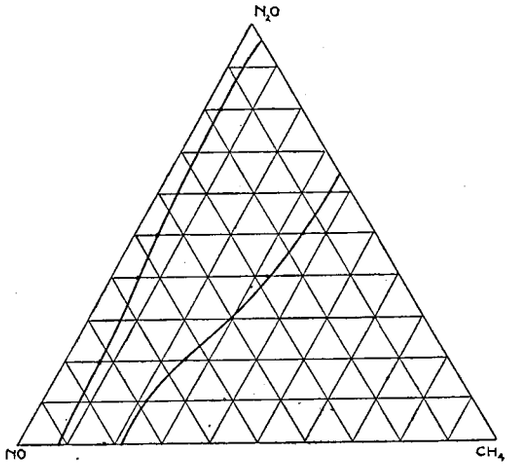


Fig. 1.

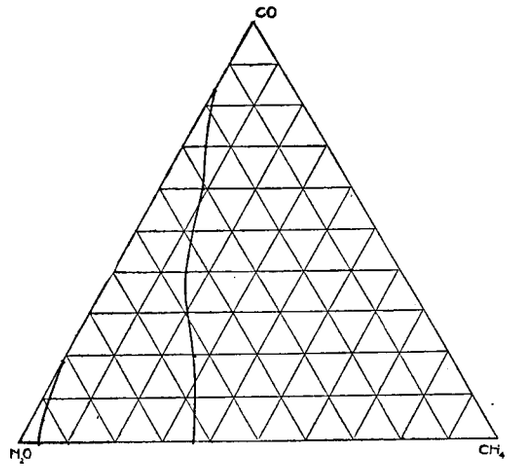


Fig. 2.

VI) $CO—N_2O—NO$ (fig. 3). VII) $H_2—N_2O$. VIII) $H_2—N_2O—NO$ (fig. 4). IX) $H_2—CO—N_2O$ (fig. 5).

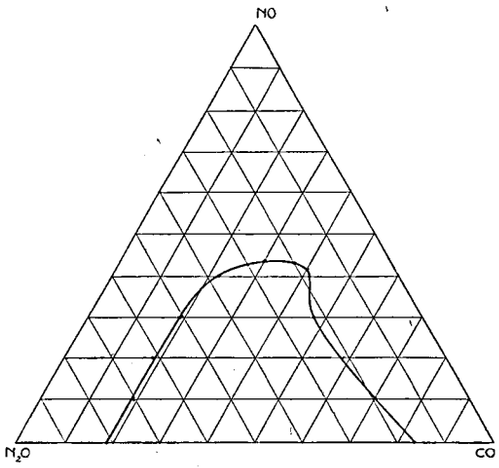


Fig. 3.

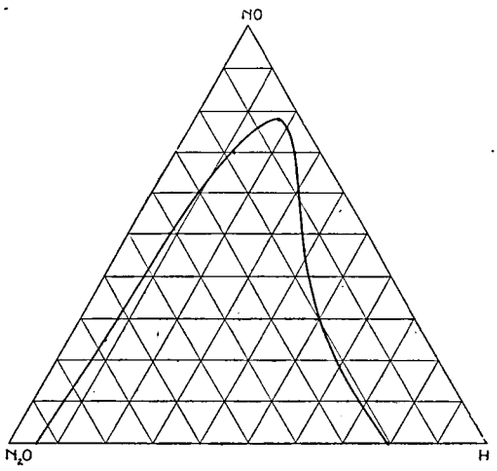


Fig. 4.

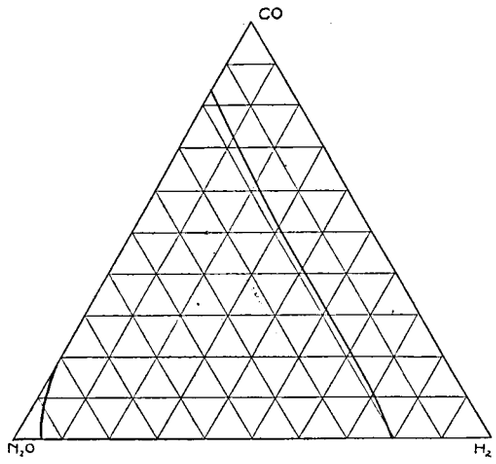


Fig. 5.

Van deze stelsels valt het volgende te zeggen (wat betreft de ternaire systemen, aan de hand van figuren, waarin de explosiegebieden zijn geteekend). De bovengrens van systeem I bleek scherper te zijn dan de benedengrens.

Dit is iets merkwaardigs, daar men tot nog toe steeds vond, dat van de explosiegrenzen de benedengrens steeds het scherpst te bepalen was; dit geldt vooral voor systemen met lucht als één der gascomponenten. Verder werd waargenomen, dat bij de explosieve reacties nabij de bovengrens een geringere vorming van NO_2 optrad dan bij die nabij de benedengrens.

De scherp te vinden bovengrens ligt zeer nabij de mengverhouding methaan : $NO = 1:4$, overeenstemmend met de vergelijking :

$$CH_4 + 4\,NO \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 2\,N_2 \quad (1)$$

Bij deze bovengrens zal zich wel in hoofdzaak deze reactie afspelen : gecompliceerde nevenreacties zijn hier op den achtergrond gedrongen, waarop de geringe vorming van NO_2 wijst, vandaar dus naar alle waarschijnlijkheid de scherpe bovengrens.

Bij de benedengrens ligt de zaak heel anders, hier werd een sterke vorming van NO_2 waargenomen, wat er op wijst, dat hier niet alleen reactie (1) plaats heeft, maar nevenreacties de boventoon aangeven : o.a. heeft hier waarschijnlijk een partieele dissociatie volgens $2\,NO \rightarrow N_2 + O_2$ gevolgd door vorming van NO_2 plaats.

Van de explosiegebieden, behoorende bij de ternaire systemen III, V en IX valt niets bijzonders op te merken; de explosiegebieden, behoorende bij de systemen VI en VIII, vertoonen daarentegen een eigenaardige gedaante; ze loopen beide om zoo te zeggen terug, m.a.w. we zien, dat de toppen van deze explosiegebieden sterk naar één zijde van de driehoek zijn verschoven. We zijn dan ook van meening, dat, wanneer maar over krachtigere en grootere vonken beschikt kon worden, men er in zou slagen deze grens nog sterker te doen terugloopen en tenslotte zou men dan als resultaat krijgen, dat de top van het explosiegebied de zijde van de driehoek zou raken; in dit geval was dan een mengsel $CO—NO$ resp. $H_2—NO$ explosief geworden. Dat een bepaald mengsel waterstofstikstofmonoxyde explosief zijn kan, hebben andere onderzoekingen (van Cooke, von Than) aangetoond; of zulke mengsels van koolmonoxyde met NO te vinden zijn, valt nog niet met zekerheid te zeggen.

Ten slotte zou ik het met U willen hebben over mijn pogingen, welke in het werk werden gesteld om een merkwaardig explosiegebied, nl. een *gesloten* gebied op te sporen.

In het algemeen is een gesloten explosiegebied te verwachten, wanneer de componenten van een systeem *twee aan twee* geen explosiegrenzen bezitten, maar bij bepaalde mengverhoudingen toch *samen* kunnen reageeren.

Bij de bepaling van de reactiegrenzen (identiek met de explosiegrenzen voor gasmengsels) bij mengsels van drie vaste stoffen, gelukte het aan Groeneveld en Belinfante het bestaan van eenige van zulke gebieden aan te toonen. Zoo trof de eerste onderzoeker een dergelijk gebied aan bij het onderzoek van het ternaire mengsel aluminiumpoeder-zwavel-zand, terwijl Belinfante er twee vond bij het onderzoek van de systemen : $B_2O_3—Al—S$ en $Si—CuO—PbO$.

Pogingen, bij het onderzoek van gasmengsels gesloten explosiegebieden in handen te krijgen, faalden tot op heden.

De mogelijkheid van het vinden van een gesloten

explosiegebied achtten wij bij beschouwing van 't ternaire systeem

waterstof-koolmonoxyde-stikstofoxyde

niet uitgesloten, daar dit systeem geen binaire explosiegrenzen vertoonde. Meer dan honderd mengsels van bovengenoemde drie gassen en vooral die met overmaat aan NO werden onderzocht, maar het resultaat was gering; wel werden eenige punten aangetroffen, waarbij af en toe een grooter aantal vonken explosies teweeg brachten, maar vele van deze punten waren niet reproduceerbaar.

We gaven den moed nog niet op, maar trachtten uit de gedaante van het explosielichaam, behoorend bij het quaternaire systeem: $CO—H_2—NO—N_2O$ op te maken, of werkelijk een gesloten explosiegebied te wachten was.

Vergelijkt men de driehoeken, waarin de explosiegebieden der systemen $CO—NO—N_2O$, $H_2—NO—N_2O$ en $H_2—CO—N_2O$ geteekend zijn, met die aan welks hoekpunten we H_2, CO en NO geplaatst denken, dan valt het op, dat deze 4 driehoeken twee aan twee twee hoekpunten gemeen hebben; ze zijn dus tot een regelmatige pyramide te com-

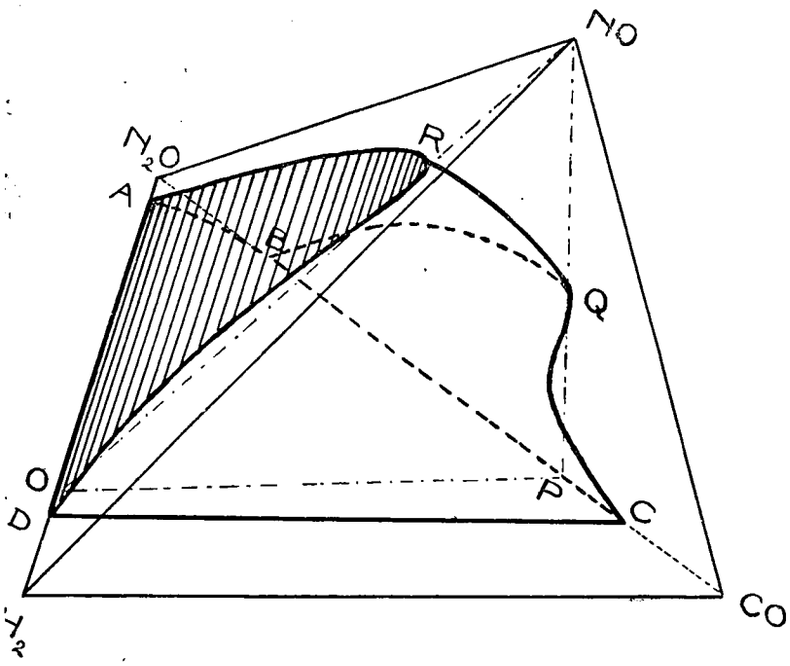


Fig 6.

bineeren. Slaan we een blik op de hierbij behoorende figuur (fig. 6), dan zien we, dat deze pyramide het explosielichaam, behoorend bij het bovengenoemde quaternaire systeem, omsluit.

Van de begrenzingen van dit explosielichaam, ARDCQB, zijn reeds de drie vlakke begrenzingsvlakken, te weten ARD, BQC en ADCB vastgesteld. Op den vorm van het gewelfde begrenzingsvlak, welke eenigszins den vorm van een zadelvlak heeft, komt het nu aan.

Verder worden nu aan de hand van bovengenoemde figuur verschillende mogelijkheden voor het vinden van een gesloten explosiegebied overwogen en onderzocht.

Discussie:

Dr. G. Berkhoff vraagt, of aan spreker bijzonderheden bekend zijn van de reactie tusschen NH_3 en NO in het temperatuurgebied, waar de reactie nog niet explosief is (bijv. 200°).

De spreker antwoordt, dat Gay Lussac een reactie tusschen genoemde gassen bij gewone temperatuur waarnam (Ann. chim. phys. (2) **1**, 394 (1816)); Müzaközy (Ber. **22**, Ref., 169 (1889)) vond dit echter niet bevestigd. Of deze gassen bij 200° reageeren vond spreker niet vermeld.

Dr. H. F. Coward vraagt, of de heer van der Wal een invloed heeft waargenomen van kleine hoeveelheden NO_2 op de explosiegrenzen van de door hem onderzochte gasmengsels. Hij zelf vond een geringen invloed bij mengsels van methaan en lucht, maar niet zoo groot als hij verwacht had in verband met Dixon's waarnemingen over ontstekingstemperaturen.

Dr. van der Wal antwoordt, dat hij genoemden invloed niet bestudeerd heeft.

W. C. de Liefde, *De explosiviteit van acetyleen in verschillende vormen.*

Acetyleen is wel een materiaal, dat zich bij uitstek leent voor de bestudeering van explosieve eigenschappen, daar het in de techniek in allerlei vormen wordt toegepast, waarbij eenerzijds zooveel mogelijk gebruik wordt gemaakt van de explosiviteit en anderzijds deze eigenschap wordt geëlimineerd.

Bij de behandeling van dit onderwerp komen achtereenvolgens ter sprake: 1. Gasvormig acetyleen: a. reactie met andere gassen, b. zelf-explosie. 2. Gepolymeriseerd acetyleen. 3. Vloeibaar acetyleen. 4. Vast acetyleen.

Ad 1a. Met zuurstof reageert acetyleen volgens de formule:

$$2\,C_2H_2 + 5\,O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

waarbij 312400 cal per mol vrij komen en een verbrandingstemperatuur optreedt van rond 3500—5000°.

De explosiegrenzen van een $C_2H_2—O_2$-mengsel liggen tusschen 2.8 en 93 %. Evenals bij vele andere gassen wordt de onderste grens nauwelijks, doch de bovenste grens sterk beïnvloed door toevoeging van indifferente gassen. Voor C_2H_2—lucht zijn deze explosiegrenzen 3.2 en 60 %.

In vergelijking met andere brandbare gassen en dampen liggen deze grenzen voor acetyleen het verst uiteen.

Danken wij de eerste baanbrekende onderzoekingen aan Berthelot, Le Chatelier en Dixon en hun medewerkers, in lateren tijd zijn het vooral de wetenschappelijke instituten in Frankrijk, Duitschland en Zwitserland geweest, die op aandringen van en met volledigen steun der acetyleen-fabrikanten, uitgebreide onderzoekingen hebben verricht en een waardevolle basis vormden voor het researchwerk, dat in ons land door de acetyleenindustrie zelve moest worden ter hand genomen.

Bij de oude experimenten ter bepaling van de ontstekingstemperatuur, had men hiervoor waarden van 400°—500° gevonden; in lateren tijd bleek de groote invloed van den aard en de temperatuur der initiale ontsteking, welke quaestie door Jorissen nader werd opgehelderd, en zooals wij later zullen zien, ook bij de zelf-explosie een groote rol speelt.

Behalve met O_2 zijn de explosieve reacties van C_2H_2 met Cl_2 en Br_2 bekend, terwijl door Jorissen en Posthumus werd aangetoond hoe de explosie

met N_2O verloopt, evenals C_2H_2 zelf een endotherme verbinding,

b. Acetyleen is een endotherme verbinding, bevat dus meer vrije energie dan zijn elementen en de ontleding gaat met warmteontwikkeling gepaard. De moleculaire vormingswarmte wordt bepaald op 55 à 60000 cal.

Naar analogie met andere endotherme verbindingen, bijv. chloorstikstof, zou men moeten aannemen, dat een op één punt ingeleide ontleding zich explosief zou voortplanten. Bij gewonen druk geschiedt dit echter niet; wèl bij een druk boven $1^1/_2$ at, waarbij temperaturen van 3000° bereikt worden en bij constant volume de ontleding zich dus als explosie manifesteert.

De eerste belangrijke onderzoekingen op dit gebied zijn van Berthelot en Vieille en hadden in het kort de volgende resultaten:

1. Uit waarneming en berekening volgt, dat de einddruk p_e het elfvoudige is van den aanvangsdruk p_o ($p_e = 11 p_o$).

2. Toeneming van p_e verhoogt de kans op explosie.

3. Door ontsteking met behulp van een Pt-draad, verhit op de temperatuur van rooden gloed, wordt geen explosie teweeg gebracht bij $P_o < 1.7$ at.

Van 1925 tot 1932 werden in de Chemisch-Technische Reichsanstalt door Rimarski en zijn medewerkers een serie onderzoekingen verricht, waarbij de verschillende factoren, van invloed op de zelf-explosie van het acetyleen, nauwkeurig werden geformuleerd en bepaald.

Het vraagstuk was van belang voor de acetyleentechniek met het oog op den bouw van apparaten, en in het algemeen voor de bepaling van de te maken voorschriften voor het fabriceeren, transporteeren en toepassen van acetyleen.

De belangrijkste factoren bij de experimenten waren: 1. De aanvangsdruk (p_o). 2. De stroomsnelheid (V). 3. De aanvangstemperatuur (T_o). 4. Het materiaal van de explosiebuis. 5. De aard der ontsteking. 6. De concentratie.

Het zou mij te ver voeren, in dit korte overzicht alle factoren apart te bespreken; ik volsta derhalve met de mededeeling der belangrijkste resultaten:

a. Wordt het gas niet ontstoken, doch alléén in een verhitte ijzeren buis geleid, dan treedt geen zelfexplosie op beneden 500° en 2 at druk.

Toeneming van de stroomsnelheid V doet de temp.- en drukgrens stijgen. Door extrapolatie op $V = 0$ ligt de drukgrens bij temperaturen van 540—900° gemiddeld bij 1.37 at overdruk.

M.a.w. in stilstaand gas is een overdruk van minstens 1.37 at noodzakelijk om, door aanraking met een verhit oppervlak, zelf-explosie te doen ontstaan.

b. Uit de gegevens is de druk, die noodig zou zijn voor zelf-explosie door adiabatische compressie, bij benadering te berekenen op 170 at. De kans hiertoe is dus wel zeer gering.

c. De aard der ontsteking (gloeiende, resp. doorsmeltende draad, electrische vonk of slagkwik) bleek van zeer verschillenden invloed te zijn; de drukgrens daalde bij stijging van de ontstekingstemperatuur.

d. De wet: $p_e = 11\ p_o$ werd geverifieerd.

e. Het materiaal van de explosiebuis, resp. de aanwezigheid van c.q. katalytisch werkzame vreemde stoffen (zooals in de practijk bijv. ijzerroest, carbiddeeltjes, roet, enz. zouden kunnen voorkomen) schenen eerst wel invloed te hebben. Zeer recente onderzoekingen van Schläpfer en Brunner uit Zürich en onderzoekingen te Amsterdam uitgevoerd, bewezen echter, dat dit op vergissing berustte.

De onderzoekingen van Fassbinder en Séférian van de Office Central de l'acétylène te Parijs bevestigen in hoofdzaak bovenstaande resultaten.

Een afzonderlijk woord moge gewijd worden aan de quaestie der *concentratie*. Het ligt voor de hand, dat een nauwere aaneensluiting der moleculen een spontane ontleding vergemakkelijkt; zoo is vloeibaar acetyleen zelfs door wrijvingswarmte al tot explosie te brengen.

Acetyleen, opgelost in aceton, wordt beneden 25 at noch door slagkwik, noch door een explosie van aangrenzend zuiver acetyleen tot explosie gebracht.

In een cylinder met acetyleen-dissous, waarbij bovendien de poreuse massa nog een extra medium vormt, ligt die drukgrens nog hooger, terwijl bovendien de poreuse massa te allen tijde de *explosieve* verdere ontleding verhindert.

Een geval, waarbij van de explosiviteit gebruik wordt gemaakt, is de fabricage van acetyleenroet, waarbij men eveneens de einddruk bij de explosie regelt door toevoeging van waterstof of oliegas en zoodoende de omstandigheden kiest, waardoor detonatie verhinderd wordt en een tevoren vastgestelde explosiedruk niet overschreden.

Ad 2. Het hier bedoelde product is het z.g. cupreen of carbeen, verkregen door acetyleen bij temperaturen van 300° C over katalysatoren te leiden.

De samenstelling van dit bruine poedervormige product wordt in de literatuur zeer verschillend beoordeeld. Door de N.V. „Electro" te Amsterdam zijn echter methoden uitgewerkt, waarop octrooien zijn verleend, waarbij een product verkregen wordt, dat aan de formule $(CH)_x$ beantwoordt en waarvan de verbrandingswarmte rond 10000 cal is.

Het groote absorbtievermogen van deze stof, speciaal voor vloeibare zuurstof, deed hierbij een springstof ontstaan van buitengewone qualiteiten, die in voorkomende gevallen uitnemende diensten bewees. Ook hierbij wordt dus de explosiviteit van acetyleen benut.

Ad 3 en 4. Door afkoeling tot 10° C en comprimeeren tot 63 at wordt vloeibaar acetyleen verkregen als een kleurlooze beweeglijke vloeistof met een kookpunt van —84°.

Bij normale temperatuur is vloeibaar acetyleen in hooge mate zelf-explosief, hetgeen zelfs kan optreden door de wrijving met de wanden van het vat.

Tot —80° afgekoeld kan het echter vrij gevaarloos behandeld worden. Door verdamping wordt het spoedig vast tot een witte sneeuwachtige massa. Daar smeltpunt (—81.5°) en sublimatiepunt (—83.8°) zeer nabij het kookpunt (—84°) liggen, sublimeert het vaste acetyleen.

Leidt men acetyleen in vloeibare lucht, dan ontstaat een zeer explosief mengsel in den vorm van een dikke brei, die volgens Anschütz zelfs de sterkste springstof uitmaakt.

Het *vaste* acetyleen is veel minder gevaarlijk en zelfs zeer handelbaar, is bijv. in blokvorm te persen.

De ontledingswarmte is 48600 cal; uit de ont-

ledingsvergelijking kan men de explosietemperatuur op 2700° berekenen.

Uit deze gegevens zijn waarden te vinden, die een vergelijking mogelijk maken t.o.v. de bekende springstoffen. Hierbij blijkt, dat weliswaar de energie zeer groot is, doch de brisantie gering.

Toevoeging van vloeibare zuurstof doet dit bezwaar natuurlijk verdwijnen. De technische moeilijkheden zijn echter van dien aard, dat een practische toepassing momenteel nog het onderwerp is van een belangwekkend onderzoek.

Discussie:

De heer G. C. A. Schuit vraagt een nadere inlichting over de wet (formule) $p_e = 11\ p_o$. In Rimarski's explosiebuis wijzen de manometers zeer verschillende drukken aan; welke druk is nu als p_e genomen?

De spreker antwoordt, dat p_e berekend kan worden uit de ontledingswarmte en de specifieke warmten der ontledingsproducten. Men vindt dan $p_e = 11\ p_o$. De gemeten p_e bij de explosie is de gemiddelde waarde van de waargenomen drukken op verschillende plaatsen van de explosiebuis. Er blijkt een redelijke overeenstemming tusschen waargenomen en berekende waarde.

Drs. W. Matla vraagt, of misschien onderzocht is, welken invloed een hooggechloreerde koolwaterstof uitoefent op de explosiviteit van vloeibaar acetyleen, wanneer zij daarin opgelost is, bijv. bij —80°.

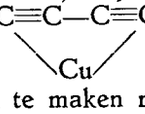
De spreker antwoordt, dat vloeibaar acetyleen bij —80° niet zoo gevaarlijk is als bij gewone temperatuur. Een poging om daarin andere stoffen op te lossen is, zoover hem bekend, niet gedaan.

Drs. J. van Heiningen vraagt hoe 't staat met de explosiviteit van mengsels van acetyleen met waterstof, stikstof en kooldioxyde.

De spr. antwoordt, dat men in fabrieken van acetyleenroet waterstof, oliegas (soms stikstof en kooldioxyde) toevoegt om de te voorschijn te roepen explosie te te regelen. Door juiste mengverhoudingen kan men komen van een detonatie tot een rustig voortschrijdende explosie.

Dr. Ir. Hamburger vraagt: is er een plausibele verklaring bekend, waarom vloeibaar acetyleen sterk explosief is, vast acetyleenkoper ook, doch vast acetyleen niet.

Spr. antwoordt: Vloeibaar acetyleen is bij kamertemperatuur uiterst explosief, bij —80° is het niet-explosief, daar, evenals bij vast acetyleen, het reactievermogen bij lage temperatuur sterk daalt. Bij vast acetyleenkoper, dat in zijn explosiefsten vorm wellicht door de formule



kan worden voorgesteld, heeft men te maken met een zeer instabiel molecuul, dat een interne neiging tot ontleding bezit.

Dr. G. Berkhoff vraagt, of de explosies, waargenomen in luchtscheidingsapparaten aan acetyleen alleen kunnen worden toegeschreven. Moeten misschien nog andere stoffen aanwezig zijn? Kunnen ook andere koolwaterstoffen de explosie veroorzaken?

De spr. antwoordt: In zeer exceptioneele gevallen kan acetyleen geraken in de vloeibare lucht van genoemde toestellen, waarin het dan als vaste partikeltjes aanwezig is. Voor het optreden eener explosie is nu nog een „ontsteker" noodig. Hiervoor kan ozon dienst doen, dat eveneens in exceptioneele gevallen in de apparaten kan voorkomen. De combinatie van deze twee stoffen doet de kans op explosie ontstaan. Van het veroorzaken van de explosie door andere koolwaterstoffen zijn aan spr. geen voorbeelden bekend.

Dr. J. H. de Boer vraagt, of het niet-explosief zijn van vast acetyleen niet hoofdzakelijk moet worden toegeschreven aan de lage temperatuur. Ja, antwoordt de spr., ook vloeibaar acetyleen is niet zoo gevaarlijk als de temperatuur maar zeer laag, bijv. —75° blijft.

Op de vraag van Dr. de Boer, of cupreen geheel gevaarloos is en of deze stof bij verhitting gedepolymeriseerd of ontleed wordt, antwoordt de spr., dat cupreen volkomen gevaarloos is; de stof is brandbaar, gloeit als houtskool en valt bij verhitting op hooge temperatuur in koolstof en waterstof uiteen.

Dr. R. A. J. Bosschart vraagt literatuur over de brisantie van acetyleen-lucht-explosies en van ontploffend acetyleen zelf (tot 10 at druk). De spr. verklaart zich bereid op schriftelijk verzoek literatuur op te geven.

Dr. W. P. Jorissen deelt mede, omstreeks 1896 te te Amsterdam een demonstratie van Pictet te hebben bijgewoond van een verlichting met acetyleen, afkomstig uit cylinders met vloeibaar acetyleen. Hij wijst op de ernstige ongelukken, welke te Parijs en te Berlijn kort daarna in fabrieken van vloeibaar acetyleen optraden. Daardoor kwam niets van een verdere toepassing van vloeibaar acetyleen voor de verlichting van woningen.

Ook aan spr. zijn Pictet's proeven bekend. De groote gevaren, aan vloeibaar acetyleen verbonden, brachten Georges Claude dan ook reeds in 1897 tot zijn bekend „acétylène dissous", nl. acetyleen opgelost in aceton, dat in een poreuze massa is opgenomen.

Ir. E. J. van Thiel heeft herhaaldelijk explosies geconstateerd bij het overgieten van calciumcarbide met saponineschuim. Kunnen daarbij temperaturen optreden, die een ontleding van acetyleen veroorzaken?

De spr. antwoordt, dat bij de inwerking van het schuim op het carbide een acetyleen-lucht-mengsel in de „zeepbellen" onstaat. Daar betrekkelijk weinig water met het carbide in aanraking komt, zal een zeer hooge temperatuur kunnen optreden, zelfs gloeiïng van het carbide, gevolgd door ontploffing van het acetyleen-lucht-mengsel. De proeven van Biesalski over het onderwerp in quaestie hadden evenwel een negatief resultaat.

Dr. Ir. J. A. M. van Liempt vraagt wat op 't oogenblik de technische toepassingen van electrogeen zijn. De spreker antwoordt: drager van vloeibare zuurstof in „Sprengluft"-patronen; fabricage van rook- en nevelfilters (Nederl. Octrooi ten name van N.V. „Electro", Amsterdam); vervangingsmiddel van kurk (o.a. in linoleum); algemeene toepassing als absorptiemiddel.

H. I. Waterman, *Een explosie van aetheen.*

Bij onderzoekingen, die in samenwerking met A. J. Tulleners [1]) zijn uitgevoerd, zijn wij toevalligerwijze gekomen tot de waarneming van een aetheen-explosie. We hielden ons bezig met proefnemingen over de polymerisatie van aetheen, eerst bij gewonen druk, zonder katalysator, later bij hoogen druk zonder en met katalysator ($AlCl_3$) en al of

[1]) A. J. Tulleners. Het gebruik van aethyleen en homologen in de chemische techniek. Proefschrift. Delft 1933.

niet gebruik makend van een vloeibaar verdeelmiddel. De synthese van aromatische benzine uit aetheen onder lagen druk zonder katalysator is later door Berl en door anderen [2]) bevestigd. De katalytische polymerisatie van aetheen onder druk, met aluminiumchloride als katalysator, was reeds door Nash en medewerkers bestudeerd [3]); dit proces is later door mij in samenwerking met Tulleners onderzocht [4]), waarbij gebruik is gemaakt van de methoden van onderzoek voor mengsels van koolwaterstoffen, zooals deze in het laboratorium voor chemische technologie, voornamelijk door J. C. Vlugter en H. A. van Westen, zijn uitgewerkt. Sedert is gebleken, dat de polymerisatie van olefinen, zooals *isobuteen*, in het bijzonder *bij lage temperatuur* (—80° C) met $AlCl_3$ en met pentaan als vloeibaar verdeelmiddel explosief kan verloopen [5]). Het is echter niet op deze explosief verloopende polymerisatie, maar wel op de *explosie*, die kan plaats vinden, doordat aetheen *in zijne elementen uiteenvalt*, dat ik Uw aandacht zou willen vestigen.

Bij een onderzoek door Tulleners en mij verricht betreffende de polymerisatie van aetheen bij hoogen druk en verwarming werd deze explosie toevalligerwijze geconstateerd [6]). Sedert is ze door andere onderzoekers bevestigd [7]).

Bij onze proeven bij ca. 350° C en een druk van 175 kg/cm² viel het aetheen plotseling onder explosie uiteen; de temperatuur steeg tot boven 500° C, de druk tot ca. 500 kg/cm². De reactieproducten waren in hoofdzaak koolstof, waterstof en wat methaan. De koolstof bleek meer dan 99 % C te bevatten en vertoonde adsorptievermogen voor jodium. Vast staat, dat er verschillende factoren zijn, die deze explosie beïnvloeden; zoo is een andere proef verricht, waarbij bij ruim 350° C en een druk van bijna 200 kg/cm² het aetheen niet explodeerde; hierbij trad alleen eenige vorming van vloeistof op [8]).

Ook Dunstan heeft aangetoond, dat de invloed van den aard van het wandmetaal van grooten invloed is op de koolstofafscheiding uit aetheen.

Zooals gezegd, was onze waarneming van de aetheenexplosie, die dank zij de resistentie van onze apparatuur geen nadeelige gevolgen heeft gehad [9]), een toevallige. Wij hopen nog gelegenheid te hebben dit proces nader te bestudeeren. Nu het werken bij hoogen druk steeds toeneemt, leek het ons echter wenschelijk te voldoen aan het tot ons gerichte verzoek om meer bekendheid te geven aan onze waarneming betreffende de aetheenexplosie, zoowel met het oog op het weren van gevaar, als met het oog op de nadere studie van explosieverschijnselen.

Discussie.

Dr. W. C. de Liefde vraagt, of graphiet aangetoond is bij de ontleding van aetheen. De spr. antwoordt ontkennend. De gevormde kool is betrekkelijk zacht en heeft adsorptieve eigenschappen. Verder onderzoek staat op het programma en zal worden verricht zoodra de tijd het toelaat.

P. A. Jonquière, *Verhindering van mijngasexplosies.*

Men kan de maatregelen ter bestrijding van het mijngasgevaar in twee groote groepen verdeelen:

I. Maatregelen, die ten doel hebben de *vorming* van een explosief mijngas-lucht-mengsel uiteraard onmogelijk te maken.

II. Maatregelen, die — het zich vormen van explosieve mengsels als een onvermijdelijk kwaad beschouwende — er op gericht zijn het gevaar, dat hieruit voortvloeit, te beperken of weg te nemen.

Ad I. Hieronder ressorteeren alle mogelijke luchtventilatie-systemen, met daaraan annex: een geregelde contrôle in de mijn zelf op het percentage aanwezige mijngas (dit geschiedt door de opzichters, die daartoe met Davy-lampen zijn uitgerust); en een geregelde analyse in het bovengrondsche laboratorium van monsters, genomen in den uittrekkenden luchtstroom op de werkpunten.

In elk land zijn daartoe voorschriften uitgevaardigd; in ons land bijv. moet, bij aanwezigheid van 1 % mijngas of meer in den uittrekkenden luchtstroom, de arbeid op de desbetreffende plaats stopgezet worden. De beneden-explosiegrens van mengsels van zuiver methaan met lucht ligt bij ongeveer 5 %, deze kan echter door verschillende stoffen, waarvan kolenstof er een is, verlaagd worden.

Ad II. A priori de aanwezigheid van een explosief mengsel aannemende, kunnen we hier nog als volgt onderverdeelen in:

a. Maatregelen ter verdunning van het aangetroffen explosieve mengsel met versche lucht.

b. Maatregelen ter voorkoming van de ontsteking van zulk een mengsel, zooals daar zijn: scherpe contrôle tegen het gebruik van open vuur of van beschadigde of ondeskundig behandelde lampen; voorschriften betreffende het gebruik van bepaalde veiligheids-springstoffen; het veilig maken van electrische leidingen en apparaten, zoomede het toepassen van samengeperste lucht als beweegkracht voor locomotieven, boorhamers, schudgoten.

c. Maatregelen, die de uitbreiding van een optredende explosie tegen gaan.

Hieronder behoort de sedert eenigen tijd in de mijn toegepaste methode om, gebruik makende van het feit, dat aan de brandende gassen bij een explosie een drukgolf vooraf gaat, door deze drukgolf een opwerveling van een zoodanige hoeveelheid onbrandbaar stof te veroorzaken, dat de explosie er in verstikt.

Ter beperking van gasexplosies past men den zgn. stofgrendel toe. Zoo'n stofgrendel bestaat uit een aantal met zeer fijn stof gevulde open bakken, die met bepaalden onderlingen afstand juist onder een dak van een gang zoo zijn opgehangen, dat een

---

[2]) H. I. Waterman en A. J. Tulleners, Ueber die Bildung von Benzin und Teer aus Aethylen durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck ohne Katalysatoren, Brennstoffchem. **11**, 377 (1930); E. Berl en W. Forst, Spaltung und Kondensation von Kohlenwasserstoffen I, Aethylen, Z. angew. Chem. **44**, 193 (1931).

[3]) Nash, Stanley and Bowen, J. Inst. Petroleum Tech. **16**, 830 (1930); Stanley, J. Soc. Chem. Ind. **49**, 349T (1930).

[4]) H. I. Waterman et A. J. Tulleners, La polymérisation catalytique de l'éthylène, XIIe Congrès de chimie industrielle, Prague, Septembre 1932; Chimie & industrie **29**, 496—505 (1933).

[5]) Hierover is kortgeleden een mededeeling verschenen: Rec. trav. chim. **53**, 699 (1934).

[6]) H. I. Waterman en A. J. Tulleners, Decomposition of ethylene by heating under high pressure, J. Inst. Petroleum Tech. **17**, 506 (1931).

[7]) A. E. Dunstan, E. W. Hague en R. V. Wheeler, J. Soc. Chem. Ind. **51**, 131T (1932).

[8]) Vergelijk de proeven van W. Ipatiew, Ber. **44**, 2978 (1911).

[9]) Alleen het deksel van de autoclaaf schijnt wat te zijn opgelicht.

drukstoot hen doet kantelen, waardoor zich dus een dicht gordijn van zwevend stof vormt.

d. Maatregelen, die het ongevaarlijk maken van het explosieve mijngas-lucht-mengsel zelf beoogen.

Deze maatregelen zouden moeten bestaan uit het toevoegen van een of meer stoffen, hetzij vast, hetzij vloeibaar of in dampvorm, of wel als gas, aan de ventilatielucht in het algemeen dan wel het op een of andere manier aanbrengen daarvan plaatselijk in de mijn op de gevaarlijke punten zelf.

Deze stof of combinatie van stoffen zou dan in staat moeten zijn:

1. òf het methaan uit de lucht weg te nemen, bijv. door absorptie of door zijn omzetting in ongevaarlijke producten. Hiervan zijn nog geen voorbeelden bekend.

2. òf door „dooving" het explosieve mengsel niet-explosief te maken.

Van Engelsche zijde wijst men op het gevaar van ontsteking bij het machinaal afbikken van bepaalde gesteenten. Men propageert hier het toepassen van CO_2. Misschien zou men bij het schieten ook van dit gas gebruik kunnen maken.

Naast het gebruik van onbrandbaar stof en van inerte gassen zijn de laatste jaren de negatieve katalysatoren, ofschoon voor zoover mij bekend, nog niet practisch toegepast, meer en meer op den voorgrond gekomen.

Toen Dr. W. P. Jorissen nl. in 1918 wees op de analogie tusschen de explosiegrenzen bij gassen en de oxydatie-drukgrenzen van phosphor, was van deze laatste reeds lang bekend, dat er stoffen waren, waarvan de damp in betrekkelijk kleine hoeveelheden toegevoegd, in staat was deze oxydatie-drukgrenzen te doen samenvallen. Het lag dus voor de hand om ook bij gasexplosies eens na te gaan, of er in die richting iets te bereiken viel. En de vele onderzoekingen nadien, zoowel hier te Leiden als elders verricht, hebben dit m.i. wel bewezen.

Om van practische toepassing te kunnen zijn, is echter de doovingssterkte van een stof niet de eenige belangrijke factor. Daarnaast moet in de allereerste plaats de stof goed houdbaar zijn, onder atmosferische omstandigheden dus niet of zeer langzaam ontleed worden (invloed van waterdamp!); zij moet op eenvoudige wijze in het groot te bereiden zijn en gemakkelijk opgeslagen kunnen worden, terwijl vóór algemeen gebruik dan nog de onschadelijkheid er van voor het menschelijk organisme en de aantasting van metalen en ander materiaal nagegaan zal moeten worden. Ook de kostprijs is in deze natuurlijk van belang.

Wanneer men van een doover den invloed op de explosiegrenzen van een brandbaar gas met lucht (of zuurstof) nagaat, is het niet voldoende om alleen de doover-concentratie te bepalen, die het meest explosieve gas-lucht-mengsel (in ons geval bevat dit $\pm$ 9.5 % CH_4) ongevaarlijk maakt. De vorm van het *geheele* explosiegebied is van overwegend belang voor de bruikbaarheid van een doover. Bezien we bijv. eens het gebied methaan-lucht-propylbromide, dat door Booij [1]) onderzocht werd. Uit de graphiek blijkt, dat het meest explosieve mengsel gedoofd kan worden door 3 % propylbromide-damp toe te voegen; we zien echter tevens, dat voor mengsels met een kleiner methaan-gehalte veel meer damp noodig is, en, waar ik speciaal de aandacht op vestig, dat de doover een methaan-lucht-mengsel, dat niet-explosief was, explosief kan maken. Voegen we nl. 3 % propylbromide-damp toe aan

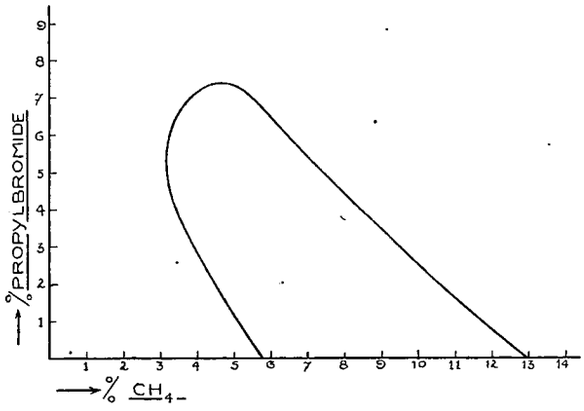


Fig. 1.

een 4.5 % methaan-lucht-mengsel, dat niet-explosief is, dan krijgen we een mengsel, dat binnen de explosiegrenzen ligt en dus gevaarlijk is.

Aan een goeden doover moet dus niet alleen als eisch gesteld worden, dat hij, in geringe hoeveelheid toegevoegd, alle *explosieve* methaan-lucht-mengsels onschadelijk maakt, maar tevens dat hij, bij het vernauwen van de explosiegrenzen, de bovengrens verlaagt en de benedengrens verhoogt.

Ofschoon reeds vele stoffen bekend waren, die aan dezen laatsten eisch voldeden en W. P. Jorissen met zijn medewerkers [2]) al verbindingen, zooals aethyljodide en siliciumtetrachloride gevonden hadden, die in een hoeveelheid van $\pm$ 5.5 % de explosiegrenzen van methaan-lucht-mengsels doen samenvallen, zijn pas in den laatsten tijd bij de onderzoekingen in Leiden twee verbindingen gevonden, die in een werkelijk gering percentage alle explosieve methaan-lucht-mengsels dooven, nl. het isoamylbromide [3]), onderzocht door J. J. Hermans, en het phosphoroxychloride, waarmee ik zelf experimenteerde [4]).

Het explosiegebied methaan-lucht-isoamylbromide, dat met een ontstekingsvonk van ongeveer 0.9 mm onderzocht werd, heeft een vorm, die aan den tweeden eisch voldoet, terwijl 1.5 % damp de grenzen doet samenvallen.

De invloed van phosphoroxychloride werd door mij eerst nagegaan met een vonk van 0.65 mm; de sterke vernauwing der grenzen gaven mij een gereede aanwijzing, dat ik hier den top van het gebied nog beneden 1 % toegevoegden doover zou vinden. Helaas, bij de hoogere dampconcentraties werden de waarnemingen onreproduceerbaar en aangezien hiervoor geen andere oorzaak gevonden kon worden dan de kleine vonk, werd deze tot 1.0 mm vergroot en het gebied opnieuw bepaald. En nu kon, ofschoon de waarnemingen bij den top minder scherp werden, het gebied, dat natuurlijk wat grooter was geworden, worden vastgelegd.

[1]) Diss. Leiden, 1930, p. 59—61.

[2]) W. P. Jorissen, J. Booij en J. van Heiningen, Rec. trav. chim. 51, 868. (1932).

[3]) W. P. Jorissen en J. J. Hermans, Ibid. 52, 271 (1932).

[4]) Diss. Leiden, 1934, p. 37—61.

De hoogste concentratie van phosphoroxychloride die noodig was, bedroeg iets meer dan 1.1 % bij

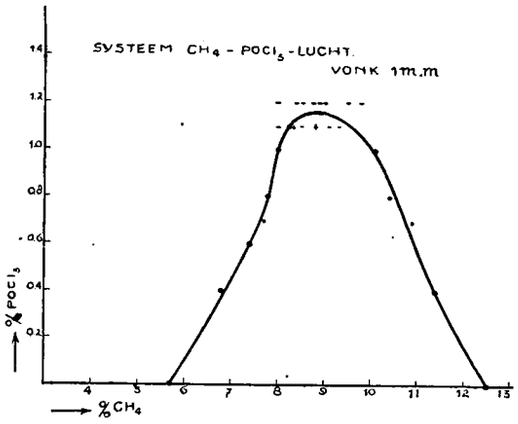


Fig. 2.

het moeilijkst te dooven mengsel, dat hier 8.8 % methaan bevatte.

Ter vergelijking vermeld ik, dat bij het gebied methaan-lucht-kooldioxyde, in een soortgelijk toestel onderzocht, de top bij 20 % kooldioxyde ligt.

Over het hoe en waarom der doovers valt nog niets te zeggen; een verband tusschen constitutie en dooving bijv. ligt nog in het duister; wel opvallend is het, dat de beste doovers, die tot nu toe voor methaan gevonden zijn, alle organische en anorganische halogeenverbindingen blijken te wezen; ook de invloed, dien twee of meer doovers op elkaar zouden kunnen uitoefenen, is nog niet voldoende onderzocht.

Ten slotte wilde ik nog even de aandacht vestigen op een belangrijk punt bij het weg-ventileeren van bijv. een methaan-lucht-mengsel in de mijn met een hoog methaangehalte. Men zou dan in eerste instantie geneigd zijn aan te nemen, dat het toevoegen van een hoeveelheid doover, die de beide grenzen doet samenvallen, voldoende zou zijn om gevaar voor vorming van explosieve mengsels te bezweren. Wanneer men echter bedenkt, dat het weg-ventileeren met lucht geschiedt, ziet men gemakkelijk in, dat hierdoor de dooverconcentratie zoo verlaagd kan worden, dat men op een gegeven moment toch nog mengsels kan krijgen, die binnen het explosie-

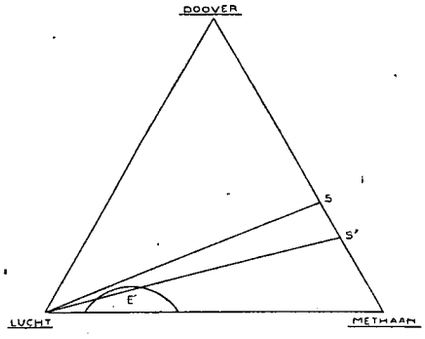


Fig. 3.

gebied vallen. Een ruime zekerheidsmarge is dus noodzakelijk en uit de graphiek[5]) blijkt duidelijk, dat deze afhankelijk is van het methaangehalte van het weg te ventileeren mengsel en van de hoogte van den top en den totalen vorm van het explosiegebied. Ook hieruit volgt dus weer het nut van den zeer sterken doover, die een vlak explosiegebied geeft; met zulk een doover immers zal deze zekerheidsmarge veel gemakelijker bereikt kunnen worden.

Discussie:

Ir. der Weduwen vraagt, of de hoeveelheid stof, die doovend werkt, wel dezelfde zal blijven, indien de ontsteker versterkt wordt. In een mijn kan men de samenwerking hebben van een vlam en een drukstoot van de mijnspringstof.

De spr. antwoordt, dat hem over het laatstgenoemde niets bekend is. Het zal zeker van belang zijn den invloed van verschillende omstandigheden op de werking van den doover na te gaan en ook de stabiliteit van den doover daarbij te onderzoeken.

Dr. Coward bracht zijn groote belangstelling in de mededeeling van Drs. Jonquière tot uiting en wenschte den spr. en Dr. Jorissen succes toe bij hun pogingen om de veiligheid in mijnen te bevorderen. Hij had eenige proeven verricht op groote schaal met $POCl_3$, waarbij hij nog ontsteking van methaan had waargenomen. Hij hoopte deze aangelegenheid voor zijn vertrek met Dr. Jorissen te bespreken.

Drs. Jonquière antwoordde: het is een welbekend feit, dat de explosiegrenzen en de omvang der explosiegebieden afhangen van de experimenteele omstandigheden, bijv. den diameter van het reactievat, den aard van den ontsteker, enz. De grenzen zijn wijder, de gebieden grooter in wijdere vaten. Vandaar, dat wij de proeven, die onderling vergeleken moeten worden, steeds uitvoeren met hetzelfde toestel, dezelfde vonkenlengte, enz.

Ir. G. Duyfjes merkt op, dat in Nederlandsche mijnen het werk wordt gestaakt, wanneer het gehalte aan methaan van den luchtstroom 1 % of meer bedraagt.

Electrische inrichtingen in mijnen kunnen ook zoo vervaardigd worden, dat zij niet aanleiding geven tot het ontsteken van mijngas-lucht-mengsels.

Hij vraagt of in Engeland het toevoeren van koolzuur wordt toegepast bij kerfmachines. Dr. Coward antwoordt, dat dit tot nu toe alleen geschied is op semi-technische schaal.

Ir. Duyfjes spreekt verder de hoop uit, dat een praktische toepassing van de doovers mogelijk zal blijken, maar acht dit vooralsnog twijfelachtig.

Dr. van Liempt vraagt naar den invloed van sterk werkende doovers als $POCl_3$ op het menschelijk lichaam.

De spr. antwoordt, dat $POCl_3$-damp (waarin zich ook steeds HCl zal bevinden) zeer onaangenaam werkt (o.a. traanverwekkend). Isoamylbromide vertoont geen direct waarneembare physiologische werking. In de practijk moet men met de physiologische eigenschappen van toe te passen doovers stellig rekening houden.

Ir. A. Slingervoet Ramondt merkt op, dat indien men koolzuur gebruikt bij boormachines, de lucht in de omgeving irrespirabel zal worden.

De spr. antwoordt, dat men bij eventueele practische toepassing zoo noodig van een gasmasker gebruik kan maken.

Ir. S. de Waard vraagt, of het niet voldoende zou zijn, alleen op de grens van de plaats, waar

[5]) W. P. Jorissen en G. M. A. Kayser, Rec. trav. chim. 46, 377 (1927).

methaan ontwijkt in de ventilatielucht een voldoende hoeveelheid doover te brengen.

De spr. antwoordt, dat hij zich niet competent gevoeld een oordeel uit te spreken over deze practische kwestie.

De heer de Vriend vraagt, of de doovers vooral onder de halogeenverbindingen worden gevonden.

Drs. Jonquière antwoordt, dat, hoewel de tot nu toe als goede doovers waargenomen stoffen halogeenverbindingen zijn, er toch ook minder goed werkende doovers tot die rubriek behooren. Ook kan men niet met zekerheid zeggen, dat een stof, die een goede doover is bij methaan-lucht-ontploffingen, ongeveer even goed zal werken ten opzichte van andere explosieve gasmengsels. Zoo nam spr. waar, dat vlammen van methaan, butaan en koolmonoxyde gedoofd werden in lucht, bij gewone temperatuur vrijwel verzadigd met $POCl_3$-damp, terwijl waterstof en lichtgas in dat mengsel bleven branden.

Drs. Matla vraagt, of het niet wenschelijk zou zijn, aan de gewone uitrusting der mijnwerkers gasmaskers toe te voegen en den opzichters de beschikking te geven over doovers, ten einde bij het aanboren van een gasrijke plaats het mijngas-luchtmengsel dadelijk onschadelijk te maken.

De spr. zegt, deze gelegenheid gaarne aan te grijpen, om er op te wijzen, dat de proeven, die tot nu toe gedaan zijn op laboratoriumschaal, slechts een *inleiding* kunnen vormen voor proeven op groote schaal.

Practische conclusies kunnen nog niet worden getrokken; het vraagstuk verkeert nog geheel in het experimenteele stadium.

P. F. M. de Pauw, *De bepaling van de verbrandingstemperatuur van rookloos buskruit.*

Wordt kruit in vacuo in een verbrandingsbom verbrand, dan meet men een calorisch effect waarin twee warmte-effecten schuilen, die niet meedoen aan de opwarming der verbrandingsgassen tot de z.g.n. verbrandingstemperatuur van het kruit, te weten: 1. de condensatiewarmte van het gevormde water, 2. de reactiewarmte, tijdens de afkoeling vrijgekomen, door verschuiving van het evenwicht $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 10400$ cal (I).

De verbrandingsgassen bestaan, indien de proefomstandigheden juist zijn gekozen, uit H_2O, CO, CO_2, H_2 en de indifferente stikstof. Het gemeten effect noemen wij de *schijnbare* verbrandingswarmte (Vws); wordt dit verminderd met de condensatiewarmte van het water en de genoemde reactiewarmte, dan resulteert de *ware* verbrandingswarmte (Vww). Het quotient van Vww en de warmtecapaciteit der verbrandingsgassen geeft de verbrandingstemperatuur Tv = Vww : c.

Voor de berekening moeten dus experimenteel worden bepaald de Vws en de samenstelling der verbrandingsgassen. Voor eenige jaren is een onderzoek gepubliceerd [1]) waarin de invloed op de Tv door het toevoegen van verschillende stoffen (stabilisatoren, koelstoffen, enz.) aan kruit systematisch quantitatief is onderzocht, waarbij gebruik werd gemaakt van de nieuwste gegevens betreffende de spec. warmten der gassen, enz., door Moesveld [2]) kritisch geselecteerd. Ook het verband tusschen de Tv van nitrocellulose en het percentage stikstof werd bepaald: het is lineair.

De evenwichtsverschuiving van het gasmengsel door de afkoeling in de bom berekent men uit

$$K_{Tv} = \frac{(H_2O + x)\ (CO + x)}{(CO_2 - x)\ (H_2 - x)} \quad \text{(II)}$$

Het genoemde onderzoek is echter beperkt tot kruit met betrekkelijk hooge Vws; heeft men te doen met „koeler" kruit, dan laat ook het experiment ons in den steek, daar bij de verbranding koolstof gevormd wordt, die het calorisch effect belangrijk verhoogt, dus waardeloos maakte.

Spreker heeft een methode uitgewerkt, volgens welke ook van koel kruit de Vws en de samenstelling der verbrandingsgassen kunnen worden berekend. Hierbij is partij getrokken van het feit, dat de reactiewarmte van I praktisch gelijk is aan de condensatiewarmte van water (10500 cal).

Stel, de evenwichtsconcentraties (in molen) bij Tv zijn H_2O, CO, CO_2 en H_2. Deze gassen koelen in de bom af en het evenwicht zal ergens „invriezen". Stel dat dan x mol H_2O volgens I zijn omgezet, dan zijn de concentraties geworden

$$H_2O - x;\ CO - x;\ CO_2 + x \text{ en } H_2 + x.$$

Er zullen $H_2O - x$ mol water condenseeren, dan is $Vws = Vww + (H_2O - x) \times 10500 + x \times 10400$ cal (III). Was het evenw. bij lagere temp. „ingevroren", dan zouden de concentraties zijn geweest $H_2O - (x + a)$; $CO - (x + a)$; $CO_2 + (x + a)$ en $H_2 + (x + a)$ en $Vws' = Vww + \{H_2O - (x + a)\}\ 10500 + (x + a)\ 10400$ cal. (IV). Nu is III—IV = 100 a cal. Daar 100 a (bij toepassing) van de orde van 0.1 cal is, kunnen wij zonder bezwaar aannemen dat Vws = Vws'.

Hieruit volgt A: verschuiving van het (watergas-) evenwicht heeft geen invloed op de Vws, en B: indien men kruit in aanwezigheid van een of meer der gasvormige verbrandingsproducten verbrandt, verkrijgt men dezelfde Vws als in vacuo. Toepassing hiervan en van de wet van Hess leidt tot de volgende oplossing.

Men denkt zich een kruit, opgebouwd uit 100 g „basis" (waarvan de Vws en de samenstelling der verbrandingsgassen zijn bepaald) en bijv. 20 g toevoegsel (stabilisatoren, koelstoffen, enz.).

Het totale toevoegsel beschouwt men als de som der samenstellende elementen C, H, O, N plus de som der ontledingswarmten —Wv cal. De zuurstof laat men omzetten met C, warmte-effect + Wo cal. Nu brengt men de resteerende C met de gassen in de verbrandingsbom bij de 100 g basis. Volgens A zullen de gassen geen invloed hebben op de Q (= 100 Vws), wel echter de C, die CO_2 en H_2O zal reduceeren.

Gesteld dat door dit laatste n mol H_2O en m mol CO_2 verdwijnen; wij verschuiven nu het evenwicht zóó (hoe doet niets ter zake), dat n mol H_2O teruggevormd worden; dit heeft op de Q volgens B geen invloed, terwijl n mol CO_2 ontleed zijn. Hieruit wordt geconcludeerd — er zijn (n + m) mol CO_2 minder dan vóór de reductie door n + m gramatomen C — dat het warmte-effect, door de

[1]) de Bruin en de Pauw, Comm. 8 en 9 der N.V. Nederlandsche Springstoffenfabrieken.

[2]) Moesveld, Comm. 7 idem.

(overgebleven) C van het toevoegsel veroorzaakt, is de reductie van CO_2 tot $CO = -Wco$ cal.

De 100 g basis + 20 g toevoegsel (= 120 g kruit) geven dus een $Q = 100\,Vws - Wv - Wco + Wo$ cal $= 120\,Vws'$, waaruit volgt dat de gezochte $Vws' = (100\,Vws - Wv - Wco + Wo) : 120$ cal.

De spreker leidt hieruit af de volgende algemeen geldende betrekking:

$$Vws' = \frac{Vws - \Sigma n\beta}{100 + n}\,100 \quad (V)$$

waarin Vws' = gezochte verbrandingswarmte, Σn = g toevoegsel op 100 g basis, Vws = verbrandingswarmte van de basis (die op haar beurt een *willekeurig* kruit kan zijn).

β = de „karakteristiek" van het toevoegsel.

De β wordt voor *elke stof apart*, eens voor al, experimenteel vastgelegd en het verband tusschen de verbrandingswarmte van de basis en de verlaging van de verbrandingswarmte door een stof te weeg gebracht in grafieken neergelegd (een bundel rechte lijnen). Door toepassing van V kan voor kruit van iedere samenstelling de Vws worden berekend.

De samenstelling der verbrandingsgassen, waarvan kan worden uitgegaan voor de berekening der Tv, verkrijgt men door de verbrandingsgassen der basis te vermeerderen met die, welke door het toevoegsel worden geleverd, nl. H_2, CO en N_2, plus de CO door reductie van het CO_2 met de „overgebleven" C gevormd en te verminderen met het gereduceerde CO_2. Praktisch is, de evenwichtsconcentratie altijd te berekenen voor K = 1 (zie II). Voor dit geval kan men volstaan met de toepassing van eenige eenvoudige formules.

De benoodigde gegevens voor de berekening van de Tv van een kruit van willekeurige samenstelling zijn op deze wijze, met behulp van het experiment, verkregen.

Discussie:

Ir. Slingervoet Ramondt vraagt, hoe hoog het vacuum in de gebruikte bom was en volgens welke methode de stikstofbepaling werd uitgevoerd.

De spr. antwoordt, dat het vacuum 1 tot 2 mm bedroeg, overeenkomend met 0.1 tot 0.2 cal. Nitraatstikstof werd bepaald volgens Schlösing, de totale hoeveelheid stikstof volgens Dumas. Contrôleproeven toonden aan, dat een berekening uit de samenstelling van het kruit gerechtvaardigd is.

Prof. Ir. W. Th. Clous vraagt een inlichting over de gebruikte waarden voor de soortelijke warmte der gassen.

De spr. verwijst hem naar Mededeeling No. 7 van de Nederl. Springstoffenfabriek, waarin een critische bespreking te vinden is.

Dr. A. L. Th. Moesveld merkt op: wanneer zooveel toevoeging wordt gebruikt, dat de verbrandingstemperatuur te laag wordt voor het bereiken van de evenwichtsinstelling, zal dit toch wel invloed hebben op de mogelijkheid van toepassing van de gegeven grafieken.

De spr. antwoordt: Ongetwijfeld is de toepassing der geschetste methode begrensd en wel moeten wij aannemen dat de verbrandingsgassen tijdens of na de verbranding van het kruit een oogenblik in evenwicht zijn. Hoe lang doet niet ter zake, als 't maar gebeurt. In de praktijk zal de verbrandingstemperatuur van een kruitsoort boven 1700° C zijn, bij welke temperaruur het evenwicht gelegenheid zal hebben zich in te stellen: de „bevriezing"-temperatuur van het gasevenwicht in de bom ligt bij ongeveer 1600° C.

Ir. S. de Waard vraagt, of de calorimetrische bepaling voldoende nauwkeurig is. Metingen, door verschillende laboratoria in Amerika, Duitschland, Engeland en hier te lande verricht, maken dit voor een normale bepaling twijfelachtig.

De spr. antwoordt, dat de reproduceerbaarheid der calorimetrische bepalingen is 2 tot 3 cal. per 1000 cal. Dit correspondeert met 5 tot 10° C in de berekende temperatuur, met welke nauwkeurigheid men zeker tevreden is. Onderling kleine afwijkingen in bepalingen, in verschillende laboratoria verricht, doen dus ook niet veel ter zake. Daarbij komt dat de hoofdzaak is: de invloed van koelstoffen op de verbrandingstemperatuur, hetgeen neerkomt op onderlinge verschillen en deze worden in hetzelfde laboratorium bepaald.

Dr. Ir. van Liempt vraagt, of niet in de berekening der temperatuur een fout zit, doordat men bij hooge temperatuur niet rekening heeft gehouden met een splitsing van waterstofmoleculen in atomen.

De spr. antwoordt, dat bij de verbrandingstemperatuur van verschillende kruitsoorten de waterstof een weinig gedissocieerd kan zijn, evenals waterdamp en kooldioxyde. Op de berekening van die temperatuur heeft dit geen invloed, daar deze dissociatie ook reeds in de gebruikte specifieke warmten tot uiting komt.

A. J. Dijksman, *De verhindering van gasexplosies door vaste stoffen in poedervorm.*

Bij het systeem gas-stof, waarin onder „stof" vaste stof in poedervorm wordt verstaan, onderscheidt men de volgende gevallen:

1. het stof reageert met één of meer der gassen; men spreekt dan van stofexplosie;
2. de gassen vormen onderling een explosief mengsel, terwijl de vaste stof niet met de gassen reageert; men heeft dan met de doovende werking van het stof te doen.

In literatuur en practijk zijn enkele gevallen van deze doovende werking bekend. O. a. werd zij aangetoond door proeven van het Explosion in Mines Committee in 1913 [1]). Latere onderzoekingen zijn o. a. van H. W. Thompson [2]), die een verhooging der benedenexplosiegrens van waterstof, koolmonoxyde en aethyleen in lucht vond, wanneer hij fijn verdeeld magnesiumoxyde of kiezelzuur in het gasmengsel bracht. Op de onderzoekingen van van der Dussen komen we hieronder terug. Practijkvoorbeelden zijn de steenstofgrendel in de kolenmijnen (zie voordracht van Drs. P. A. Jonquière) en de dooving van het mondingsvuur (zie voordracht van Dr. G. de Bruin).

Toestel. Bij een vergelijkend onderzoek van verschillende soorten stof op hun doovende werking moet voldaan worden aan den eisch van volkomen regelbaarheid en homogeniteit der in het gas verdeelde stof. Een eerste poging om aan dien eisch te voldoen bij het dooven van methaan-lucht-explosies,

[1]) Third Report of the Expl. in Mines Comm., 1913.
[2]) Z. physik. Chem. B. 18, 219 (1932).

over welk speciaal geval we verder zullen spreken, werd door ons gedaan door uitwerking van een door Weber [3]) bij het onderzoek van stofexplosies gebruikt principe. Dit berust op het laten vallen van een regelmatigen stofstroom door een verticale, met gas gevulde, buis. Na enkele verbeteringen, door van der Dussen [4]) aangebracht, zijn hieruit het toestel en de methode ontstaan, die in 't volgende beschreven zijn.

a. Het stof valt uit de zeef B door de verticale buizen C en D (fig. 1), die met het te onderzoeken gasmengsel gevuld zijn.

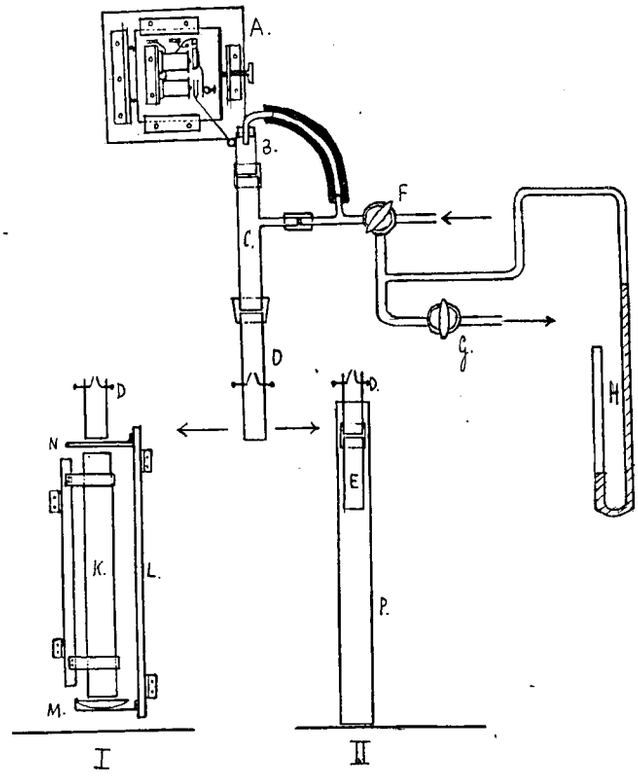


Fig. 1.

b. De stofstroom wordt verkregen door de klepel van een electrische schel tegen het metalen kokertje B te laten slaan, waarin zich het stof bevindt en dat onderin een grove zeefbodem heeft (er werd met 5 zeven gewerkt, met resp. 24, 16, 11, 9 en 6 draden per cm). De zeefkoker B is met een elastisch stukje gummislang aan de onbewegelijke buis C verbonden. Gebleken is, dat evacueeren en daarna weer vullen der buizen geen invloed heeft op de soepelheid der verbinding. Door de klepel harder of zachter te laten kloppen en door het kiezen van verschillende zeefbodems kon de concentratie van den stofstroom gevarieerd worden.

c. De concentratiebepaling werd gedaan door het toestel in stand I te brengen. Eerst wordt stang L met de beide schaaltjes N en M, op het laatste waarvan een horlogeglaasje ligt, opzij gedraaid. We laten de klepel kloppen en dus de stofstroom door de buis K gaan. Door L. terug te draaien sluiten we plotseling de buis K af, zoodat het stof, dat zich hierin bevindt, zich verzamelt op het horlogeglaasje en zoo gewogen kan worden. Door berekening vinden we dan de concentratie van het stof in grammen per liter.

d. Het vullen van het toestel met het gasmengsel geschiedt door het in stand II te brengen. Door evacueeren via G en daarna gas toevoeren via F gaat dit zeer gemakkelijk. Om het stof op de zeef niet samen te persen, wordt zoowel boven als beneden de zeef afgezogen.

e. Bij iedere waarneming vullen we B met stof, doen in stand I ongeveer drie concentratiebepalingen, vervolgens vullen we het toestel met het methaan-lucht-mengsel (stand II) en laten den stofstroom weer ontstaan. Zoodra de stofstroom weer constant geworden is, laten we tusschen de dunne platinaelectroden in D een vonk overspringen en nemen waar, of explosie optreedt. Hierna doen we weer enkele concentratiebepalingen.

f. Door een reeks bepalingen bij verschillende stofconcentraties te doen, vinden we nu met een nauwkeurigheid van ongeveer 10 % de doovingsgrens.

g. De gebruikte stoffen werden gedroogd, gepoederd en vervolgens in fracties gezeefd. De fracties worden b.v. aangeduid als 40—50, d.w.z. stof dat *wel* door een zeef met 40 draden per cm en *niet* door een zeef met 50 draden per cm gaat. Dit fijne poeder wordt vervolgens op de grove schudzeef gebracht.

Waarnemingen. Door van der Dussen [4]) werden ongeveer 140 stoffen qualitatief onderzocht op hun doovende werking op een 10 % methaan-lucht-mengsel. Hieronder bevonden zich anorganische, zoowel als organische stoffen. Vele stoffen klonterden te sterk, zoodat een eenigszins behoorlijke stofconcentratie niet kon worden verkregen. Van de losse poeders werd gevonden, dat o. a. natriumchloride, natriumfluoride, natriumbicarbonaat, kaliumpersulfaat, sublimaat, koperarseniet, berggroen, natriumsilicofluoride, kaliumantimonyltartraat, bariumnitraat, bariumperoxyde, ferrosulfaat, kwartszandstof,, zinkstof, zinksulfide, arseentrioxyde, cuprisulfaat, cuprichloride, Parijsch groen en bergblauw een doovende werking op methaan-lucht-explosies uitoefenden.

Het quantitatieve onderzoek gaf de volgende resultaten:

a. Van enkele stoffen werd het verband tusschen korrelgrootte en doovingsgrens bij een 10 % methaan-lucht-mengsel nagegaan. We zien (tabel 1), dat de doovingsgrens daalt bij kleiner wordende korrelgrootte, wat op het te verwachten, in zeer grove benadering lineaire, verband tusschen oppervlak en doovingsgrens wijst.

Tabel 1.

De doovingsgrens (in g per liter) bij verschillende fracties.

fracties:	30—40	40—50	50—62	62—20	> 70
KCl	1.9	1.5	0.9	0.6	0.16
$BaSO_4$	2.5	2.1	0.66	plakt	plakt

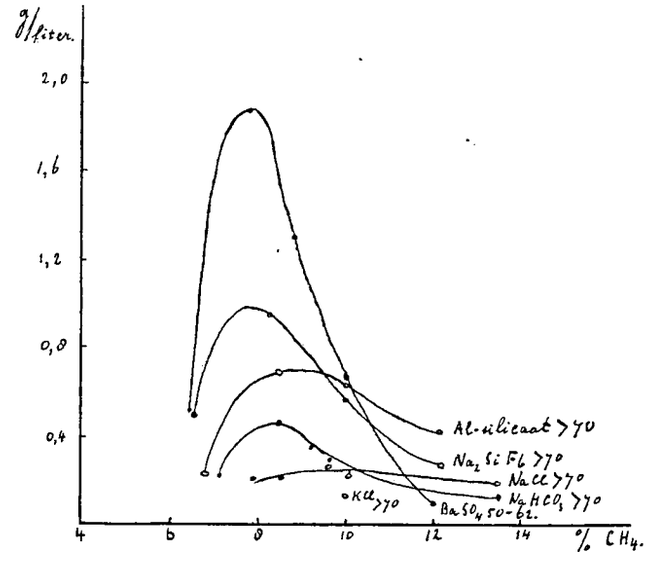
b. Bij sommige stoffen vonden we hier het klonteren of „plakken". Hieronder verstaan we de beneden een bepaalde korrelgrootte vaak vrij plotseling optredende neiging tot samenballen der korrels, welk verschijnsel het verstuiven zeer bemoeilijkt. Het is een factor, die hier bepaalde poeders vrijwel ontoe-

[3]) Beyersdorfer, Staubexplosionen 1925, pag. 20.

[4]) Het onderzoek van van der Dussen is uitvoerig beschreven in zijn dissertatie over „Stofontplóffingen" (Leiden, 1933), hoofdstuk VIII; zie ook Jorissen, van der Dussen e.a. (Rec. trav. chim. 52, 403 (1933)).

gankelijk maakt voor verder onderzoek. Een betere verstuifbaarheid wordt dan wel verkregen door bijmengen van enkele procenten van een wel goed verstuifbare stof.

c. Het verband tusschen doovingsgrens en methaangehalte is in fig. 2 weergegeven [5]). We zien hier weer de bekende reactiegebieden optreden. Uit de curve van het bariumsulfaat volgt direct de noodzakelijkheid om niet alleen de 10 % methaan-luchtmengsels te onderzoeken, daar andere, minder explo-



Verband tusschen doovingsgrens en methaangehalte.

Fig. 2.

sieve mengsels toch een hoogere doovingsgrens kunnen bezitten.

d. De onderlinge vergelijking der gebruikte poeders geeft als goede doovers kaliumchloride, natriumchloride en natriumbicarbonaat. Matige doovers zijn natriumsilicofluoride, aluminiumsilicaat en bariumsulfaat (hiervan is echter de fractie > 70 niet onderzocht). Echter gaf het onderzochte steenstof, dat juist in de practijk gebruikt wordt, bij de in dit toestel bereikbare concentraties (tot 2 g per liter) geen dooving.

Conclusies. Practisch. De steenstofgrendel in de kolenmijnen dient om een ontstane gasexplosie tegen te houden. Daar we nu vonden, dat verschillende stoffen veel beter doofden dan steenstof, zou één der onderzochte stoffen hiervoor in aanmerking kunnen komen. Echter zijn voor de practische toepassing nog vele andere factoren van belang, zooals o.a. bleek toen een monster technisch kaliumchloride, naast steenstof op een grendel gelegd, na eenigen tijd vervloeide.

Theoretisch. Over het verband tusschen chemische eigenschappen der stof en doovende werking kan dit onderzoek slechts zeer vage aanduidingen geven. O. a. kan opgemerkt worden, dat blijkbaar stoffen, die alkalimetalen en/of halogenen bevatten, een doovende werking op methaan-lucht-mengsels bezitten. Het leggen van een juist verband wordt zeer bemoeilijkt door de vaak domineerende physische eigenschappen (b.v. het „plakken").

[5]) De waarnemingen over natriumbicarbonaat en natriumchloride zijn ontleend aan nog niet gepubliceerd werk van mej. C. A. C. Gerrits.

Tot het geven van een verklaring der doovende werking kunnen we thans nog niet komen. Waarschijnlijke verklaringen, waarbij ook een mogelijke invloed van adsorptie ter sprake kan komen, zullen eerst nader moeten worden onderzocht. Wel kan volgens Thompson [2]) de warmteopneming door het stof deze verschijnselen niet verklaren, daar in dat geval veel grootere stofconcentraties noodig zouden zijn.

Een nauwkeurig verder onderzoek met vele stoffen, waarbij verschillende factoren in aanmerking worden genomen, kan voor practijk en theorie stellig nog belangrijke resultaten opleveren.

Discussie:

Drs. J. van Heiningen vraagt, of de samenstelling van het gasmengsel, en dus ook de explosiviteit, niet wijziging kan ondergaan door adsorptie van een of meer der gassen aan de stofdeeltjes.

De spr. antwoordt, dat dit inderdaad mogelijk is. Of deze invloed van eenige beteekenis is, zal nog nagegaan moeten worden door toepassing van eenige sterk adsorbeerende stoffen. Ook kan men het gasmengsel onderzoeken op explosiviteit, nadat een stofstroom er doorheen is gegaan en het stof bezonken is.

Dr. J. H. de Boer vraagt: is het werkelijke specifieke oppervlak, zooals het bij een en dezelfde stof voor verschillende fracties door adsorptie kan worden bepaald, niet een betere maat dan de zeeffractiemaat? Daar alle stoffen in praktische omstandigheden met een laagje geadsorbeerd water bedekt zijn, zou het specifieke oppervlak misschien wel van meer belang kunnen zijn dan bijv. kristalstructuur, enz., alhoewel de oppervlakken ook *met* het waterlaagje toch nog qualitatief verschillen, bijv. in aard en aantal actieve plaatsen.

De spr. antwoordt, dat de genoemde maat stellig beter is, Zoodra naar het verband tusschen doovende werking en werkelijk specifiek oppervlak gezocht zal worden, zal met het door Dr. de Boer genoemde rekening worden gehouden.

Ir. Slingervoet Ramondt vraagt, of er een verband bestaat tusschen doovende werking en soortelijke warmte der poedervormige stoffen.

De spr. antwoordt, dat een onderzoek van Thompson geleerd heeft, dat veel meer doover noodig zou zijn, indien het dooven alleen door warmte-onttrekking werd veroorzaakt.

Ir. Duyfjes vraagt: kan een verklaring worden gegeven van het feit, dat een grootere hoeveelheid stof noodig blijkt te zijn voor het dooven van explosies in methaan-lucht-mengsels met een lager gehalte dan 9 tot 10 % CH_4 dan in mengsels met dat gehalte.

De spr. antwoordt, dat die verklaring niet gegeven kan worden, nu men nog niet weet, waaraan de dooving zelve moet worden toegeschreven. (Men heeft gedacht aan het afbreken van de ketting eener kettingreactie) Vormen van het reactiegebied, zooals bij dooving door poedervormige vaste stoffen zijn waargenomen, treft men ook bij dooving door gassen en dampen aan. In de voordracht van Dr. Jorissen zijn ook gevallen met een zeer verschillend verloop der grenscurven geprojecteerd.

Ir. Duyfjes vraagt verder, of men de proeven op zoodanige wijze kan nemen, dat er meer over-

eenstemming is met de wijze, waarop zij in proefgalerijen zijn genomen.

De spr. antwoordt, dat zijn proeven zich in elk geval leenen voor een *vergelijkend* onderzoek van verschillende poeders; een stof, die daar sterker doovende eigenschappen bezit dan steenstof zal die ook in een proefgalerij vertoonen.

Noodig zal echter zijn, na te gaan, of er verschil bestaat in doovende werking tusschen het verhinderen van het optreden van ontploffingen en het dooven van reeds in gang zijnde explosies. Men zou het toestel zoo kunnen veranderen, dat men de electroden in een zijbuis brengt. De daar te weeg gebrachte explosie kan dan in de vertikale buis, waarin de stofstroom daalt, al dan niet gedoofd worden.

Dr. Pieters vraagt: 1e of het mogelijk is, dat het stof de samenstelling van het gasmengsel verandert; 2e of er een verklaring is voor het groote verschil tusschen aluminiumsilicaat en steenstof, chemisch daarmede overeenkomend; 3e of reeds andere soorten steenstof (zooals mergel) onderzocht zijn.

In zake vraag 1 verwijst de spr. naar zijn antwoord aan Drs. van Heiningen. Vraag 2 kan hij niet beantwoorden; het aantal gegevens is nog te klein. Andere stoffen dan de genoemde zijn door hem niet quantitatief onderzocht; dit als antwoord op vraag 3. Het onderzoek is, zooals men ziet, nog in een beginstadium.

Dr. de Pauw vraagt, of bij het onderzoek een specifiek doovende werking van kalium (als zout) is waargenomen, zooals bij bestrijding van het mondingsvuur van geschut is geconstateerd.

De spr. antwoordt, dat ook bij zijn proeven de doovende werking van het alkaliatoom naar voren komt.

Ir. S. de Waard acht het beter de zeeffracties aan te geven met maaswijdte dan met zeefnummers. Hij raadt aan, sterk adsorbeerende stoffen als silicagel te beproeven of tonsil, frankoniet, enz.

De spreker antwoordt, dat voorloopig kon volstaan worden met een opgaaf van de zeef, nu van berekening nog niet sprake kon zijn. Overigens verwijst hij naar hetgeen hij vroegere vragers heeft geantwoord (o.a. Drs. van Heiningen).

Ir. J. D. van Roon merkt op, in aansluiting met de discussie tusschen den spreker en Ir. Duyfjes, dat het verschil in uitkomsten niet alleen in de geheel andere omstandigheden en omgeving gelegen is, maar vooral ook in het feit, dat de heer Dijksman het *ontstaan* van een ontploffing verhindert, terwijl in een proefgalerij een *te weeg gebrachte* ontploffing op haar weg door een dichte stofwolk wordt *gedoofd*.

Ir. J. A. Verhoeff vraagt, of er verband bestaat tusschen de doovende werking van vaste stoffen en het zgn. „talud" van deze.

Ter oriënteering diene, dat talcum een zeer flauw talud heeft, zich als een vloeistof gedraagt. Bariumsulfaat daarentegen heeft een zeer steil talud. In een berg van deze stof draait een „Schnecke" zonder meer een gat.

De heer Dijksman antwoordt, dat talcum nog niet op zijn doovende eigenschappen is onderzocht.

A. A. v. d. Dussen, *Steenkoolstofontploffingen.*

Toen te Leiden begonnen werd met het experimenteel onderzoek van stofontploffingen, werd, in aansluiting op het vroegere werk over explosies, getracht *reactiegebieden* te bepalen ook bij stofexplosies. Voor het onderzoek van dit soort reactiegebieden zou men wenschen een toestel, waarin homogene en eenigszins stabiele stofwolken verkregen en ontstoken kunnen worden; dit is evenwel uiterst moeilijk te verwezenlijken. In het tenslotte gebruikte toestel waren de stofwolken niet homogeen, maar de bepalingen waren reproduceerbaar; werd een bepaalde hoeveelheid stof in het toestel gebracht, dan werd hiermee òf steeds òf nooit een explosie verkregen. Er trad zoo een explosie*grens* op met een bepaalde hoeveelheid stof. Tenslotte konden de benedenexplosiegrenzen bepaald worden met een voor stof-explosiegrenzen voldoende nauwkeurigheid van 10%. De bovenexplosiegrenzen, dus die waar een overmaat stof t.o.v. de beschikbare luchtzuurstof aanwezig is, konden tengevolge van onreproduceerbaarheid niet bepaald worden.

Wat de *ontsteking* betreft, de steenkoolstofwolken konden bijna nooit met een electrische vonk ontstoken worden; gewerkt werd daarom met een gloeilichaam van ongeveer 1000°. Voor bijzonderheden moet verwezen worden naar sprekers dissertatie [1]).

Met dit toestel werden nu reacties onderzocht in stelsels van het type: brandbaar stof-lucht-niet brandbaar stof. Vergeleken werd de invloed van verschillende niet-brandbare doovers, zooals $NaHCO_3$, KCl, K_2SO_4; ook werd steenstof, dat in de Staatsmijnen tegen de explosies gebruikt wordt, onderzocht en ook gegloeide vollersaarde. Wat de keuze van deze stoffen betreft, er werd verondersteld, dat die, welke ontleden bij hooge temperaturen, onder warmteabsorptie en overgang in doovende gassen en vaste stoffen, bijzonder sterk zouden dooven ($NaHCO_3$, $(NH_4)_2SO_4$). Twee kaliumzouten van verschillende vluchtigheid werden gekozen in verband met het vermoeden omtrent een specifiek sterk doovend vermogen van kaliumzouten. Tenslotte werden ter vergelijking het steenstof en de gegloeide vollersaarde gebruikt; de laatstgenoemde stof is in Engeland veel in gebruik bij proeven over doovende werking.

Als brandbare stoffen werden genomen een zeer explosief steenkoolstof, met het oog op de steenkoolstofexplosies in de praktijk, en verder het ook zeer explosieve poeder van anthraceen, als goed gedefinieerde organische stof. Van deze twee stoffen konden dus de explosiviteit en de invloed, die deze ondervindt van andere stoffen, vergeleken worden.

De stoffen waren gedroogd; de doovende stoffen werden door zeeven op ongeveer denzelfden fijnheidsgraad gebracht.

Bij het overzien van de uitkomsten dezer proeven, waarbij de spr. eenige grafieken demonstreert, kan het volgende opgemerkt worden. De invloed van verschillende doovende stoffen op de explosies van steenkoolstof en op die van anthraceen was dezelfde. Werden de steenkoolstofexplosies door een zekere stof sterker gedoofd dan door een andere, dan was hetzelfde het geval bij de anthraceenexplosies.

De doovende stoffen waren zwak, matig of sterk doovend. Zwak doovend waren steenstof en vollersaarde, matig doovend $(NH_4)_2SO_4$, sterk doovend $NaHCO_3$, KCl en K_2SO_4. Spr. licht dit toe met getallen. De verwachtingen betreffende het verband tusschen dooving en „chemischen" aard bleken

[1]) Stofontploffingen, Leiden, 1933, 204 blz.

slechts zeer ten deele uit te komen. Alle nadruk moet er evenwel op gelegd worden, dat er ook hier weer, evenals bij vroegere proeven, een opvallend verband bleek tusschen explosiviteit en bepaalde physische eigenschappen der mengsels. Zonder uitzondering was er in de goed-explosieve mengsels een geringe samenhang tusschen de deeltjes; daarentegen waren de minder-explosieve mengsels veel meer klonterig en vertoonden zij een neiging tot samenkleven, hoewel de stoffen goed gedroogd waren. Bij de bekende groote afhankelijkheid van de explosiviteit van de grootte der deeltjes is het duidelijk, dat de laatstgenoemde mengsels minder explosief zullen zijn. Evenals bij vele andere explosieproeven, zoo Leidsche als buitenlandsche, blijkt de groote invloed der physische eigenschappen; deze kunnen de chemische volkomen maskeeren. Naar verklaring en nadere karakteriseering dezer klontering is gezocht, maar nog zonder succes.

Het verband tusschen chemische eigenschappen en explosiegrenzen kwam vervolgens nog ter sprake bij de behandeling van het onderzoek van de explosiegrenzen van een groot aantal kolen, waarvan Ing. Kreulen tal van eigenschappen bepaald had. De meeste dezer eigenschappen (verbrandingswarmte, initiaaltemperatuur, % C, activiteit der cokes, e.a.) vertoonden een verband met den door Ing. Kreulen ingevoerden humusfaktor [2]). De explosiegrens bleek echter niet met dezen humusfaktor samen te gaan, maar met het percentage „vluchtig"; dit laatste staat evenmin in verband met genoemden faktor. Deze uitkomst moet gezien worden in het licht van de praedestillatietheorie der stofexplosies, welke de explosies van lucht met stof herleidt tot die van lucht met gas, tevoren ontstaan door destillatie der stofdeeltjes bij hooge temperaturen. Terwijl nu de humusfaktor bepaald wordt bij lage temperaturen (beneden 300°), wordt het percentage vluchtig bepaald bij hooge temperaturen (1000°). Hierdoor treden bij den humusfaktor meer de eigenschappen van de kooldeeltjes als zoodanig, bij het vluchtig de ontgassing naar voren. Het gevonden verband tusschen explosiviteit en vluchtig pleit dan ook voor de praedestillatietheorie, tenminste voor de omstandigheden bij deze proeven.

Discussie:

Dr. de Pauw wijst op den grooten invloed van de ontsteking op explosies, waardoor de resultaten uit verschillende laboratoria doorgaans niet vergelijkbaar zijn.

Ir. Slingervoet Ramondt vraagt of het gloeiverlies van steenstof bekend was. Spr. antwoordt, dat het gloeiverlies slechts ½ % bedroeg, zoodat de invloed daarvan waarschijnlijk niet groot geweest is.

De heer G. C. A. Schuit vraagt, of er niet te beslissen valt tusschen praedestillatietheorie en oppervlaktewerking uit de explosiviteit als functie van de grootte der deeltjes. Volgens de eerste theorie zal de explosiviteit een kubieke en volgens de tweede een kwadratische functie van den diameter der deeltjes moeten zijn. De spr. antwoordt, dat dergelijke bepalingen nog niet met voldoende nauwkeurigheid zijn gedaan. Waarschijnlijk zullen ook bij nadere beschouwing de uit de theoriën afgeleide functies niet zóó verschillend zijn.

[2]) Zie Chem. Weekblad **29** (1932) en **30** (1933).

Drs. Jonquière vraagt, hoe de praedestillatietheorie te rijmen is met het feit, dat niet-ontvet aluminiumpoeder een hoogere explosiegrens heeft dan ontvet poeder. De spr. antwoordt, dat dit feit nog niet vaststaat; bovendien nemen sommigen bij aluminiumexplosies waterstofontwikkeling aan, anderen wijzen op aluminiumdamp. Spr. voegt eraan toe, dat niet *alle* explosies praedestilatie-explosies behoeven te zijn.

Tenslotte geeft Dr. Tideswell, als vertegenwoordiger van de „Safety in Mines Research Board" een uiteenzetting over methode en resultaten der S.M.R.B. betreffende explosiviteit en chemische eigenschappen. Voorloopig verklaart men daar de doovende werking door de warmteabsorptie. Hij wijst nog op de moeilijkheden der ontsteking, en op die van het onderzoek van chemische *naast* physische eigenschappen.

G. J. O. Zonnenberg, *Over de oorzaken van stofexplosies.*

Alvorens op deze oorzaken nader in te gaan, moet eerst gewezen worden op het groote verschil dat er bestaat tusschen een stof- en een gasexplosie.

Bij het *ontploffen van een gasmengsel* verbrandt de eene gasvormige component met groote snelheid ten koste van de andere. De hooge temperatuur en de groote uitzetting bij deze verbranding optredende zijn de oorzaak van de soms catastrophale werking van de explosie.

Bij een *stofexplosie* echter, verbrandt het stof ten koste van de gasvormige component (meestal lucht), waarbij groote hoeveelheden nieuwe gasvormige producten gevormd worden. Al deze gasvormige producten zetten zich daarna uit, door de groote hoeveelheid warmte welke vrijkomt; de hier optredende drukken zijn dan ook nog vele malen grooter dan die, welke bij een gasexplosie worden waargenomen. Een stofexplosie is dan ook veel gevaarlijker, en heeft meestal veel ernstigere gevolgen. Een geweldige explosie, welke eenige jaren geleden in ons land heeft plaatsgehad, is aanleiding geweest tot het instellen van een onderzoek naar de oorzaken van stofexplosies in het algemeen, en van dextrinestofexplosies in het bijzonder. Dit onderzoek is uitgevoerd te Leiden in het Laboratorium voor anorganische en physische chemie onder leiding van Dr. Jorissen; het is nog niet geheel geëindigd. Nagegaan werd, of stofexplosies veroorzaakt zouden kunnen worden door: 1. open vuur; 2. zelfontbranding tengevolge van een langdurige verhitting op vrij hooge temperatuur; 3. het optreden van metaalvonken; 4. ontladingen van statische electriciteit.

ad 1. Dat open vuur een stofwolk tot explosie kan brengen is zonder meer duidelijk.

ad 2. Er werd een electrische oven gebouwd, waarin de explosiegrenzen van dextrine bij hoogere temperatuur konden worden bepaald; de mogelijkheid bestond n.l., dat deze grenzen verlaagd zouden worden bij temperatuursverhooging. Inderdaad bleek, dat de explosiviteit bij 170 ° C belangrijk hooger was dan bij kamertemperatuur. Bij 170 ° C zal dus reeds bij een geringere dichtheid der stofwolk explosie kunnen plaatsvinden.

Zelfontbranding der dextrine treedt eerst op bij een veel hoogere temperatuur (bijv. 540 ° C).

Een andere vraag is, of de dextrine niet langzaam zelfontbrandbaar kan worden, wanneer zij langen

tijd op temperaturen van 150° tot 200° C wordt gehouden. De proeven, welke hierover door Matla en Lindeyer in het Leidsche laboratorium zijn verricht, hebben aangetoond dat bij langdurige verhitting van dextrine op 170° C, de explosiviteit eerst sterk toeneemt, om, na een maximum te hebben bereikt, weer af te nemen. Tot zelfontbranding komt het dus bij deze temperatuur niet.

ad. 3. Wanneer zich tusschen het dextrinestof kleine harde metaal- of steendeeltjes bevinden, kunnen door wrijving met den metalen wand van buizen of trommels, vonken optreden. Deze vonken bestaan uit kleine gloeiende metaal- of steendeeltjes, welke niet in staat zijn een stofwolk tot explosie te brengen zooals vele proeven [1]) hebben aangetoond. De warmtevoorraad van elk van deze kleine gloeiende deeltjes is te gering. Bij toevoer van warmte aan een stofdeeltje, b.v. dextrine, zal dit verhit en ontleed worden; bij nog grooteren energietoevoer kan ontbranding der ontledingsproducten optreden. De kleine gloeiende lichaampjes, welke bij de wrijving van twee harde voorwerpen ontstaan, bezitten nu te weinig energie om het geheele proces te doen verloopen. Ze zullen de dextrinedeeltjes verwarmen, misschien zelfs ontleden; tot ontsteking van de ontledingsproducten zal het echter niet komen. Eerst betrekkelijk groote, gloeiende metaal- of steendeeltjes zouden daartoe in staat zijn.

Proeven, die deze opvattingen steunen, zijn gedaan door Jaeckel en Beiersdorfer [2]). Zij toonden aan, dat de vonken welke ontstaan bij het machinaal slijpen van een stuk metaal, sneller gedoofd worden in een wolk van suikerstofdeeltjes dan in lucht. Metaal- of steenvonken mogen dus niet verantwoordelijk gesteld worden voor het optreden van stofexplosies.

ad. 4. De oorzaak van vele explosies, welke in met stof gevulde ruimten kunnen optreden, moet daarom, behalve in de aanwezigheid van open vuur, gezocht worden in het optreden van ontladingen van statische electriciteit; het is zeer waarschijnlijk dat deze electrische ontladingen de belangrijkste bron van ongelukken vormen in bedrijven, waar met stof gewerkt wordt. Deze statische electriciteit ontstaat door wrijving van het stof langs wanden of andere machinedeelen, en wanneer zij niet naar de aarde kan afvloeien, zal de hoeveelheid electriciteit op die machinedeelen (dus de spanning) voortdurend toenemen. Dit zal doorgaan, totdat het moment is gekomen dat de spanning groot genoeg is geworden, om een vonk te doen overspringen van het geladen op het meest nabij gelegen geaarde machinedeel.

Onder de weinige laboratoriumonderzoekingen welke tot nu toe op dit gebied gedaan zijn, bevinden zich geen proeven waarbij getracht is, door middel van op bovengenoemde wijze ontstane ontladingen van statische electriciteit, een wolk van dextrinestof tot explosie te brengen. Wel is het in een der laboratoria van de „Safety in Mines Research Board" gelukt, op deze wijze methaan-luchtmengsels te doen explodeeren [3]).

Bij onze verdere proeven wilden we nu nagaan of het mogelijk is, om een wolk van dextrinestof te ontsteken, door een ontlading van statische electriciteit, opgezameld op een geleider tengevolge van het daar langs wrijven van stofdeeltjes.

Zouden deze onderzoekingen een positief resultaat afwerpen, dan zouden we daarmede het bewijs geleverd hebben dat het mogelijk is, een stofwolk te ontsteken door de energie, die als lading der stofdeeltjes in de wolk zelf aanwezig is.

In het toestel dat wij voor deze onderzoekingen geconstrueerd hebben (zie fig. 1), bevindt zich boven in de vertikale buis i een zeef, welke in regelmatige trilling wordt gebracht door de klepel f. Boven de zeef bevindt zich een hoeveelheid stof, die bij een voldoend sterke trilling door de mazen als een regelmatige stroom naar beneden valt. Dit stof valt dan op de onder een hoek van 30° met de vertikaal opgestelde koperen plaat g, welke aan het huis j is verbonden door middel van een koperen staaf, in barnsteen geïsoleerd.

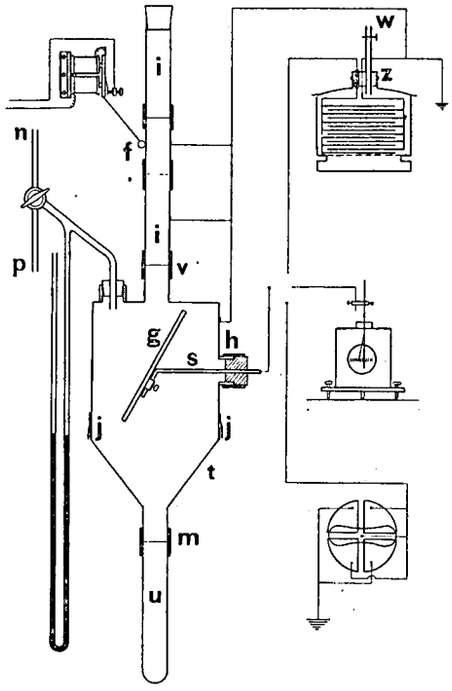


Fig. 1.

Door wrijving met de plaat krijgt het stof een lading, terwijl de plaat zelf een even groote lading met het tegengestelde teeken krijgt. Wanneer er nu voortdurend stof op de koperen plaat blijft vallen, zal deze ook steeds meer lading toegevoerd krijgen, zoodat het voltage langzamerhand zal toenemen. We kunnen den ladingstoestand van de plaat nagaan door haar te verbinden met een electroscoop. Wanneer het stof met de plaat in aanraking is geweest, valt het via den trechter t in het buisje u, waaruit het van tijd tot tijd verwijderd kan worden. Het huis is vervaardigd van koperblik en bestaat uit twee deelen, welke in elkander geschoven kunnen worden bij j.

Alle verbindingen in het toestel zijn door gummislang vacuumdicht afgesloten (b.v. bij v, h, m en j), terwijl het staafje s in het barnsteen stevig is vastgekit. Hierdoor is het mogelijk, dat het geheel luchtledig wordt gezogen. Het apparaat moet daartoe bij n verbonden worden met de luchtpomp.

[1]) U. S. Dep. of Agriculture Bull. 681.
[2]) Z. Ver. deutsch. Zucker-Ind. 73, 138 (1923).
[3]) S. M. R. B. Papers 43 en 71.

Alvorens het apparaat in gebruik te nemen, moest nu eerst gezorgd worden, dat de ladingen, op de plaat gebracht, niet al te snel weglekten.

We hebben daartoe om het apparaat een electrischen oven gebouwd, zoodat we het geheele toestel konden verwarmen. Bij het verrichten van metingen werd eerst de oven ingeschakeld, zoodat na eenigen tijd het geheel een temperatuur van 100 tot 150° had aangenomen. Het apparaat werd vervolgens luchtledig gezogen, en eenige uren in dezen toestand gehouden. Daarna werd droge lucht toegelaten en de oven uitgeschakeld. Door deze wijze van handelen was de lektijd meestal voldoende groot geworden, om met de proeven te beginnen. Was dit niet het geval, dan werd het verwarmen en leegzuigen nog eenmaal herhaald.

Het eerst werd de uitwerking onderzocht van eenige zouten en oxyden, zooals $BaSO_4$, Al_2O_3, SiO_2 en Al_2SiO_5 en vervolgens van zwavel, dextrine en calciumlactaat. Bij al deze stoffen vertoonde de electroscoop (verbonden aan de plaat, waarop het stof viel) een uitslag, welke met den tijd toenam. Bij de verschillende stoffen verschilde de uitslag, welke in een bepaalden tijd bereikt werd, in grootte. Bij zwavel en dextrine was zij het grootst, maar bij deze stoffen trad een onaangenaam effect op, eenigen tijd nadat de proeven een aanvang hadden genomen. De stofdeeltjes vielen dan niet meer op de gewone wijze langs de plaat heen, doch bleven er op plakken zoodat weldra de geheele plaat met een heuvel van stof was bedekt, welke van tijd tot tijd er af schoof. Te beginnen met het oogenblik, dat het stof op de plaat bleef liggen, kwam natuurlijk het vallende stof niet meer in aanraking met de plaat en hield de toevoer van nieuwe lading op. Noch door tikken tegen het koperen huis of tegen het koperen staafje waaraan de plaat verbonden was, noch door het blazen van een krachtigen luchtstroom langs de plaat, was het plakken te voorkomen. Het bleek ons niet mogelijk het euvel op te heffen, met behoud van dit toestel. We hebben daarom later voor stoffen zooals zwavel en dextrine een nieuw toestel gebouwd, waarbij er speciaal op gelet was, dat het plakken niet meer kon voorkomen.

Van de stoffen, welke niet op de plaat bleven plakken, gaf $BaSO_4$ de beste resultaten, terwijl Al_2O_3 op de tweede plaats stond.

Wanneer een proef werd ondernomen, werd het stof eerst goed gedroogd, door het eenige uren op 120° te verhitten en het daarna in den exsiccator te laten afkoelen. We brachten nu een deel van het stof op de zeef en schakelden den stroom naar de klepel in. Indien de mazen der zeef nu van de goede grootte waren, viel er een gelijkmatige stofstroom op de plaat, om vandaar via den trechter het toestel weer te verlaten. De electroscoop vertoonde een langzaamaan toenemenden uitslag. Het bleek op deze wijze mogelijk om in ± ¾ minuut aan electroscoop en plaat een lading van 300 volt te geven. Dan had de electroscoop zijn maximalen uitslag bereikt, zoodat het noodzakelijk was de capaciteit van het stelsel te vergrooten wilden we meer lading kunnen verzamelen. Daar het zeer waarschijnlijk was, dat we gedurende de verdere proeven geregeld condensatoren noodig zouden hebben om groote ladingen op te verzamelen, hebben we ons moeite gegeven om een condensator te vervaardigen, die weinig of geen lek vertoonde. Alle in den handel verkrijgbare blokcondensatoren bleken daartoe ten eenenmale ongeschikt, daar zelfs de beste binnen één of enkele seconden hun lading geheel hadden verloren. Beter geschikt waren echter de variabele luchtcondensatoren, zooals die in de radiotechniek veel in gebruik zijn. Als meest geschikten vorm kozen we tenslotte een condensator van 500 cm, bij welke de platenstellen van elkander geïsoleerd waren door kleine schijfjes persbarnsteen. Door deze persbarnsteen door schijfjes echte barnsteen te vervangen, en door het geheel in volkomen droge lucht op te stellen, bleek het mogelijk een condensator te verkrijgen waarvan de lekkage zoo gering was, dat de helft der lading eerst verloren was na een uur tijd. Toen dit bereikt was, werd de condensator tezamen met den electroscoop geleidend met ons toestel verbonden. Viel nu stof door, dan moest dit behalve aan plaat en electroscoop, ook aan den condensator een lading geven.

De electroscoop sloeg dan ook veel langzamer uit. Wanneer we echter het stof goed droogden en er voor zorgden dat zoowel toestel als condensator lekvrij waren, was het toch mogelijk in ± 3 minuten het geheel op te laden tot een spanning van 300 volt. Om meer lading te kunnen opbergen, hebben we vervolgens de capaciteit van onzen condensator vergroot, eerst tot 1000, later tot 1500 cm door 2, en later 3 condensatoren van 500 cm te nemen. Steeds duurde het opladen langer, en moest dus de lektijd grooter zijn, om niet al te groote verliezen te lijden. Door de zeef grover te nemen, was het echter mogelijk om in denzelfden tijd meer stof door te laten vallen, en zoodoende in denzelfden tijd een grootere lading te produceeren. Het bleek tenslotte mogelijk, om in ± 5 min een capaciteit van 1500 cm op te laden tot 300 volt. Om echter een vonkje te krijgen, bij de ontlading van den condensator, zijn hoogere voltages noodig. Bovendien neemt de energie der vonk toe met het quadraat van het voltage, zoodat het zeer gewenscht zou zijn, indien dit vergroot zou kunnen worden. Daar de electroscoop als meetinstrument zijn maximalen uitslag echter bij 300 volt had bereikt, werd hij vervangen door een quadrantelectrometer, welke zoodanig was geschakeld, dat hij geschikt was om er hooge voltages mee te meten.

Met quadrantelectrometer en condensatorenbatterij werden nu de proeven voortgezet. Door langdurig een stofstroom door te laten vallen (de voorraad boven werd geregeld bijgevuld) gelukte het ons nu steeds hoogere voltages te bereiken.

Tenslotte was het mogelijk een spanning te verkrijgen van tennaastebij 500 volt, een spanning dus, welke voldoende was om bij een capaciteit van 1500 cm, bij kortsluiting een vonkje te geven. Bij kortsluiting der condensatoren trad inderdaad een vonkje op.

Herhaling van het experiment gaf hetzelfde resultaat.

Door nu een zeer grooten plaatcondensator op te laden met behulp van een condensatorenbatterij, en hem daarna te ontladen door methaan-lucht- en stof-luchtmengels, werd de energie gemeten, welke nog juist voldoende is, om deze gas- of stof-luchtmengsels tot ontsteking te brengen. Deze proeven werden

verricht in het Kamerlingh Onnes-Laboratorium te Leiden.

Nadat nu deze energiehoeveelheid gemeten was, werden de proeven in het Anorganisch-Chemisch Laboratorium voortgezet met het doel, om het voltage dat totnutoe bereikt was, te verhoogen en zoodoende de beschikbare electrische energie te vergrooten.

Bij de beschrijving van het oude toestel hebben we er reeds op gewezen, dat het zeer goed voldeed voor stoffen van anorganische natuur en van hoog s.g. zooals $BaSO_4$, Al_2O_3, ZnO, enz., maar dat stoffen zooals zwavel en dextrine, op de geïsoleerd opgestelde plaat gingen plakken, en zoodoende de proeven onmogelijk maakten, omdat de daaropvolgende stofdeeltjes nu niet meer met de plaat konden wrijven en haar een lading mededeelen. Om aan deze moeilijkheid een einde te maken, hebben wij een toestel ontworpen zooals afgebeeld is in fig. 2. Het stof valt evenals bij het oude apparaat door een zeef, welke

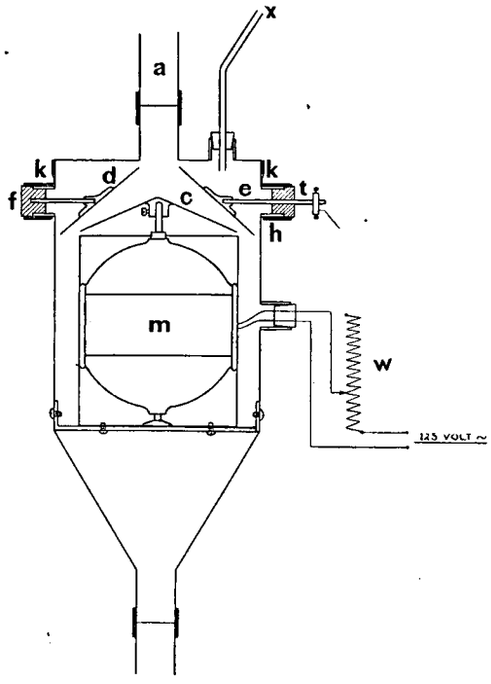


Fig. 2.

door een bel in trilling wordt gebracht. Door de buis a komt het dan in het toestel. Nu valt het echter niet, zooals in apparaat I, op een geïsoleerd opgestelde plaat, doch op een snel roteerenden conus van blik c. Deze slingert het stof met groote kracht tegen een tweeden, buiten den eersten conus geïsoleerd opgestelden conus.

Deze buitenste kegel is in het schema voorgesteld door d en met de staafjes e op 3 plaatsen bevestigd in 3 barnsteendoppen f,f' en t, welke onder hoeken van 120° in kleine tuben in den buitenwand zijn bevestigd.

Twee van deze barnsteendoppen hebben een vorm zooals bij f, terwijl de derde door het koperen staafje doorboord wordt (bij t). Door middel van een stukje gummislang h (hetwelk zooals de fig. laat zien over dop en tubus is heengeschoven) is de barnsteendop stevig en luchtdicht aan den tubus verbonden. Bij de dop t is het, door de dop heenstekende, koperstaafje in het barnsteen vastgekit. Met dit uitstekende staafje worden de verschillende meetinstrumenten verbonden. Wanneer de binnenconus nu met een zeer groot toerental ronddraait, zal het zwavel- of dextrinestof met zulk een groote snelheid tegen den buitenconus worden geslingerd, dat het er niet meer aan blijft plakken en dus niet meer de aanraking van volgende deeltjes belet.

Zooals de figuur laat zien, is de draaiende conus bevestigd op de as van een kleinen electromotor m, welke in een gesloten metalen doos is opgesteld, opdat de werking niet door het ronddwarrelende stof belemmerd wordt. Het toerental van dezen motor is te regelen met den weerstand w. Wanneer het stof nu langs den geïsoleerden conus is gestreken, valt het links en rechts langs de binnenbus en dan via den techter onderaan het apparaat in een verzamelruimte.

Om binnen in het apparaat veranderingen of herstellingen te kunnen aanbrengen, is het zoodanig geconstrueerd dat het deksel afneembaar is. Dit deksel heeft een opstaanden rand welke, wanneer de bus gesloten wordt, bij k over den buitenwand van de bus heenschuift. Het geheel kan dan luchtdicht afgesloten worden door een reep gummi, welke om de bus heengespannen en er daarna op vastgekit wordt.

Door de zorgvuldige afsluiting van alle openingen in den buitenwand bleek het mogelijk het apparaat practisch geheel luchtledig te zuigen. De pomp werd dan aangesloten aan x. Nadat het apparaat gedurende twee uren op vacuum was gehouden, werd de onderdruk opgeheven door droge lucht in het apparaat te laten stroomen (gedroogd in 2 torens met sterk H_2SO_4 en één toren met $CaCl_2$). Wanneer nu de druk binnen en buiten gelijk was, werd het apparaat verbonden met den electroscoop, het geheel een lading gegeven, en nagegaan hoe lang het duurde voordat een bepaald deel dezer lading was weggelekt. De electroscoop (uitgerust met kijker en schaalverdeeling) toonde aan, dat het stelsel de helft van zijn lading verloor in ongeveer 40 minuten. Dit lekverlies was voldoende klein om met de proeven te beginnen. Het apparaat werd verbonden met de condensatorbatterij (cap. nu 2500 cm) en met den quadrantelectrometer en als stof werden achtereenvolgens gebruikt zwavel en dextrine. Boven de zeef werd een groote voorraadschuur gebouwd, zoodat de proeven langen tijd achtereen konden worden voortgezet zonder dat ze bij gebrek aan stof behoefden te worden gestopt.

Bij het begin der proef werd nu eerst de motor ingeschakeld, en zoodra deze op vol toerental draaide, werd de klepel in werking gebracht, zoodat de stofstroom door het toestel begon te vallen.

Zwavelstof laadde op deze wijze onze condensatorenbatterij (welke een capaciteit had van 2500 cm) in 1½ minuut op tot 600 volt, hetgeen in combinatie met genoemde capaciteit een voldoend hooge spanning is om bij ontlading een klein vonkje te veroorzaken. Deze proef kon met groote regelmatigheid herhaald worden.

Toen we de zwavel door dextrine vervingen (gedroogde fabrieksdextrine welke geen bijzondere nabehandeling had ondergaan), bleek dat bij wrijving van deze stof op de metalen deelen van het toestel, nog veel grooter ladingen optraden. In ¾ tot 1 minuut werd een spanning bereikt van ± 900 volt, zoodat reeds op dat oogenblik de ontlading aanleiding gaf tot een vonk. In 1 tot 1½ minuut was de uitslag

van den electrometer van zoodanigen aard, dat het spiegelbeeldje van de schaalverdeeling afliep.

We zijn er daarom toe overgegaan om de ophangdraad te vervangen door een zwaardere, opdat de uitslagen binnen het afleesbare zouden blijven.

Nadat de aflezing op deze wijze verbeterd was, werden de proeven voortgezet. We lieten nu langeren tijd (2 tot 3 minuten) stof doorvallen, en kregen op deze wijze evenredig grootere uitslagen. Het voltage was na 3 minuten ± 1500 volt.

Op de condensatoren was op dat oogenblik dus een energie van 0.003 Joule verzameld, hetgeen volgens onze vroegere proeven voldoende moest zijn om een methaan-lucht-mengsel tot explosie te brengen. Dit is ons echter nog niet gelukt.

De proeven hierover worden echter nog voortgezet.

Discussie:

Dr. Hoogeveen maakt de volgende opmerking: Daar het „plakken" van organische stoffen in vele gevallen een werking van het oppervlak is, kan men bij stoffen, die zich daarvoor leenen door oplossen in geschikte oplosmiddelen en daaruit weer neerslaan, dit verschijnsel misschien opheffen.

Ir. de Waard vraagt: Indien reeds in het laboratorium de electrische isolatie van toestellen zoo moeilijk is, is het dan waarschijnlijk, dat in de industrie voldoende isolatie zal plaats vinden voor het optreden van hooge electrische ladingen.

De spr. antwoordt, dat dunne laagjes olie, zooals deze in overvloedig geöliede lagers voorkomen, reeds een voldoende isolatie schijnen te geven.

De heer J. A. de Vriend merkt op, dat men lekkende condensatoren zeer goed kan maken door het toepassen van zwavel als isolator. Ook zegellak geeft goede resultaten. Natuurlijk is droging, o. a. door verwarming, een voorname voorwaarde voor de isolatie.

De spr. antwoordt, dat deze isolatoren voor zijn doel onvoldoende bleken te zijn. Het is n.l. noodig, geringe hoeveelheden electriciteit vrij langen tijd vast te houden.

Drs. W. Matla maakt de opmerking, dat kristalvlakken minder aanleiding schijnen te geven tot „plakken" dan splijtvlakken, ontstaan bij het poederen.

W. R. van Wijk, *Het tegenhouden van explosies in leidingen.*

Om de verliezen door verdamping te beperken, zijn de groote opslagplaatsen voor benzine veelal voorzien van een installatie tot het winnen van benzine. De gasruimten der verschillende tanks zijn via een centrale gasleiding aangesloten op een gashouder en een compressorinstallatie en zoo goed mogelijk van de buitenlucht afgesloten. Bij een verandering van den druk in de tanks ten gevolge van verwarming of afkoelen van het dak en eveneens gedurende het vullen of leegpompen van een tank, vindt een strooming van de met benzinedampen beladen lucht plaats naar of uit den gashouder. Wanneer de gashouder geheel gevuld is, wordt de compressor in werking gezet en de benzine uit het mengsel van lucht en benzinedamp door comprimeeren en koelen teruggewonnen.

De onderlinge verbinding der gasruimten van de tanks brengt echter het gevaar mede, dat bij een brand in een der tanks ook de andere worden aangestoken. Dit zal gebeuren, wanneer zich in de leidingen een explosief mengsel bevindt, zoodat de de vlam zich door het leidingssysteem kan voortplanten. In den regel is het gasmengsel in de tanks en de leidingen niet explosief, daar het te rijk is aan koolwaterstoffen. Bij hooge uitzondering zou het mengsel ten gevolge van toevallige omstandigheden echter explosief kunnen zijn.

Als beveiliging zijn thans in gebruik z.g. grindpotten. Deze bestaan uit een ijzeren pot van ca. 0.3 m^3 of meer inhoud, gevuld met grind (diameter ongeveer 3 à 5 cm). Aan den onder- en bovenkant bevindt zich een conisch gedeelte, waarop de flenzen van de aansluitingen op de gasleiding zijn gelascht. De twee pijpen van de gasleiding, waartusschen de grindpot is gemonteerd, loopen nog een weinig door en zijn aan de uiteinden afgeflensd met een dunne plaat klingeriet, de z.g. breekflens.

Treedt een explosie op in een der buizen, dan breekt de plaat klingeriet tengevolge van de stijging van den druk, nog voordat het vlamfront tot de grindpot is genaderd. Aangezien een geringe overdruk in de leiding aanwezig is, stroomt vervolgens het gas uit de andere buis door de grindpot uit en de explosie plant zich niet in deze leiding voort. Uit de open monding van de eerste pijp laait echter een groote vlam.

Daar dit laatste als een bezwaar wordt gevoeld, werd een onderzoek ingesteld naar de mogelijkheid, de explosie tegen te houden in een geheel gesloten apparatuur. Verder werd de bijvoorwaarde gesteld van een lagen stroomingsweerstand van den beveiliger. Een grindpot is alleen werkzaam in combinatie met breekflenzen, zoodat naar een geschiktere vulling van den pot moest worden gezocht.

De proeven werden tot dusver alleen op laboratoriumschaal uitgevoerd. Tusschen twee 4″ leidingen van 12 m lengte werd een grindpot aangesloten, zonder gebruik van breekflenzen. In beide leidingen bevonden zich ontstekingsbougies op verschillende plaatsen. Verder waren in de leidingen doorsmeltdraden aangebracht met behulp waarvan een ruwe meting van de voortplantingssnelheid van het vlamfront kon worden uitgevoerd. Twee doorsmeltdraden in dezelfde leiding werden daartoe in serie met 2 weerstanden in een brug van Wheatstone geplaatst. Zoodra het vlamfront een draad passeerde, smolt deze door, tengevolge waarvan een stroom ging loopen door den oorspronkelijk stroomloozen galvanometer in de brug. Wanneer ook de tweede draad smolt, was de galvanometer wederom stroomloos. De galvanometer was dus als ballistisch instrument gebruikt, zoodat de grootte van den uitslag een directe maat was voor den tijd, waarin zich het vlamfront over den afstand tusschen twee doorsmeltdraden voortplantte. De doorsmeltdraden bestonden uit een reepje bladtin, gesoldeerd op de electroden van een bougie.

Voor explosief mengsel werd gebruikt propaanlucht van een zoodanige samenstelling, dat de voortplantingssnelheid van het vlamfront maximaal was.

Het is reeds lang bekend, dat een explosie zich niet door nauwe buizen voortplant. Bij mengsels van methaan en lucht plant zich b.v. het vlamfront niet door een metalen buis van ca. 4 mm diameter voort; in buizen van grooteren diameter (tot ca.

7 mm) wordt de explosie nog tegen gehouden voor mengsels, die meer of minder sterk in samenstelling afwijken van het meest explosieve mengsel. Deze beschermende werking van nauwe buizen wordt ten deele teruggevoerd op de afkoelende werking van den buiswand. Voor het gestelde probleem werd een oplossing in denzelfden geest gezocht. De pot werd tot verschillende hoogten gevuld met aluminium Raschig-ringen van 6 mm diameter met middenschot, waarmede inderdaad een beveiliging werd verkregen voor een laagdikte van 20 cm of meer. Echter bleek de benoodigde laagdikte sterk afhankelijk te zijn van de hoeveelheid gas, die tot explosie werd gebracht, terwijl bovendien de stroomingsweerstand te groot was. Een veel bevredigender oplossing leverde het gebruik van een explosiedoover, nl. kaliumchloride *), die in combinatie met Raschig-ringen, grind of baksteen werd toegepast. Daartoe werden de beide conische gedeelten van den pot geheel gevuld met steenen van 3 à 5 cm diameter, waartusschen ruw poedervormig kaliumchloride was gestrooid. Er werd ca. 1 kg per 10 kg steenen gebruikt, hoewel een geringere hoeveelheid ook nog zeer goed werkzaam was. De proeven leerden, dat ook bij herhaalde explosies een goede beveiliging werd verkregen, wanneer de explosie zich in de richting van basis naar top van den met grind en kaliumchloride gevormden kegel voortplantte, echter niet, wanneer de explosie zich in tegengestelden zin voortplantte. Dit gedrag werd toegeschreven aan het ontstaan van kanalen in het tweede geval, waaruit het kaliumchloride werd weggeblazen door den drukgolf.

Om een algeheele beveiliging te verkrijgen, dienden beide conische gedeelten gevuld te worden, terwijl het cylindrische gedeelte van den pot kon vervallen. Met dezen gewijzigden pot werd nog een serie proeven genomen, waarbij vochtig kaliumchloride (10 gew. % water) werd gebruikt, dat eveneens nog goed werkzaam bleek te zijn, hetgeen van belang is voor een eventueele toepassing in de tropen. Verder kon nog worden aangetoond, dat een zekere tijdsduur moest verloopen tusschen het doorgaan van den drukgolf en het passeeren van het vlamfront door den pot. Werd nl. op ca. 1 m afstand van den pot ontstoken, dan sloeg steeds de explosie door de vulling heen, terwijl geen doorslag optrad bij ontsteking op 5 m en 10 m afstand van den pot. In het laatste geval is blijkbaar reeds voldoende kaliumchloride-poeder opgewaaid en met het gas tusschen de steenen vermengd om de beschermende werking uit te oefenen. Zooals te verwachten was, is ook de stroomingsweerstand van den pot met vulling voldoende klein, zoodat in deze richting een bevredigende oplossing van de beveiliging van de gasleidingen tegen explosie schijnt te zijn gevonden. Een enkele proef, op groote schaal genomen, zou nog dienen uit te maken of de dimensies van den beveiligingspot voor de practische toepassing nog wijziging zouden moeten ondergaan.

De houder van de voordracht wenscht zijn dank te betuigen aan de directie van de Bataafsche Petroleum-Maatschappij te Den Haag en aan de directie van het Laboratorium te Amsterdam voor de toestemming tot het doen van deze mededeeling.

*) W. P. Jorissen, Handelingen 24ste Ned. Nat. Geneesk. Congres 1933, 132.

Discussie:

Dr. van Roon deelt mede, dat bij de installatie voor het terugwinnen van oplosmiddelen der Nederlandsche Springstoffenfabriek te Muiden op iederen hoek van de leiding looden breekflenzen zijn aangebracht. Hij vraagt of deze volgens de ervaring van den spreker werkelijk beveiligen.

De spr. antwoordt, dat door het plaatsen van breekflenzen bij een grindpot beveiliging wordt verkregen; deze is echter nooit geconstateerd bij breekflenzen op de hoeken van de leiding zonder gebruik van een grindpot.

Ir. Slingervoet Ramondt vraagt, of het kaliumchloride niet samenklontert, indien in de leiding benzinedamp condenseert.

De spr. antwoordt, dat condensatie nooit is waargenomen; de temperatuurverschillen zijn niet groot.

Dr. de Boer merkt op, dat men volgens zijn ervaring vele stoffen, zooals kaliumchloride, droog kan houden door er bijv. rijstkorrels doorheen te mengen.

Dr. de Liefde vraagt 1e of de spr. ervaring heeft met de z.g. „coupe-feu" en 2e waarom men de installatie niet onder een stikstofdruk zet.

De spr. antwoordt, dat gaas, glaswol en dergelijke hetzelfde bezwaar hebben als Raschig-ringen, nl. dat bij het doorstroomen van een groote hoeveelheid heet gas slechts beveiliging wordt verkregen met een groote laagdikte, waardoor de stroomingsweerstand te groot wordt. Bovendien treedt op den duur een corrosie op van het gaas, zoodat een geregeld onderhoud noodzakelijk is.

Aan het gebruik van een inert gas (bijv. rookgas) staan de volgende bezwaren in den weg: Er dient een kostbare overpompinstallatie met gashouder van zeer hooge capaciteit aangeschaft te worden, daar het gebruik van een inert gas slechts dan zin heeft, wanneer men zorgvuldig vermijdt, dat lucht binnendringt. Dit laatste geschiedt in het bestaande systeem bijv., wanneer een tankschip in korten tijd geladen wordt.

Het inerte gas zelf is tamelijk kostbaar, daar het uit per schip aangevoerde brandstof moet worden bereid, waardoor ook de verliezen door lekken van belang worden.

Ten slotte is aan het gebruik van rookgassen een grootere corrosie verbonden dan bij toepassing van lucht. Gezien het feit, dat het gevaar voor explosie bij den bestaanden toestand zeer gering is, daar zich slechts bij hooge uitzondering een explosief mengsel in de tanks en leidingen zal bevinden, wordt om de genoemde redenen van het gebruik van een inert gas afgezien.

Dr. Ir. van Liempt deelt mede, dat volgens zijn ervaring bij het afsmelten van explosieve gasmassa's met succes gebruik kan worden gemaakt van kopergaas (mits over een voldoende lengte) of wel van Jenaglasfiltermassa en ook van glaswol.

De spr. antwoordt, dat ook volgens zijn ervaring voor kleine hoeveelheden explosief gas genoemde beveiliging uitstekend is, echter niet, wanneer groote hoeveelheden heet gas door gaas of filter stroomen.

Ir. de Waard zegt: daar afkoeling vaak een voornaam punt is bij het stuiten van den voortgang eener explosie, rijst de vraag, of het niet

mogelijk is daarvoor buiskoelers met watervulling te gebruiken.

De spr. antwoordt, dat tegen de toepassing van een systeem van nauwe buizen (die nl. een diameter van ongeveer 5 mm of minder zouden moeten bezitten) eveneens het bezwaar bestaat van grooten stroomingsweerstand, waarbij nog komt, dat een systeem van buizen moeilijk vrij van verontreiniging te houden is, terwijl ook de aanschaffings- en onderhoudskosten van een door water gekoeld buizensysteem boven die van de aequivalente hoeveelheid Raschig-ringen liggen.

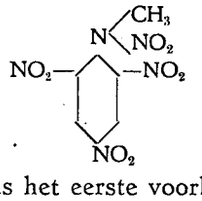
Ir. H. C. A. Holleman maakt de opmerking, dat bij mengsels van zuurstof met waterstof metaalgaas geen voldoende beveiliging tegen ontploffing geeft. Een laag van 10 cm kopervijlsel in een buis van 2 cm diameter (mits door water gekoeld) geeft een afdoende beveiliging.

De heer J. J. Hermans vraagt, in verhand met de opmerking van Ir. Holleman, in hoeverre koeling een werkelijk essentieele factor is. De spr. antwoordt, dat getallen, als door Ir. Holleman genoemd, alleen gelden voor een bepaalde hoeveelheid doorgestroomd gas. Overigens is het begrijpelijk, dat afkoeling de werking van het kopervijlsel versterkt.

De heer J. A. de Vriend maakt de opmerking, dat z.i. de verschillen tusschen de uitkomsten van Ir. Holleman en Dr. van Liempt moeten worden toegeschreven aan het verschil in diameter der buizen. De heer van Liempt werkte met buizen van een paar mm doorsnede.

P. van Romburgh, *Secundaire aromatische nitraminen.*

In 1877 heeft Mertens uit dimethylaniline met kokend salpeterzuur een bij 127° smeltend, explosief product verkregen, waarvan het hem echter niet gelukte de samenstelling te bepalen. In 1883 heeft de spreker de studie van dit product op zich genomen en aangetoond, op grond der door hem gevonden samenstelling en de ervan bekende reacties, dat de formule ervan kon worden voorgesteld als volgt:



De stof zou dus het eerste voorbeeld zijn van eene nieuwe klasse van verbindingen: n.l. de nitraminen.

Eenige jaren later kon de spreker deze formule bevestigen door de synthese uit picrylchloride en de Na-verbinding van het kort te voren door Franchimont en Klobbie bereide methylnitramine.

Door zijne explosieve eigenschappen heeft het trinitrophenyl-methylnitramine zijn weg gevonden in de oorlogstechniek onder den naam van tetryl.

De reactie, waarbij sec. arom. nitraminen ontstaan, is zeer algemeen en een groot aantal van deze verbindingen is er in den loop der jaren verkregen [1]). Men kent ook aromatische nitraminen met meer dan 3 nitrogroepen in de kern. Zoo verkreeg de spreker in 1889 een phenylmethylnitramine met 4 nitrogroepen en Blanksma in 1901 zelfs een met 5 zulke groepen in de kern. Ook meer dan één nitramino-groep kan in de benzeenkern voorkomen. Spr. bereidde in 1887 het 2.4.6. trinitrodi-(methyl-nitramino-) benzeen en Blanksma in 1903 het 1.3.5. trinitrotri-(methyl-nitramino-) benzeen.

In 1924 heeft Zahn op sprekers instigatie verschillende genitreerde oxaethylamino-derivaten van benzeen bereid, o.a. een 2.4. dinitrophenyl-oxaethylamine uit 2.4. dinitrobroombenzeen met oxaethylamine. Het lag in sprekers voornemen het gedrag van deze verbinding (en van analoge) tegenover rookend salpeterzuur te bestudeeren. Een jaar later echter nam Moran in Amerika een octrooi op de bereiding en de nitreering van dit product, dat bij die reactie een trinitrophenyl-nitramino-oxaethylnitraat gaf, dat den naam pentryl kreeg. [2]) De spreker verkreeg dezelfde stof door nitreering van oxaethylpicramide.

Uit de door Zahn verkregen verbindingen 2.4.6. trinitro.1.methylnitramino.3.oxaethylaminobenzeen en 2.4.dinitro.1.3.(dioxaethylamino-)benzeen werden door den spreker nitraminen bereid, waarin resp. 6 en 7 nitrogroepen moeten voorkomen en aan welke men de namen hexryl en septryl zou kunnen geven.

Aan van Duin komt de verdienste toe, op zeer nauwkeurige wijze eenige constanten van een groot aantal zeer zuivere explosieve nitroverbindingen te hebben bepaald en daaronder ook van verschillende nitraminen en indien hij niet verhinderd ware naar Leiden te komen, zou hij ongetwijfeld de aangewezen persoon zijn geweest om thans in deze bijeenkomst in plaats van den spreker op te treden.

Nu moet deze zich er toe bepalen, aan de in 1918 verschenen dissertatie van van Duin eenige gegevens over enkele nitraminen te ontleenen en wel over de stabiliteit, de ontploffingstemperatuur en de gevoeligheid tegenover mechanische invloeden.

Stabiliteit van eenige nitraminen.		Ontploffingstemp. (van af 100° 20° p. min.)
1) trinitrophenylmethylnitramine (tetryl)	Bij 95° 185 dagen à 8 h geen ontleding	196°
2) trinitromethylnitraminophenol	„ 95° 30 d à 8 h geen ontleding	197°
3) trinitromethylnitraminoanisol	„ 90° reeds na 2 h ontleding	198°
4) trinitromethylnitraminophenetol	„ 90° idem	202°
5) aminotrinitrophenylmethylnitramine	„ 95° 30 dagen à 8 h geen ontleding	201°
6) trinitro-(dimethyldinitramino) benzeen	„ 95° 4 dagen à 8 h ontleding	214°
7) tetranitrophenylmethylnitramine	„ 60° na 2 h ontleding „ 32° na 4—5 weken positieve reactie	175°

De laatstgenoemde stof, welke één bewegelijke nitrogroep in de kern bevat, is, zooals men ziet, zeer weinig stabiel.

De stabiliteit van pentryl (ontpl. temp. 235°) is als die van tetryl.

Wat de gevoeligheid betreft, vond van Duin, dat het intreden van een methylnitraminogroep of van een vierde nitrogroep in een explosieve verbinding de gevoeligheid sterk vergroot, een aminogroep deze in het algemeen vermindert.

Verder zijn er nog verschillende andere constan-

[1]) Zie H. J. Backer, „Die Nitramine und ihre Isomeren", Stuttgart, Ferd. Enke 1912.

[2]) Over dit pentryl verscheen ruim drie maanden geleden van de hand van Le Roy V. Clark een uitvoerige publicatie in Ind. Eng. Chem. 25, 1385 (1933).

ten, detonatiesnelheid, vrijkomende energie, enz., welker bepaling voor springstoffen van belang is, waarop de spreker met het oog op den tijd niet kon ingaan.

Discussie.

Dr. van der Dussen vraagt, of iets bekend is van de wijze, waarop de besproken stoffen uiteenvallen. Zijn tusschenproducten waargenomen?

De spr. antwoordt, dat, voor zoover hem bekend, alleen als gasvormige eindproducten CH_4, CO_2, CO, N_2, H_2 en H_2O optreden. De aard en de verhouding dier producten hangt af van de samenstelling der springstof en ook van de omstandigheden, waaronder de explosie geschiedt (bijv. de ladingsdichtheid).

Dr. A. P. J. Hoogeveen vraagt welke veranderingen in de explosiviteit van nitraminen plaats vinden, indien men de alkylgroep (R) van de nitraminegroep $\left(N\begin{smallmatrix}R\\NO_2\end{smallmatrix}\right)$ door andere groepen vervangt.

De spreker antwoordt, dat de invloed waarschijnlijk bepaald wordt door de verhouding van het aantal zuurstofatomen tot dat van de koolstof- en waterstofatomen der geheele verbinding. Nauwkeurige vergelijkbare resultaten zijn niet aan spr. bekend. Het pentryl schijnt iets sterker explosief te zijn dan tetryl.

Op de vraag van den heer Zonnenberg, of er vergelijkende onderzoekingen over de explosiviteit zijn verricht met aliphatische nitroverbindingen, antwoordt de spr., dat deze hem niet bekend zijn,

H. F. Coward, *Ignition Temperatures of Gases. "Concentric Tube" Experiments of the late Prof. H. B. Dixon.*

In the "concentric tube" apparatus, a stream of gas issues from a jet into a stream of air (or oxygen), both being at the temperature of the furnace before they meet. In the old experiments [1]) the temperature of the furnace was slowly raised until the gas stream ignited. This was called the ignition-temperature of the gas. In the experiments which Dixon performed during the last eight years of his life he modified the procedure so as to determine the temperatures at which the gas ignited at definite intervals of time after the current of gas had been turned on [2]).

Dixon determined the ignition-points of a number of common gases and vapours, in air and in oxygen, over a considerable range of pressure. Within the limits of 50 mm and 11 at. all the gases showed a maximum ignition-point, or approached a maximum; but the pressure corresponding to the maximum ignition-point was different for different gases. Hence the order in which gases may be placed with respect to their ease of ignition at any one pressure is not necessarily the same at any other pressure.

When determining the ignition-point of ether in nitrous oxide Dixon found difficulty in repeating his observations. This he ultimately traced to the formation of small quantities of nitrogen peroxide, which contaminated the walls of the apparatus and were only slowly removed. The addition of small quantities of nitrogen peroxide to air caused a large decrease in the ignition points of several gases, as much as 100° to 150° when the optimum amount (0.5 to 1.0 per cent) of nitrogen peroxide was present.

The discovery of the effect of nitrogen peroxide led to a search for substances with the opposite action. Several inhibitors were discovered; of them, bromine and its compounds are the most powerful inhibitors of the ignition of methane, iodine is nearly three quarters as effective as bromine, and lead tetraethyl and phosphorus oxychloride are about half as effective.

The rapid ignition-points of hydrogen and carbon monoxide (0.5 sec lag) show a straight-line relationship, over a large range of pressure, between the logarithm of the pressure and the inverse of the absolute temperature. This may be explained on the theory of chain reactions [3]).

Discussies.

Ir. Slingervoet Ramondt vraagt naar de reden, waarom Dixon zijn waterstof-lucht-mengsel niet heeft gedroogd.

De spr. antwoordt, dat het in Dixon's toestel onmogelijk zou zijn geweest den hoogsten graad van droging te bereiken. Hij experimenteerde daarom met gassen gedroogd door zwavelzuur en ook met gassen, die 5.3 % waterdamp bevatten.

De heer Hermans vraagt, of de verandering van het ontvlammingspunt van methaan-lucht-mengels met de stroomsnelheid toe te schrijven is aan een afhankelijkheid van de ontvlammingstemperatuur van de mengverhouding.

De spr. meent, dat dit niet het geval is, omdat bij de beschreven proef alle mengverhoudingen moeten voorkomen, zoodat men steeds bepaalt het ontvlammingspunt van het gemakkelijkst ontvlambare mengsel.

Dr. de Liefde vraagt, of iets bekend is over de ontvlammingstemperatuur van acetyleen-lucht-mengsels onder de omstandigheden van de eerste reeks van Dixon's proeven.

De spr. antwoordt, dat de ontstekingstemperatuur van een stroom acetyleen, die voordurend vloeit in een stroom lucht, gevonden werd bij 429°. Het snelle ontstekingspunt (0.5 sec. lag) was 435°.

Drs. Jonquière vraagt, of Prof. Dixon ook den invloed heeft onderzocht van jodium- en broomverbindingen, die de ontstekingstemperatuur van methaan in lucht aanzienlijk verhoogen, op de explosiegrenzen. De spr. antwoordt ontkennend.

Drs. Jonquière vraagt, of het geoorloofd is den invloed van zekere doovers op de ontstekingstemperatuur van brandbare gassen in lucht te vergelijken met den invloed, welken die doovers uitoefenen op de explosiegrenzen. Volgens zijn meening heeft men met niet-vergelijkbare invloeden te maken.

De spr. stemt dit toe. Hij wijst er op, dat Bunsen en anderen getracht hebben een eenvoudige betrekking te vinden tusschen ontstekingstemperatuur en ontvlammingsgrenzen, maar indien er een betrekking mocht bestaan, dan ligt deze thans nog veel meer in het duister dan men vroeger meende.

J. H. de Boer, *Stabiliteit der metaalaziden.*

Wanneer we een halogeenatoom (Hal) en een atoom van een alkalimetaal (Me) bij elkander bren-

[1]) J. Chem. Soc. 1909.

[2]) This procedure is described in Rec. trav. chim. 1925.

[3]) Cf. Grant and Hinshelwood, Proc. Roy Soc. (London) 1933.

gen en we zouden daarbij de vorming van ionen kunnen verhinderen, dan zou er een molecule van de atoomverbinding MeHal kunnen ontstaan, welk molecule echter gemakkelijk weer zou uiteenvallen. De aantrekking toch, welke een alkalimetaalatoom op een halogeenatoom uitoefent, is slechts zwak. Indien we den energie-inhoud E van het systeem Me + Hal uitzetten als functie van den onderlingen afstand r der beide atomen, dan krijgt men een lijn als ABC in figuur 1. Het hoogteverschil tusschen B en A stelt daarbij de vormingsenergie Q_a van het „atoommolecule" voor, de afstand van B tot de verticale as is de evenwichtsafstand, waarop de atomen in het molecule zich van elkander bevinden, welke afstand praktisch gelijk is aan de som der stralen van de atomen. Brengen we de atomen nog dichter bij elkaar, dan stooten ze elkaar af, het kost ons dus energie, van-

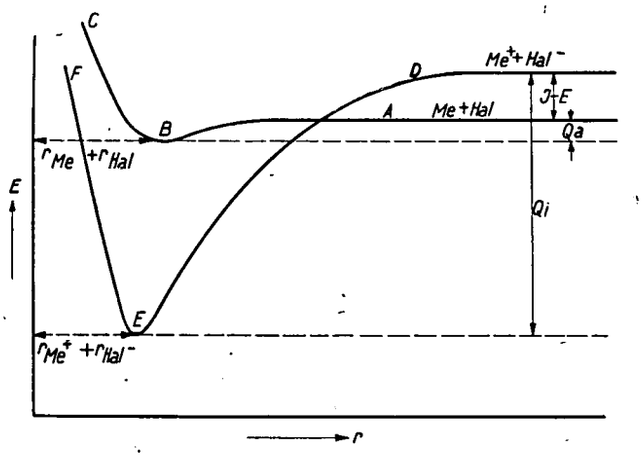


Fig. 1.

daar dat de energie-inhoud dan weer stijgt. Dergelijke potentiaalkurven kunnen bij de beschouwing van vraagstukken, de chemische binding betreffende, zeer belangrijke diensten bewijzen.

Het alkalimetaalatoom en het halogeenatoom worden echter wèl geïoniseerd en gaan in Me^+ en Hal^- over, welke ionen zich tot een molecule vereenigen. Om deze ionen eerst in gescheiden toestand te maken, moeten we 1e energie toevoeren om Me in Me^+ te veranderen, n.l. de ionisatie-energie I, welke van de grootte-orde 100 kcal per gramatoom is, terwijl we 2e winnen de bindingsenergie van het electron aan het halogeenatoom, de z.g. electronenaffiniteit E van dit halogeenatoom, welke van de grootte-orde 80 kcal per gramatoom is. I—E is dus van de grootte-orde 20 kcal. De twee ionen Me^+ en Hal^- trekken elkaar sterk aan (lijn DEF), de vormingsenergie van het „ionenmolecule" Q_i is groot en wel b.v. 120 kcal. De afstand der ionen in het molecule is praktisch gelijk aan de som der ionenstralen, welk bedrag bij de alkalihalogeniden kleiner is dan de som der atoomstralen; zoo is b.v. bij CsJ de som der atoomstralen 4.4 Å, de som der ionenstralen 3.9 Å. Het hoogteverschil tusschen E en A geeft de vormingsenergie van het werkelijke ionenmolecule uit de *atomen*.

Op soortgelijke wijze kunnen we nu in globale trekken de stabiliteit van metaalaziden met elkander vergelijken. We kunnen aannemen, dat stikstofmoleculen en metaalatomen zich zonder meer praktisch niet verbinden, zoodat we als potentiaalkurve slechts een afstootingskurve krijgen (lijn AB in figuur 2). Indien we van 1½ grammolecule N_2 één gramatoom N_3-radicaal willen maken, zal ons dat veel energie kosten, voornamelijk omdat de splitsing van een molecule N_2 in twee atomen zooveel energie kost (190 k cal). In onze figuur zal dus het niveau Me + N_3 betrekkelijk ver boven het niveau Me + 1½ N_2 liggen. Het niveau Me + N_3 nu is vergelijkbaar met het niveau Me + Hal in fig. 1.

Om de ionenverbinding $Me^+N_3^-$ te maken, denken we ons eerst weer de ionen $Me^+ + N_3^-$ gevormd en moeten we nogmaals energie toevoeren, terwijl bij de vorming der verbinding dan Q_i wordt gewonnen. Toch ligt nu het energieminimum van het azidemolecule G bij verreweg de meeste aziden *boven* het niveau Me + 1½ N_2. Zooals uit figuur 2 direct is te zien, is de vormingsenergie van het azide uit metaal en stikstof negatief.

Indien men aan dit azide in een of anderen vorm

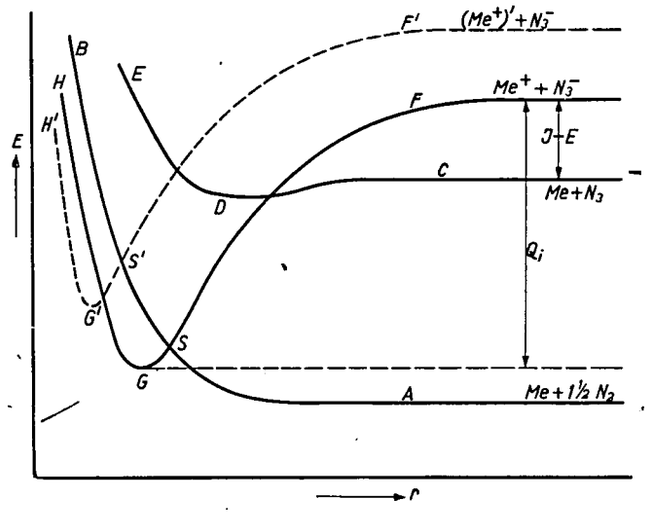


Fig. 2.

energie toevoert en wel zooveel, dat een deel der moleculen zooveel thermische trillingsenergie krijgt, dat ze boven het punt S uitkomen, gaan deze moleculen ontleden in metaalatomen en stikstof, geven daarbij warmteontwikkeling, zoodat meer azidemoleculen voldoende thermische energie krijgen om het punt S te passeeren, enz., zoodat het geheel, afhankelijk van het grootere of kleinere hoogteverschil tusschen het minimum G en het niveau A meer of minder explosief ontleedt. Het geheele schema is natuurlijk slechts als globaal schema bedoeld; het wil tot uitdrukking brengen, dat de instabiliteit der aziden zijn oorzaak in de stabiliteit van N_2 vindt.

Als we nu verschillende metaalaziden onderling vergelijken is het eenige, wat het hoogteverschil tusschen de niveaus A en F kan veranderen, de ionisatie-energie van het metaalatoom. Indien F hooger wordt gekozen, doordat we van een metaal met hoogere ionisatie-energie uitgaan, beteekent dit in het algemeen, dat het desbetreffende metaalion ook iets kleiner is en daardoor Q_i iets grooter; echter, en dit is belangrijk, de toeneming van Q_i is altijd kleiner dan die van I, zoodat altijd het minimum G hooger komt te liggen, waardoor de vormingsenergie uit metaal en stikstof meer negatief wordt, zooals door de gestippelde kurve F'G'H in figuur 2 is aangegeven.

Hoe grooter dus de ionisatie-energie van het metaalatoom, hoe meer de verbinding explosief zal zijn; hoe kleiner de ionisatie-energie, hoe stabieler de verbin-

ding is. In onderstaande tabel vindt men dit goed bevestigd.

De alkali-aziden zijn niet explosief, ze kunnen in kalme reactie tot metaal en stikstof worden ontleed en worden ook inderdaad gebruikt om de alkalimetalen te bereiden. Ze geven in zuiveren toestand belangrijke vertraging der stikstofontwikkeling, zooals trouwens ook vele andere aziden doen, waardoor ze dikwijls op belangrijk hoogere temperaturen kunnen worden verhit, dan met de opgegeven ontledingstemperaturen overeenkomt; eerst wanneer ze lang op de

Metaal	Ionisatie-energie in kcal	Azide	Bijzonderheden		
Cs	92	CsN_3	ontledingstemp.	390° [1]	niet explosief
Rb	96	RbN_3	„	395° [1]	
K	99	KN_3	„	355° [1]	
Na	118	NaN_3	„	275° [1]	
Li	123	LiN_3	„	245° [2]	zwak explosief
Tl	139	TlN_3	explosief		
Ag	173	AgN_3	zeer explosief		
Hg	238	HgN_3	„ „		
H	312	HN_3	uiterst sterk explosief		
Ba	348[3]	$Ba(N_3)_2$	ontledingstemp.	120° [4]	niet echt explosief
Sr	383	$Sr(N_3)_2$	„	110° [4]	
Ca	412	$Ca(N_3)_2$	„	100° [4]	
Pb	513	$Pb(N_3)_2$	zeer explosief		
Cd	592	$Cd(N_3)_2$	„ „		

„ontledingstemperatuur" worden gehouden, komt er een rustige stikstofontwikkeling tot stand. K-, Rb- en CsN_3 smelten, alvorens te ontleden; bij normaal verhitten in hoogvacuum hebben we dikwijls een onontleed sublimeeren van CsN_3 geconstateerd [5]).

De aziden der zware metalen zijn uiterst explosief; thalloazide en ook eenigszins lithiumazide nemen een tusschenplaats in, stikstofwaterstofzuur is in hooge mate explosief.

Barium-, strontium- en calciumazide zijn niet explosief in den eigenlijken zin van het woord. Deze aziden worden veelvuldig en in het groot toegepast om de desbetreffende aardalkalimetalen te maken, zooals ook reeds vroeger $Ra(N_3)_2$ is gebruikt om radiummetaal te bereiden [6]). Dat loodazide zeer explosief is, is algemeen bekend. Van cadmiumazide b.v. schijnt dit minder bekend te zijn; verleden jaar deed Birckenbach [7]), door bittere ervaring er toe gebracht, nog een waarschuwing hooren.

Dikwijls is de vraag gesteld, of wel de primaire ontleding tot metaal en stikstof voert, of dat er eerst nitride wordt gevormd. In zijn algemeenheid is dit vraagstuk nog niet opgelost. Reerink [8]) heeft o.a. bij zuiver $Ba(N_3)_2$ een primaire, quantitatieve ontleding in Ba en N_2 gevonden; wanneer voldoende langzaam werd gewerkt, vond hij de ontledingstemperatuur bij 102° C; de in de tabel genoemde 120° C is de temperatuur bij normale verhitting. Günther, Andreew en Ringbom [9]) vonden bij snel werken ontleding in Ba en N_2; bij langzamer werken werd tot 75 % nitride, Ba_3N_2, gevormd, doordat de gevormde Ba-kiemen met nog onveranderd barium-azide reageeren. Deze laatste reactie geeft veel meer warmte-ontwikkeling dan de directe ontleding en is oorzaak, dat dikwijls aan bariumazide een explosief karakter is toegeschreven. Zuiver $Ba(N_3)_2$ echter is volgens Wöhler en Martin [10]) b.v. door explodeerend AgN_3 niet tot explosie te brengen.

Ook omgekeerd is voor de *vorming* de vraag gesteld, of bij de inwerking van stikstof op alkalimetalen onder invloed van electrische ontladingen, waarbij aziden [11]) worden gevormd, de weg tot het azide al dan niet over het nitride leidt. Volgens Wattenberg [12]) worden uit alkalispiegels (of damp) vooral bij hoogere temperaturen eerst nitriden gevormd, waaruit dan met grootere of kleinere snelheid de aziden ontstaan.

Bij de ontleding spelen metaalkiemen, die zich aan het uitwendige en ook aan inwendige oppervlakken vormen, een groote rol [13]); de mogelijkheid tot oververhitting hangt hiermee samen. De ontleding gaat sneller, wanneer reeds metaal aanwezig is; zoo ontleedt NaN_3 + Na reeds bij 200° [14]) en wordt de ontleding van $Ba(N_3)_2$ door radiumbestraling bevorderd, daar hierdoor de kiemen groeien [15]). De vraag is gerechtvaardigd, in hoeverre dit bij stoffen als AgN_3 en ook $Pb(N_3)_2$ een rol speelt, daar deze stoffen zeer lichtgevoelig zijn.

Door complexvorming kan een verbinding dikwijls worden gestabiliseerd [16]); dit beteekent in onze figuur, dat het minimum G wordt verlaagd, daar bij de complexvorming energie wordt gewonnen. Om een voorbeeld te noemen, is de chloordruk boven $AuCl_3$ reeds bij 256°.5 één at, bij $KAuCl_4$ eerst bij 415°. Ook loodazide kan langs dezen weg worden gestabiliseerd; zoo is volgens Birckenbach en Rörig [17]) de explosiviteit van de dubbelzouten van loodazide met loodbromide of loodchloride veel minder groot dan van loodazide alleen.

Discussie.

Drs. J. W. Boehmer vraagt of er een verband bestaat tusschen reactiviteit en explosiviteit.

De spr. antwoordt: De explosiviteit wordt beheerscht door het niveauverschil tusschen het minimum van de potentiaalkurve van het azide en het niveau M + $1\frac{1}{2}$ N_2. Voor de reactiviteit, indien althans wordt bedoeld de snelheid, waarmede een bepaalde reactie intreedt, is ook mede bepalend het niveauverschil tusschen het minimum en het snijpunt S, dat gepasseerd moet worden; dit kan men als activeeringsenergie beschouwen. Hierbij kan worden opgemerkt, dat ook de zeer explosieve aziden als lood- of zilverazide tot eenige honderden graden kunnen worden verhit, zonder dat explosie volgt (betrekkelijk hooge ligging van S). Bij een bepaalde

1) R. Suhrmann en K. Clusius, Z. anorg. allgem. Chem. **152**, 52 (1926).
2) L. Wöhler en F. Martin, Z. angew. Chem. **30**, 33 (1917).
3) Voor Ba, Sr, enz. als tweevoudig positief ion.
4) E. Tiede, Ber. **49**, 1742 (1916).
5) J. H. de Boer, P. Clausing en G. Zecher, Z. anorg. allgem. Chem. **160**, 128 (1927).
6) E. Ebler, Ber. **43**, 2613 (1910).
7) L. Birckenbach, Z. anorg. allgem. Chem. **214**, 94 (1933).
8) E. H. Reerink, vermeld bij J. H. de Boer, P. Clausing en G. Zecher, l.c.
9) P. Günther, K. Andreew en A. Ringbom, Z. Elektrochem. **36**, 211 (1930).
10) L. Wöhler en F. Martin, l.c.
11) W. Moldenhauer en H. Möttig, Ber. **62**, 1954 (1929).
12) Z. Wattenberg, Ber. **63**, 1667 (1930).
13) W. E. Garner, A. S. Gomm en H. R. Hailes. J. Chem. Soc. 1933, 1393. F. E. Harvey, Trans. Faraday Soc. **29**, 653 (1933).
14) Z. Wattenberg, l.c.
15) W. E. Garner en C. H. Moon, J. Chem. Soc. 1933, 1398.
16) W. Biltz, Z. anorg. allgem. Chem. **166**, 277 (1927).
17) L. Birckenbach en W. Rörig, Festschrift Preuss. Bergakad Clausthal 1925, 124; vermeld bij W. Biltz, l.c.

temperatuur echter volgt een hevige explosie (lage ligging van niveau $M + 1\frac{1}{2} N_2$ ten opzichte van het minimum der azidekurve).

Dr. Ir. Hamburger zegt: In verband met de feiten, waarvan de vorige vraagsteller gewaagt, kan opgemerkt worden, dat een quantitatief verband tusschen stabiliteit, resp. vormingsmogelijkheid van metaalverbindingen en ioniseerings-spanningen der der metalen slechts verwacht mag worden voor de gasphase. Enkele toepassingen van een dergelijk verband zijn reeds geruimen tijd geleden gepubliceerd [18]). De vraag rijst dan ook, of de zoo juist te berde gebrachte complicaties niet samenhangen met den verregaanden invloed, welke van wijzigingen in de ioniseeringsvoorwaarden in de vaste phase te duchten zijn, al naar de modificaties daarvan: dichtheid, verdeelingsgraad, bijmengingen, enz.

De spr. antwoordt: Neen, niet alleen voor de gasphase zijn dergelijke beschouwingen van belang. Denkt men zich de vorming van azide uit vast metaal, dan moet behalve de ionisatie-energie van het metaalatoom ook de sublimatiewarmte per atoom worden toegevoegd. Daar de sublimatiewarmten in groote trekken stijgen, wanneer de ionisatie-energie stijgt (zware metalen hebben én een hooge sublimatiewarmte én een hooge ionisatie-energie), wordt de stabiliteitsvolgorde hierdoor juist versterkt.

De roosterenergie van het vaste azide geeft geen complicaties.

Wanneer bij de ontleding reeds kiemen van het metaal gevormd zijn, wordt bij de verdere ontleding meer energie gewonnen; de ontleding gaat dan ook gemakkelijker. De sublimatie-energie wordt dan mede teruggewonnen.

Toepassing van de hier vermelde beschouwingen op den vasten toestand brengt dus geen speciale moeilijkheden, zooals de heer Hamburger vreest.

J. D. van Roon, *Het bepalen van de verbrandingssnelheid van buskruit met den indicateur volgens Thring.*

Sedert het rookzwakke buskruit algemeen in gebruik gekomen is, heeft men gezocht naar een middel om de verbrandingssnelheid van buskruit uit te drukken in een getallenwaarde, die men zou kunnen gebruiken bij het oplossen van de problemen der inwendige ballistiek. De bedoeling daarvan is van den beginne af geweest, de buskruitlading voor de gewenschte ballistische uitkomsten à priori vast te stellen, waardoor het zeer kostbare experimenteeren met zwaar geschut zou kunnen worden beperkt. De oudste poging daartoe is die van Vieille (1893), die het buskruit in een gesloten vat liet verbranden, den druk registreerde als functie van den tijd en de stijging van den druk in het buigpunt der kromme $\left(\frac{dp}{dt}\text{ max.}\right)$ koos als maat voor de verbrandingssnelheid, de z.g. „vivaciteit". Deze methode is in wezen dezelfde als die, welke thans met modernere hulpmiddelen op modern buskruit wordt toegepast.

In de eerste plaats gebruikt men tegenwoordig niet meer de grootheid $\frac{dp}{dt}$ als maat voor de verbrandingssnelheid. Op grond van de zeer regelmatige verbranding van het tegenwoordige doorgegelatineerde buskruit, dat volgens Piobert in parallele lagen afbrandt en waarvan het verbrandend oppervlak zooveel mogelijk constant gehouden wordt door een geschikten vorm te kiezen (linten en pijpen), kan men volgens Charbonnier de volgende vergelijking opstellen: $\frac{dz}{dt} = A.\,O.\,p^k$

Hierin is t de tijd; p de druk; A de verbrandingssnelheid in grammen per cm^2 oppervlak; z het deel van de lading, dat reeds verbrand is; O het brandend oppervlak, men schrijft $O = f(z)$; k de drukexponent, die volgens de algemeene meening gelijk 1 gesteld kan worden, in ieder geval tusschen 0.9 en 1.1 ligt.

Door integratie, na het elimineeren van z (door te stellen $N.\,dz = dp$, waarbij N de druk is, die ontstaat bij verbranding van 1 g kruit met verwaarloozing van het volumen van het nog onverbrand aanwezige kruit) vindt men

$$\ln p = N.A'.t., \text{ waarin } A' = A.O \quad (I)$$

De hierbij optredende integratieconstante is gelijk nul.

Tevens kan men afleiden: $A' = \frac{I}{\int p dt}$ (II)

De vergelijking (I) is ook op andere wijze afgeleid, n.l. uit de kinetische gastheorie door Etang en Schweikert, (II) is in 1913—14 experimenteel bewezen door Schmitz.

Volgens (I) is de logarithme van den druk als functie van den tijd een rechte lijn, waarvan de richtingscoëfficient evenredig is aan de verbrandingssnelheid. N. A' kan dus berekend worden en daar N eveneens gevonden kan worden, hetzij door een proef, hetzij door analyse, is A' bekend, de „vivaciteit". In den regel is het verbrandend oppervlak practisch constant en ook bekend, zoodat „A" berekend kan worden, de verbrandingssnelheid.

Vergelijking (II) is ook zeer belangrijk; uit deze blijkt, dat de vivaciteit omgekeerd evenredig is met de inhoudsintegraal. Bovendien komt in deze vergelijking het volume van het vat niet voor, zoodat men den inhoud $\int p dt$ ook in het wapen kan bepalen, mits men hem neemt tot het oogenblik, waarop alle buskruit juist is verbrand. Omgekeerd kan men met behulp van $\int p dt$ in de bombe bepaald, het moment vaststellen, waarop het buskruit geheel verbrand is, wat voor de practijk van groot belang is.

De bombe van Vieille was uitgerust met een inrichting om den druk te meten met behulp van koperen stuikcylinders, nog steeds wordt veel op die wijze gewerkt. Daar bij het meten met stuikcylinders de massawerking van den stalen stuikstempel het resultaat twijfelachtig maakt, heeft men gezocht naar een veer-indicateur, die dit euvel niet heeft. Als zoodanig gebruiken wij op het laboratorium der N.V. Ned. Springstoffenfabrieken den indicateur van Thring, welke berust op de elasticiteit van een complex van stalen buisjes die in lineaire richting worden belast. De samendrukking wordt overgebracht op een spiegeltje, dat daardoor wordt verdraaid; de registratie geschiedt fotografisch. Wij hebben het instrument geijkt en de uitkomsten gecorrigeerd volgens de methode der kleinste vierkanten; het voldoet aan redelijke eischen van nauwkeurigheid

[18]) L. Hamburger, Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam 32, 666 (1923); Trans. Am. Electrochem. Soc. 54, 276 (1923).

en is voor kleine temperatuursveranderingen practisch ongevoelig.

De lineaire verplaatsingen zijn zeer klein, de massawerking is daardoor tot een minimum beperkt. De eigen trillingstijd van het instrument is veel kleiner dan de duur van een schot in de bombe of in het wapen, doch een nog kleinere trillingstijd zou wenschelijk zijn.

De spreker vertoont lantaarnplaatjes, de apparatuur betreffende en geeft een voorbeeld, hoe de berekening van de verbrandingssnelheid plaats vindt en van een practische toepassing.

Discussie.

Dr. J. H. de Boer zegt: In de berekening van de vivaciteit A′ uit de helling van de log p-t-lijn zit nog behalve het oppervlak O de N van Ndz = dp. Hij vraagt: hoe is N bepaald.

De spr. antwoordt: N is een constante, die afhangt van de kruitsoort en de omstandigheden van de proef. Zij geeft de drukstijging aan in kilogrammen per cm^2 per gram verbrand kruit. Men kan haar berekenen uit den einddruk. Bedraagt de lading 5 gram in een bombe van 25 cm^3, dan is de einddruk ongeveer 2000 kg/m^2 en N dus ongeveer 400. In de N zit dan de fout van de afkoeling der gassen gedurende de verbranding. Het is dus in sommige gevallen aan te bevelen, N te berekenen uit de verbrandingstemperatuur, de hoeveelheid en de samenstelling der verbrandingsgassen.

Ir. J. J. Broeze vraagt naar de eigenfrequentie van den Thringindicator.

De spr. antwoordt, dat deze ongeveer 10000 perioden per secunde bedraagt.

Dr. van Liempt vraagt: Ondervindt de nauwkeurigheid der meting niet een sterken invloed van de traagheid van het instrument, gezien de uiterst korte tijden ($^1/_{1000}$ secunde), die hier gemeten worden.

De spr. antwoordt: Dit is bij alle meetinstrumenten natuurlijk het geval; de massa van het instrument is evenwel geringer dan die van de meeste pistons der meettoestellen voor den gasdruk, terwijl de verplaatsing zeer veel geringer is.

De heer J. J. Hermans vraagt: Is de $\int pdv$ in overeenstemming met de gevonden kogelsnelheid? En staat ze in verband met de verbrandingswarmte van het kruit?

De spr. antwoordt: De eerste vraag kan bevestigend worden beantwoord. Wat de tweede betreft, is het rendement gewoonlijk minder dan 40%, berekend op de calorimetrische waarde van het kruit. Dit schijnt een hoog rendement, maar wanneer men het nuttig effect berekent op de bij de buskruitfabricage gebruikte calorieën, blijkt het zeer klein te zijn.

G. de Bruin, *De bestrijding van het mondingsvuur bij geschut.*

De invoering van het rooklooze buskruit, bestaande uit nitrocellulose, al of niet gemengd met nitroglycerine, heeft naast groote ballistische voordeelen ook enkele nadeelen met zich gebracht. De voornaamste van deze nadeelen zijn de grootere erosie van de vuurwapenen tengevolge van de hooge verbrandingstemperatuur van het rooklooze kruit en het veelvuldig optreden van een sterk mondingsvuur. Het mondingsvuur moet niet worden verward met het vuurverschijnsel, dat in enkele gevallen, vooral bij korte kanonnen en mortieren, wordt waargenomen onmiddellijk aan de monding van het vuurwapen, en dat veroorzaakt wordt doordat het buskruit nog niet geheel verbrand is als het projectiel den vuurmond verlaat. Dit verschijnsel is in den regel gemakkelijk te bestrijden door een doelmatige keuze van het buskruit. Het eigenlijke mondingsvuur is echter een secundair verbrandingsproces van de gassen, die den vuurmond verlaten hebben en na vermenging met de lucht tot ontvlamming komen. De sterk lichtgevende vlam, die hierbij ontstaat, moet worden beschouwd als een ernstig nadeel, verbonden aan het schieten met rookloos buskruit, daar zij de opstelling van het geschut aan den vijand verraadt en daarenboven het bedieningspersoneel van den vuurmond verblindt. Men heeft dan ook moeite gedaan om dit nadeel te ondervangen door buskruit te vervaardigen, dat geen of weinig mondingsvuur vertoont en daarom wel „vlamloos" buskruit wordt genoemd.

De verbrandingsgassen van rookzwak buskruit bestaan hoofdzakelijk uit N_2, CO_2, H_2O, CO en H_2. Het koolmonoxyd en de waterstof zijn dus de gassen, die het mondingsvuur veroorzaken en men zou ter bestrijding van het euvel kunnen trachten de hoeveelheden van deze stoffen in het gasmengsel zooveel mogelijk te reduceeren. Een dergelijke werkwijze is echter niet te volgen, daar de verbrandingstemperatuur van het buskruit uit den aard der zaak hooger wordt, naarmate de verbranding van de aanwezige koolstof en waterstof vollediger is. De verbrandingsgassen van buskruit, bestaande uit 44 % nitroglycerine en 56 % nitrocellulose (met 13 % N), bevatten ongeveer 24 % CO en 6 $^1/_2$ % H_2 (volumeprocenten), terwijl de verbrandingstemperatuur van dit kruit bij ongeveer 3600° C. ligt. Deze hooge temperatuur heeft een dergelijke erosie van het vuurwapen tengevolge dat men kan zeggen, dat zulk buskruit in verreweg de meeste gevallen onbruikbaar is. Brengt men het nitroglycerinegehalte terug tot 26$^1/_2$ %, waardoor de temperatuur met ongeveer 300° C. wordt verlaagd, dan bevatten de verbrandingsgassen ongeveer 31 % CO en 9 $^1/_2$ % H_2, terwijl een verbrandingstemperatuur van 3300° C. met het oog op de erosie toch nog bedenkelijk hoog is.

Het mondingsvuur op deze wijze te bestrijden is dus niet mogelijk en men heeft dan ook getracht het doel te bereiken op een andere manier.

Voor de vervaardiging van vlamloos buskruit zijn tot nu toe over het algemeen drie werkwijzen, elk afzonderlijk of in combinatie, gevolgd, en wel:

A. Een werkwijze berustende op het feit dat, men er voor zorgt, voldoenden tijd vóórdat het projectiel de monding van het vuurwapen verlaat, het buskruit geheel verbrand te hebben; over het algemeen wordt dan geen of weinig vlam meer waargenomen als het projectiel de monding verlaten heeft, daar in dit geval door den verrichten arbeid de gassen zoover zijn afgekoeld, dat zij later bij vermenging met de lucht niet meer kunnen ontbranden.

Aan dit principe zal ook bij elke andere werkwijze moeten worden voldaan, daar uit den aard der zaak steeds een vlam zal worden waargenomen, als onverbrand buskruit den vuurmond verlaat.

B. Een werkwijze berustende op de ervaring, dat buskruit met hooge verbrandingstemperatuur meer geneigd is om mondingsvuur te vertoonen dan buskruit met lagere verbrandingstemperatuur.

Om buskruit te vervaardigen met lage verbrandingstemperatuur kan men òf uitgaan van nitrocellulose met een laag stikstofgehalte, en in het geval van nitroglycerinekruit het nitroglycerinegehalte zooveel mogelijk beperken, hetgeen echter niet de meest gewenschte ballistische uitkomsten geeft, òf men kan uitgaan van de normale grondstoffen voor rookloos buskruit en hieraan toevoegen stoffen, die de verbrandingstemperatuur verlagen. Als zoodanig zijn verschillende stoffen algemeen in gebruik, die veel zuurstof noodig hebben voor de verbranding en wel voornamelijk zgn. koolstofdragers, als weinig vluchtige koolwaterstoffen (vaseline), kolophonium, dinitrotolueen, of wel alleen houtskool. De werking van deze stoffen berust op het feit dat de verbrandingsproducten van buskruit voor een belangrijk deel bestaan uit CO_2 en CO. Voegt men nu C in een of anderen vorm toe, dan wordt meer CO gevormd ten koste van de hoeveelheid CO_2 en daar de vorming van CO_2 uit CO en O veel meer warmte ontwikkelt dan de vorming van CO uit C en O, daar:

$$2\,C + O_2 \rightleftarrows 2\,CO + 52660 \text{ cal}$$

$$2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2 + 136440 \text{ cal}$$

zal de ontwikkelde warmte bij de verbranding van het buskruit belangrijk geringer en dus de verbrandingstemperatuur lager zijn.

De toevoeging van dergelijke koolstofdragers aan het kruit zal dus een middel zijn om de temperatuur bij het schot te verlagen, waardoor de kans op mondingsvuur wordt verkleind. Voor beide doeleinden zijn dergelijke stoffen dan ook algemeen in gebruik.

C. Een werkwijze berustende op het feit, dat de aanwezigheid van bepaalde stoffen de ontvlambaarheid van gasmengsels sterk kan beïnvloeden, zoowel in positieven zin als in negatieven zin.

Over dit verschijnsel bestaat een uitgebreide literatuur, daar het vraagstuk van overwegend belang is met het oog op mijngas-ontploffingen en de samenstelling van springstoffen, veilig voor mijngas. Zoo is b.v. bekend, dat stoffen als kieselguhr, magnesia, fijn verdeelde metalen enz. katalytisch kunnen werken, terwijl daarentegen gemakkelijk smeltbare, maar niet vluchtige stoffen, die den katalysator kunnen omhullen, deze katalytische werking kunnen verminderen of geheel kunnen opheffen. Een zeer specifieke werking in dit opzicht hebben de alkaliverbindingen, vandaar dat deze in ruime mate worden toegevoegd bij de samenstelling van springstoffen, veilig voor mijngas. Het lag dus voor de hand op deze wijze ook te trachten het gasmengsel, dat na het schot den vuurmond verlaat, minder gemakkelijk ontvlambaar te maken en dit is dan ook tallooze malen met meer of minder succes beproefd, in een groot aantal octrooien vastgelegd en overal in de vakliteratuur beschreven.

Over het mechanisme van de eigenaardige werking van alkalizouten, en wel voornamelijk kaliumzouten, als vlamdempers is het laatste woord nog niet gezegd. Het is wel gebleken dat de specifieke werking toegeschreven moet worden aan het kalium, daar de aard van de zuurrest er weinig toe doet en de meest verschillende kaliumzouten werkzame vlamdempers zijn.

Naast het, door omhulling, onschadelijk maken van katalysatoren wordt de invloed ook wel toegeschreven aan het uitzenden van positieve ionen [1]), alsmede aan stralingsverschijnselen [2]) uitgaande van het vlamdempende middel. Dit alles is echter nog zeer vaag en over het algemeen weinig bevredigend.

Wanneer men nu nagaat, welken invloed de toepassing van bovengenoemde werkwijzen zal hebben op de ballistische eigenschappen van het buskruit, dan komt men tot de conclusie, dat in alle gevallen deze invloed ongunstig is.

Door de werkwijze A, wordt de druk opgevoerd en daar deze aan een maximumgrens is gebonden, zal men in de practijk met een geringere aanvangssnelheid van het projectiel genoegen moeten nemen. Volgens B werkend, verlaagt men zeer sterk de verbrandingstemperatuur, hetgeen een ballistischen achteruitgang met zich brengt. Bovendien krijgt men veelal een toeneming van het rookverschijnsel. De werkwijze C heeft dezelfde bezwaren, terwijl hierbij natuurlijk steeds rook wordt ontwikkeld.

Resumeerende kunnen wij dus vaststellen, dat het vraagstuk betreffende de bestrijding van het mondingsvuur door de tot nu toe gevolgde methoden niet geheel bevredigend is opgelost. Steeds zal de vlamloosheid worden verkregen ten koste van een deel der ballistische mogelijkheden van het betreffende geschut. Uit het bovenstaande blijkt tevens, dat vlamloos schieten op zichzelf geen vraagstuk is; het wordt eerst een min of meer moeilijk probleem, wanneer men de vlamloosheid gaat koppelen aan bepaalde ballistische eischen.

Het is bezwaarlijk aan te nemen, dat men door andere werkwijzen, die de verbranding van het buskruit in den vuurmond of de samenstelling der verbrandingsgassen beïnvloeden, een oplossing zou kunnen vinden die het ballistisch resultaat onaangetast laat. In dezen gedachtengang ligt het voor de hand, te trachten een methode te vinden, waarbij men, met gebruik van normaal vlamgevend buskruit, de vorming van het mondingsvuur belet door in te grijpen als het projectiel den vuurmond reeds heeft verlaten. Een drietal pogingen zijn in deze richting gedaan.

Eerst heeft men in Duitschland getracht de verbrandingsgassen aan de monding te vermengen met een zoodanige hoeveelheid CO_2, dat daarna het mengsel niet meer tot ontvlamming komt. Deze pogingen zijn echter mislukt; vlamloosheid werd niet verkregen, wel werd het mondingsvuur wat minder krachtig [3]).

Een tweede methode wordt beschreven in een octrooi van de „Societa Italiana Miglioramento Armi" [4]). Hierbij wordt in den vuurmond of in een verlengstuk daarvan achter het projectiel een vloeistof ingespoten, die de gassen afkoelt. Het is mij niet bekend, of de inrichting werkelijk doeltreffend is. Een bezwaar blijft dat er, indien de vermenging plaats heeft voordat het projectiel den vuurmond

[1]) Richardson, Phil. Mag. [6] 22, 669 (1911)
[2]) Depreux, Mém. artillerie franç. 12. 501 (1933).
[3]) Brunswig, Das rauchlose Pulver, Berlin 1926, 247.
[4]) F. O. S. 703393.

heeft verlaten, en dit zal wel noodzakelijk zijn, een nadeelige invloed zal worden geoefend op de ballistische resultaten. Het moment van de injectie zal uiterst nauwkeurig moeten worden geregeld. Bij te late werking wordt het effect geheel gemist, bij te vroege inspuiting zal het projectiel tegen de vloeistof botsen, hetgeen ongelukken kan veroorzaken.

Een octrooi van de „Nederlandsche Springstoffenfabrieken" [5]) gaat van een ander beginsel uit. Wanneer het mogelijk is de verbrandingsgassen na het verlaten van den vuurmond voor korten tijd af te sluiten van de atmosfeer, zal, door den arbeid bij de expansie verricht, de temperatuur in de gasmassa dermate dalen, dat vervolgens na vermenging met de lucht geen ontvlamming meer zal plaats hebben. Om dit te bereiken wordt aan of om de monding van het vuurwapen een sproeier aangebracht, die een divergeerenden vloeistofbundel voorwaarts spuit. De uittredende gasmassa wordt hierdoor tijdelijk omhuld en krijgt gelegenheid af te koelen voordat vermenging met de lucht plaats vindt. Proeven met een dergelijke inrichting, bevestigd aan een veldvuurmond, kal. 7 $^1/_2$ cm hebben bewezen dat een volkomen onderdrukking van het mondingsvuur, zelfs bij sterk vlamgevend kruit, mogelijk is zonder dat de ballistische uitkomsten worden beïnvloed. Hiermede zou dus een afdoende oplossing van het vraagstuk der bestrijding van het mondingsvuur zijn verkregen, doch het is nog de vraag, of bij de technische uitwerking van dit beginsel niet op zoodanige constructieve en militairtechnische bezwaren gestuit zal worden, dat men tenslotte toch genoegen zal moeten nemen met zgn. vlamloos buskruit.

Discussie.

De 1e luit. der artillerie L. H. G. Bret Houwer vraagt, wat de invloed van de mondingsrem is op de vlamloosheid.

De spr. antwoordt: De mondingsrem neemt een gedeelte van de energie der gassen op en bevordert alzoo de vlamloosheid.

De kapitein der artillerie J. W. Vintges vraagt: Is de toepassing van de middelen voor de vermindering van het mondingsvuur van invloed op de spreiding van het wapen?

De spr. antwoordt: Met vlamloos buskruit kan een zeer behoorlijke spreiding worden verkregen.

De heer Zonnenberg vraagt, of misschien koolzuur het water kan vervangen bij de kegelvormige verspuiting.

De spr. antwoordt, dat een gas veel moeilijker op de juiste plaats te brengen is en zich te snel met de verbrandingsgassen mengt (daarentegenover staat, dat deze dan minder brandbaar worden).

Ir. J. A. Verhoeff vraagt: Wat is de invloed van nitrotoluol en ook van nitroguanidine?

De spr. antwoordt: Beide stoffen verlagen de verbrandingstemperatuur en kunnen daardoor vlamdempend werken.

---

[5]) Ned. O. S. 30133.

CHEMISCHE KRINGEN.

Chemische Kring Breda. In de vergadering van 15 November jl. sprak Prof. Dr. J. P. Wibaut (Amsterdam) over: *Nieuwe onderzoekingen over katalytische hydreering en dehydreering van organische verbindingen.* Spreker gaf een overzicht van de toepassing der katalytische reductie van verschillende groepen van organische verbindingen en de voorwaarden, die daarbij vervuld moeten zijn. Daarbij werden ook dehydreeringen en de toepassing daarvan voor structuurbepalingen en voor bereidingswijzen van cyclische en heterocyclische verbindingen besproken. Daarna werd de aanwezigheid van actieve plaatsen in contactmassa's behandeld in verband met de onderzoekingen over vergiftwerking (Almquist c.s.), waarbij in het bijzonder de ammoniak-katalyse ter sprake kwam en op de theorie van dit proces (Frankenburger) werd ingegaan. Ten slotte werden de proeven van Polanyi over het gedrag van zware waterstof in tegenwoordigheid van hydreeringskatalysatoren genoemd.

Deze interessante lezing, die de aanwezigen o.a. deed kennis maken met de nieuwste inzichten aangaande het wezen der katalyse, werd door een aandachtig gehoor gevolgd.

De volgende vergadering van den Kring zal gehouden worden op 11 December e.k., te 8 uur, in Hotel de Schuur.

Dr. Ir. H. A. J. Pieters (Treebeek) hoopt te spreken over: *Steenkool als grondstof*, toegelicht met vele lichtbeelden.

* * *

Leidsche Chemische Kring. Voor hetgeen Prof. Dr. A. E. van Arkel in zijn eerste voordracht op 22 November heeft behandeld over „Bouw en eigenschappen van anorganische moleculen" kan men worden verwezen naar „A. E. van Arkel en J. H. de Boer, Chemische binding als electrostatisch verschijnsel" (D. B. Centen's Uitg.-Mij., 315 blz.).

PERSONALIA, ENZ.

Dr. H. C. Prinsen Geerligs vierde op 23 November zijn 70sten verjaardag.

* * *

Bij Kon. besluit van 26 November is, met ingang van 1 Maart 1935, aan Dr. G. H. Coops, oud-leeraar in de scheikunde, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend als inspecteur van het gymnasiaal en het middelbaar onderwijs, met dankbetuiging voor de door hem aan den lande bewezen diensten.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw L. G. Prinsen Geerligs en voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer B. W. Speelman.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden zijn geslaagd: voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde F mejuffrouw C M. L. de Boer en voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie de dames J. Doedens en B. U. Hommes en de heer H. van der Kolk.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heeren Dr. H. Velthorst en J. H. Meyers.

* * *

Documentatie ten behoeve van het bedrijfsleven. De snelle ontwikkeling van de technische wetenschappen in de laatste decennia maakt het onmogelijk, het geheel der techniek te beheerschen en dwingt den technicus tot specialiseering, terwijl de scherpe concurrentie in de tegenwoordige tijden iederen industriëel drijft tot het toepassen van de nieuwste uitvindingen en de meest moderne methoden in zijn bedrijf.

Voorts heeft de technische literatuur zich zoo belangrijk uitgebreid, dat het voor den enkeling onmogelijk is, alles wat op zijn gebied wordt gepubliceerd, te overzien en te bestudeeren. Weliswaar geven de vaktijdschriften in dit opzicht eenige uitkomst, doch ook zij kunnen niet alle wenschen bevredigen.

Hetzelfde verschijnsel doet zich voor, zij het dan ook wellicht iets minder sprekend, in de niet zuiver technische wetenschappen.

Teneinde in dit opzicht aan het bedrijfsleven de behulpzame hand te bieden, heeft het *Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur*, dat in voortdurende relatie staat met

de voornaamste documentatiecentra in binnen- en buitenland en bovendien den steun kreeg van de Regeering, die voor dit doel het zeer uitgebreide *technische archief van den Octrooiraad* ter beschikking stelde, een inlichtingendienst voor het bedrijfsleven in het algemeen en in het bijzonder voor de Nijverheid ingesteld, welke in staat is, tegen een geringe vergoeding, op aanvrage literatuuropgaven te verschaffen op nagenoeg elk gebied. Deze literatuuropgaven kunnen een overzicht geven van hetgeen in de laatste jaren op het gewenschte speciale gebied is gepubliceerd of uitgevonden. De daarna, naar aanleiding van deze overzichten, door belanghebbenden aangevraagde tijdschriftartikelen of octrooischriften kunnen als regel eveneens door het Instituut tegen vergoeding van kosten worden verschaft.

Het Nederlandsch Instituut voor Documentatie en Registratuur, dat gevestigd is in het gebouw van den Octrooiraad te 's-Gravenhage (Willem Witsenplein 6, telef. 774520), heeft gemeend hierdoor te voorzien in een behoefte van het bedrijfsleven, en verklaart zich gaarne bereid tot het verstrekken van naderen uitleg omtrent dezen voorlichtingsdienst.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

A. Sprecher von Bernegg, Tropische und subtropische Weltwirtschaftspflanzen, teil 3, band 2, Kaffee und Guarana. F. Enke, Stuttgart, 1934, 286 pp., RM. 21.—, geb. 23.—.

F. Amelink, Schema zur mikrochemischen Indentification von Alkaloiden. N.V. D. B. Centen's Uitg.-Mij., Amsterdam, 1934, 203 pp., 260 fig., f 7.90.

E. R. Downing, An introduction to the teaching of science. The Univ. of Chicago Press, Illinois, 1934, 258 pp., $ 2.00.

Rubber and agriculture. The Rubber Growers' Association, 1934, 64 pp.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Auflage. Akademische Verlagsgeselschaft m. b. H., Leipzig, 1935, 513 pp., RM. 26.40, geb. RM. 28.—.

H. Kauffmann, Allgemeine und physikalische Chemie, erster Teil, fünfte Auflage. Sammlung Göschen, Band 71, W. de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig, 1934, 156 pp., geb. RM. 1.62.

M. Borchardt, M. Ferrero, M. Mertens, M Miolati et M. Perin, Quelques aspects de la valorisation chimique du charbon, cinq conférences données à Mons (Belg.). H Vaillant—Carmanne, S. A.. Liége, 1934, 180 pp., 30 fig., fr. 72.00.

H. Carpenter, Metals in the service of human life and industry, Research and development lecture 1933 of the „British Science Guild". Londen, 1934, 39 pp., 1/—.

Report of the „Fuel Research Board" for the year ended 31st March 1934. H M. Stationery Office, 1934, London, 178 pp., 3/—.

R. Baetslé en C. de Bruyker, Toezicht over eieren. N.V. Drukkerij Erasmus, Ledeberg/Gent, 1934, 160 pp.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

De opneming van het verslag van het „Symposium over explosieve reacties en explosieve stoffen" is zeer vertraagd door de late ontvangst van eenige handschriften en een aantal gecorrigeerde drukproeven.

* * *

Exemplaren van deze aflevering zijn verkrijgbaar bij D. B Centen's Uitg.-Mij., 115 O.Z. Voorburgwal, Amsterdam-C.

* * *

De Redactie ontvangt gaarne een opgaaf van onderwerpen, welke men in dit Weekblad behandeld wenscht te zien. Zij zal ook voorstellen van schrijvers over door hen in te zenden verhandelingen zeer op prijs stellen.

* * *

Laatste berichten. Mededeelingen over te houden vergaderingen van Chem. Kringen enz. kunnen nog in de eerstvolgende aflevering opgenomen worden, indien zij den hoofdredacteur *uiterlijk* Woensdag*avonds* bereiken aan zijn particulier adres. De opgemaakte aflevering wordt dien avond ter afdrukking verzonden. Liefst ontvangt hij de berichten echter *eerder* en dan geadresseerd aan het Redactiebureau.

* * *

Typen der handschriften. Men wordt dringend verzocht verhandelingen voor het Chem. Weekblad liefst getypt in te zenden, tenzij men vreemde woorden en technische termen *zeer duidelijk* kan schrijven.

Voor het *Recueil* bestemde verhandelingen zende men *steeds getypt*. Extracorrectie, die een gevolg is van onduidelijk schrift, zou aan den schrijver in rekening moeten worden gebracht.

* * *

In welke bibliotheek kan men raadplegen: Silk and Rayon, July 1934; Rayon Synthet. Yarn J. **14**, 29 (1934); Wool Rec. Text. World **45**, 1433 (1934).

* * *

Advertentierubriek. Menigmaal worden advertenties inzake vacatures ter plaatsing toegezonden nadat de tekst van het Weekblad reeds is afgedrukt. Zij kunnen dan niet meer onder „Aangeboden betrekkingen" worden vermeld. *Men raadplege dus ook steeds de advertenties.*

VRAAG EN AANBOD.

(correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door).

Ter overneming gevraagd:

E. A. Smith, The sampling and assay of the precious metals.
J. J. v. Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten.
P. Debije, Polare Molekeln.
Gedenkboek van het Bataafsch Genootschap.
R. Lorenz, Das Gesetz der chem. Massenwirkung.
Grohmann, Ueber die Aufspeicherung von Acetylen.
Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte.

Ter overneming aangeboden:

Goed ingericht laboratorium.
Draaistroommotor 228—280 Volt, 1½ P.K., toerental 1430 p. min.
Ammoniak-koelmachine met koelreservoir.
J. Chem. Education 1924—1934 compleet.
Zeiss-microscoop, obj. A, D, oc. 2, 4, teekenprisma.
Gewichtendoos.
Diverse laboratoriuminstrumenten, glaswerk, enz.
Ullmann, Enzykl. der techn. chemie, 1e druk, compleet.
Lunge—Berl, Chem. techn. Unters. meth., 6e druk, compleet.
Z. Untersuch. Lebensm., band 42 t/m 60 met reg. 1909—1925.
Grafe's Handb d. organ. Warenkunde, 10 dln., 1927—1930.
Eucken—Jacob, Der Chemie-Ingenieur, 8 dln., 1932—1934.
J. Liebig, Chem. Briefe, 1851, geb.
J. Girardin, Leçons de chimie élément. appl. aux arts industr., 5 deelen, 1872, geb.
G. Dragendorff. Die gerichtl. chem. Ermittel. von Giften in Nahr.-mitt., etc, 1895, geb.
W. Kirchner, Handb. d. Milchwirtschaft, 1891, geb.
A. Mayer, Bodenkunde, 1895, geb.
A. Mayer, Die Ernährung d. grünen Gewächse, 1895, geb.
R. Ahrens, Handb. der Elektrochem., 1896, geb.
Vereinb. v. Nahr.- u. Genussm. sowie Gebrauchsgegenst., I, 1897, g
Leo Grunmach, Physikal. Erscheinungen u. Kräfte, 1899, geb.
W. Ostwald, Grundriss. d. allgem. Chem., 1899, geb.
H. Behrens, Anl. z. mikrochem Analyse, 1899, geb.
J. H. van 't Hoff, Vorles. ü. theoret. u. physik. Chem III, 1903, geb.
F P Treadwell, Kurzes Lehrb. d. analyt. Chem., 1905, geb.
S. Fränkel, Arzneimittel-Synthese, 1906, geb.
E. Cohen u P van Romburgh, Vorl. ü. anorg. Chem., 1906, geb.
O. Loew, Chem. Energie d. lebenden Zellen, 1906.
H. Röttger, Lehrb. d. Nahr.-mittelchem., 1907, geb.
Nederlandsche Apotheek, 1872, geb.
Pharmacop Nederl. Ed. Tert., 1889, geb.
Suppl. 3e uitg. Nederl. Pharmacop., 1891, geb.
Nederl. Pharmacop., 4e uitg. 1905, geb.
K. Verlaan, De geneesmidd. d. Nederl. Pharm., 1898, geb.
G. Karsten, Lehrb. d. Pharmakogn. d. Pflanzenreiches, 1903, geb.
E. Gilg, Lehrb. d. Pharmakogn, 1905, geb.
E. I. van Itallie, Handl. b. d. phys. en chem. waardebep. d. Pharm. Nederl., 1906.
M. J. Schröder, Handl. b. h. onderw. in receptuur, 1906, geb.
Pharm. Weekblad 42e—44e jaarg. (1905—1907). geb., 1908 in afl.
Chem. Weekblad **1** (geb). **2—4** (1905—07) in afl., **5** in afl. (niet compl.), **6** in afl. (compl.).
Landbouwk. Tijdschr. 1901 t/m 1930 (compleet).
Meded. R. H. Land-, Tuin- en Boschb.-school Wagen., 1917—23.
Versl. en meded. Afd. Landbouw, Versl. Rijkslandbouwproefstat. 1904/1905 t/m 1910/1911 (7 deelen).
Versl. en meded. Directie v. d. Landbouw 1916 No. 2, 1921. No. 4, 1928 No. 3, 1929 No. 3.