

# CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

*Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.*

Nr. 32. Amsterdam, 8 Augustus 1908. 5<sup>e</sup> Jaargang.

INHOUD: B. C. P. JANSEN, Qualitatieve Centrifugaalanalyse. — Prof. Dr. ERNST COHEN en Dr. TH. STRENGERS, De dynamische opvatting van een omkeerbare chemische reactie. — Dr. ALPH. STEGER, Inleiding tot het bezoek aan de Soda-fabriek „Rhenania” en aan de fabriek der A. G. Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation te Stolberg. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

## Qualitatieve Centrifugaalanalyse

DOOR

B. C. P. JANSEN.

Over het gebruik der centrifugaalkracht bij het uitvoeren van quantitative analyses vindt men in de literatuur enkele mededeelingen, waaruit blijkt, dat bij een dergelijke wijze van werken groote tijdsbesparing naast andere voordeelen worden verkregen.<sup>1)</sup> Omtrent de toepassing der centrifuge bij de qualitatieve analyse vindt men slechts hier en daar een korte opmerking,<sup>2)</sup> nergens, voor zoover ik heb kunnen nagaan, meer volledige gegevens.

Op voorstel van Prof. COHEN heb ik daarom in die richting enkele proeven genomen.

Daartoe ging ik als volgt te werk: Eerst werden in  $\pm 1\%$  oplossingen van de zouten der meest voorkomende metalen de bij het qualitatief onderzoek gebruikte neerslagen gemaakt; daarna werd beproefd deze door centrifugeeren van de oplossing te scheiden. Nadat de mogelijkheid was gebleken die scheiding door centrifugeeren

1) F. STEINITZER, Zeitschr. für analyt. Chem. **41**, 100 (1902).  
H. J. HAMBURGER, Vortrag, gehalten auf dem internationalen Physiologencongress in Heidelberg, 13. Aug. 1907; MEILLÈRE en CHAPELLE, Bull. Soc. Chim. de Paris (3) **21**, 515 (1899).

2) Zie b.v. H. BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 2 Aufl. Hamburg und Leipzig 1899, p. 20.

in plaats van door filtreeren volledig tot stand te brengen, werden mengsels van verschillende zoutoplossingen bereid, welker samenstelling mij onbekend was, en deze geanalyseerd, eensdeels met behulp van filtreeren, anderdeels door centrifugaalanalyse.

De gebruikte centrifuge werd gedreven door een kleinen elektromotor (220 volt, 0.2 ampère) en had een snelheid van 2500 à 3000 omwentelingen per minuut.

De gebruikte, glazen centrifugebuisjes waren aan hun onderkant vernauwd. Zij dienen met zorg te worden geblazen, ten einde zoowel aan druk als aan verwarming te kunnen weerstand bieden.

In de meeste gevallen had zich het praecipitaat in  $\pm \frac{1}{2}$  minuut volledig afgezet en was de bovenstaande vloeistof geheel helder.

Wat nu de resultaten van het onderzoek betreft, daaromtrent het volgende: Neerslagen als  $\text{BaSO}_4$  en  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , die vaak neiging hebben door het filter te gaan, laten zich gemakkelijk in de punt van het centrifugebuisje verzamelen, maar het gelukte niet  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$  e. d. g. geheel en al uit de oplossing te verwijderen, indien ze niet met bijzondere voorzorgen werden neergeslagen. Wel gelukt 't onder alle omstandigheden ze gedeeltelijk te verwijderen, hetgeen in sommige gevallen voldoende is, b.v. bij de analyse van een alliage, waarin geen metalen uit de ammoniumkarbonaatgroep of uit de restgroep aanwezig kunnen zijn. Werd het sulfide echter verkregen door in de kokende ammoniakoplossing der zouten zwavelwaterstof te leiden, dan kon het  $\text{NiS}$  etc. gemakkelijk worden gecentrifugeerd.

Wat nu verder de vergelijking van de centrifugeermethode met de filtreermethode betreft, in verreweg de meeste gevallen is het veel meer tijdroovend een neerslag af te filtreeren en op het filter uit te wasschen, dan het te centrifugeeren. Het uitwasschen loopt, indien 't neerslag goed in de punt van het buisje zit, zeer snel af: na afgieten van de oplossing overgiet men het neerslag voorzichtig eenige malen met zuiver water (resp. met andere waschvloeistof). Daarna kan men, zoo noodig, 't neerslag door oproeren nogmaals in de vloeistof suspenderen en nog eenmaal centrifugeeren.

Bij eenigszins handig werken, zoodat er verschillende neerslagen gelijktijdig worden afgefiltreerd, is echter de tijdsbesparing, die men hierdoor in den geheelen analysegang verkrijgt, niet van zeer groot gewicht. Van meer belang is het, dat neerslagen, die anders „op de punt van een filter” worden verzameld, nu in de punt van het centrifugeerbuisje komen en in dit laatste veel gemakkelijker verwerkt kunnen worden, dan op het filter; vooral wanneer die neerslagen,

gelijk vaak voorkomt, „in zoo weinig mogelijk vloeistof” moeten worden opgelost.

Heeft men b.v. in een oplossing o. a. Cu en een weinig Sn naast elkaar, dan slaat men neer met  $H_2S$ , centrifugeert, giet af, kookt het neerslag in het centrifugebuisje met  $(NH_4)_2S$ , centrifugeert weder, giet af in een ander centrifugebuisje, zuurt het afgietsel aan, centrifugeert en lost in het buisje het  $SnS_2$  op in sterk HCl na afgieten van de zure oplossing.

Ook is het van voordeel, dat het centrifugebuisje beter bestand is tegen sterke zuren e. d. g. dan een filter. Heeft men b.v. Cu en Hg naast elkaar, dan moet het CuS opgelost worden in  $HNO_3$ , maar daartoe moet het, indien het op een filter was verzameld, eerst b.v. in een porseleinen schaalje worden overgebracht. In het centrifugebuisje daarentegen kan men direkt in  $HNO_3$  oplossen.

Ik meen te kunnen vaststellen, dat door het gebruik van de centrifuge inplaats van het filter bij de kwalitatieve analyse, tijdsbesparing wordt verkregen, terwijl het werken gemakkelijker en zindelijker wordt.

Vooraf is dit het geval, indien men slechts te beschikken heeft over geringe hoeveelheden der te onderzoeken stof, of indien men naast groote hoeveelheden van het eene slechts sporen van het andere metaal heeft. In dit laatste geval zou men, omdat men in een centrifugebuisje slechts betrekkelijk geringe hoeveelheden materiaal kan verwerken, het centrifugeeren met filtreren kunnen combineeren. Heeft men b.v. redenen om te vermoeden, dat in eene oplossing o. m. naast een groote hoeveelheid Pb slechts sporen Sb voorkomen, dan zou men een groote hoeveelheid kunnen behandelen met  $H_2S$ , het neerslag uitkoken met een weinig  $(NH_4)_2S_n$ , het filtraat opvangen in een centrifugebuisje en na aanzuren en centrifugeeren het nu in de punt van het centrifugebuisje verzamelde  $Sb_2S_3$  als zoodanig identificeeren.

Ten slotte worde er nog op gewezen, dat, afgezien van de aanschaffingskosten, het gebruik der centrifuge niet kostbaarder is dan het verbruik van goed filtreerpapier.

Utrecht, VAN 'T HOFF-Laboratorium.

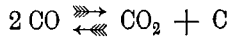
Juni 1908.

## De dynamische opvatting van een omkeerbare chemische reactie

DOOR

ERNST COHEN EN TH. STRENGERS.

1. Kortelings werd door de H.H. SMITS en WIBAUT onder bovenstaanden titel een mededeeling <sup>1)</sup> gepubliceerd, waarin zij zich ten doel stellen een direkt bewijs te leveren voor de onderstelling, dat men bij elke omkeerbare omzetting steeds met twee reacties te maken heeft, die gelijktijdig in tegengestelden zin verlopen. Om dit te bewijzen nemen zij als voorbeeld de omzetting:



en redeneeren dan aldus:

BOUDOUARD heeft aangetoond, dat, wanneer CO zich tot  $\text{CO}_2 + \text{C}$  omzet, de koolstof zich in den vorm van grafiet afscheidt. Gaat men dus (bij steeds stijgende temperatuur) uit van diamant  $+ \text{CO}_2$ , dan zal, indien zich *gelijktijdig* het ontstane CO in  $\text{CO}_2$  en grafiet omzet, dit laatste op den diamant kunnen worden waargenomen.

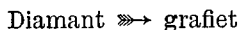
Omgekeerd zou dan het optreden van grafiet het *direkt* bewijs zijn voor het gelijktijdig verlopen der reacties:



Ware deze redeneering juist, wij zouden hier een zeer elegante methode voor ons hebben om de dynamische opvatting van omkeerbare reacties te bewijzen.

2. Wij meenen intusschen twee bezwaren tegen de gegeven bewijsvoering in het midden te moeten brengen, die hier mogen volgen:

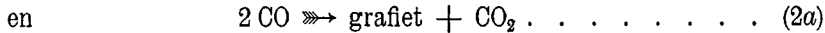
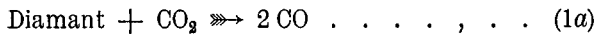
a. Bij overweging der gevolgde experimenteermethode rijst aanstonds de vraag, of het  $\text{CO}_2$  bij de omzetting



niet als positieve katalysator kan hebben gewerkt, waarbij wij met deze benaming iedere stof wenschen te betitelen, die met of zonder aantoonbare tusschenreactie eenige omzetting versnelt. De ervaringen, die in den allerjongsten tijd bij de dynamische allotropie der zwavel zijn opgedaan, wijzen op de noodzakelijkheid die mogelijkheid te overwegen, resp. haar experimenteel te toetsen.

<sup>1)</sup> Verslagen. Kon. Akad. v. Wet. Zitting van 27 Juni 1908, pag. 114.

b. Beschouwen wij de vergelijkingen (1) en (2) nader, dan blijkt, dat wij ze aldus zouden moeten schrijven:

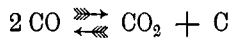


*Er is hier dus niet sprake van een omkeerbare reactie*, daar de vergelijkingen niet elkaars omgekeerde zijn. Wij kunnen de vergelijkingen (1a) en (2a) dan ook tot de volgende samentrekken:



een resultaat, dat niet slechts in de verhandeling van R. SCHENK en W. HELLER <sup>1)</sup> en in die van A. SMITS <sup>2)</sup> is uitgesproken, maar dat tevens de juistheid van ons sub *a* genoemd bezwaar zonder meer op den voorgrond doet treden.

Uit het bovenstaande meenen wij te mogen besluiten, dat het beschreven verloop der omzetting



niet kan gelden als een experimenteel bewijs voor de juistheid der dynamische opvatting van omkeerbare reacties.

Utrecht, Juli 1908.

VAN 'T HOFF-Laboratorium.

## Inleiding tot het bezoek aan de Sodafabriek „Rhenania” en aan de fabriek der A. G. Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation te Stolberg,

DOOR

ALPH. STEGER.

*Mijne Heeren.*

Hetgeen ik de eer zal hebben u hier voor te dragen maakt geenszins aanspraak op wetenschappelijk nieuws; het wil niet anders zijn dan wat het m. i. wezen moet, n.l. een kort en duidelijk overzicht van hetgeen ons morgen te zien wacht. In dien geest hoop ik derhalve dat het door u zal worden aangehoord en beoordeeld.

*Soda.* Het sulfaat, dat voor de sodabereiding volgens LEBLANC noodig is, wordt in de Rhenania op twee wijzen gemaakt.

<sup>1)</sup> Berl. Ber. **38**, 2139 (1905).

<sup>2)</sup> Berl. Ber. **38**, 4027 (1905).

- 1<sup>o</sup>. uit keukenzout en zwavelzuur — gewoon procédé-LEBLANC;
- 2<sup>o</sup>. uit keukenzout, roostgassen, lucht en waterdamp—procédé-HARGREAVES.

Het gewone procédé verloopt in twee fasen.

In de eerste wordt bisulfaat, in de tweede sulfaat gevormd, beide met zoutzuur als nevenproduct. De vorming van bisulfaat geschiedt onder matige verwarming in looden of gegoten ijzeren pannen, de laatste van drie meter middellijn, 60 cM. diepte en met een bodem van 18 cM. dikte, uit zuiver steenzout en Gloverzuur van 60 Bé.

Zoodra de zoutzuurontwikkeling is afgelopen, wordt de massa in een naast de pan liggende moffel geschoven, waar onder sterke verwarming zich de tweede phase van het proces afspeelt en het sulfaat gevormd wordt. Dit sulfaat wordt dan (wegens het zoutzuur dat er nog uitslaat) in geventileerde en afsluitbare ijzeren kasten bewaard om verder verwerkt te worden.

Voor het procédé-HARGREAVES wordt het gemalen keukenzout aangevocht en tot koeken van  $\frac{1}{2}$  baksteengrootte geperst. Deze koeken worden daarna gedroogd, om ze door verlies van het opgesloten water poreus te maken, wat essentieel is voor het goed gelukken van het proces, daar de doorstrijkende gassen dan veel contact met het zout krijgen.

De goed gedroogde koeken worden vervolgens in groote ijzeren cilindrs opgestapeld en uit pyriet verkregen roostgassen met lucht en waterdamp door middel van een ventilator er van boven naar beneden doorheen gezogen. Daarbij wordt gezorgd dat de gassen het eerst met het bijna afgewerkte en het laatst met het versche zout in kontakt komen. Van een batterij van tien, zijn acht cilindrs gelijktijdig in bedrijf, twee zijn uitgeschakeld om geleegd en gevuld te worden.

De temperatuur in de cilindrs moet blijven beneden de laagste smelttemperatuur van keukenzout-sulfaatmengsels, welke 600° is. De temperatuur van 500°, waarbij men werkt, wordt in de middelste cilindrs door de reactie en in de eerste en laatste door uitwendigen warmtetoevoer onderhouden. De afgassen bevatten ongeveer 10 pCt. zoutzuur. Dit laatste, zoowel als dat uit de bisulfaatpannen en dat wat uit de sulfaatmoffelovens wordt verkregen, wordt afzonderlijk gecondenseerd.

De condensatie geschiedt door water, dat in tegenstroom met het zoutzuur een rij bombonnes passeert, tot de oplossing een s. g. van 1.15 bereikt heeft. Vóór de bombonnes staan twee zandstentorens,

waarin de gassen gewasschen en voorgekoeld worden. De leidingen, die voor het warmere moffelzuur bestaan uit geteerden en voor het andere uit ongeteerden zandsteen, staan in de buitenlucht opgesteld, om zoo economisch mogelijk gekoeld te worden. De laatste absorptie heeft plaats in SCHAFFNER'sche torens gevuld met cokes, die uit een SEGNER'sche verdeelinrichting wordt natgeregend.

Al het zoutzuur, dat in de Rhenania wordt geproduceerd, wordt volgens HURTER en DEACON door luchtzuurstof tot chloor geoxydeerd. Leemen kogels, in kopersulfaat gedrenkt, dienen daarbij als contactmassa. Zooals bij alle exothermische processen is een lage temperatuur gunstig om een sterk naar rechts geplaatst evenwicht te krijgen. Daar echter het kopersulfaat eerst bij 400–430° voldoende versnellend werkt en van den anderen kant boven 450° het evenwicht zich te veel naar links verplaatst, werkt men tusschen die temperaturen in. Van de gewone zoutzuur-luchtmengsels wordt ongeveer 75–80 % geoxydeerd.

DEACON leidde het zoutzuur uit de sulfaatovens direkt in den contactoven, die dan spoedig onbruikbaar werd, omdat het zoutzuur uit den sulfaatoven, rijk aan zwavelzuur, ijzerchloride, arseen en stof als het is, de contactmassa bedierf. Daarenboven had de wisselende samenstelling der gassen een nadeeligen invloed op het rendement der omzetting. HASENCLEVER ontwikkelt daarom het gas voor het DEACON-proces uit het gecondenseerde zoutzuur door geregeld laten toevloeien van zwavelzuur van 60 Bé en doorblazen van lucht, waarbij al het zoutzuur wordt uitgedreven. Het chloor uit het kontaktapparaat wordt met water van zoutzuur en met zwavelzuur van vocht bevrijd en bevat dan 8–10 pCt. chloor, dat in HASENCLEVER's cylinderapparaat door gebluschte kalk tot chloorkalk wordt gebonden.

Poedervormige droge gebluschte kalk wordt daartoe door middel van een snekkentransport successievelijk door zes boven elkander liggende gegoten ijzeren cylinders gevoerd, terwijl de toestel in de tegenovergestelde richting door het chloor wordt doorstroomd. De afgassen, die nog chloor bevatten, gaan door bakken gevuld met kalkmelk, en het gevormde calciumchloraat wordt met bijtende kali in kaliumchloraat omgezet.

Voor de bereiding van soda worden nu twee ton sulfaat met twee ton kalksteen en één ton magere steenkolen gesmolten in een om een horizontale as draaienden revolveroven. De verwarming geschiedt in den oven zelf door verbranding van generatorgas. De uit den revolver komende afgassen verhitten, alvorens den schoorsteen te verlaten, nog de indamppannen voor de ruw-sodaloogery.

Zoodra het smelten begint en aan den uitgang van den revolver een lange groengele vlam verschijnt, is de omzetting geschied en wordt de gesmolten massa in wagentjes leeggestort. Een paar minuten te lang smelten kan de heele smelt bederven.

De ruwe soda, een grauwe, sponsachtige massa, bevat ongeveer 45 pCt. soda, 30 pCt. calciumsulfide, 10 pCt. kalk, 5 pCt. koolstof, wat keukenzout, sulfaat en silicaten en spoedig door vochtaantrekking en omzetting nog wat natron. De overmaat van ongebluschte kalk en de sponsachtige habitus van de gestolten soda zijn noodig voor het uitloogen. Dit geschiedt bij 50° in een SHANK'sche inrichting, een systeem van 4 op gelijke hoogte gestelde ijzeren kasten, waarvan er drie functionneeren en één met versche soda wordt gevuld. Het boven in de eerste kast instroomende water dringt de zich vormende loog door een hevelbuis boven in de tweede kast en deze op haar beurt de zich daarin bevindende zwaardere loog naar de derde, die de versche soda bevat, om dan verzadigd het systeem te verlaten.

Men houdt de ruwe soda geheel met water bedekt en zorgt er voor, dat een loog van 30–32 Bé in ononderbroken stroom kan worden afgetapt. Onderbrekingen, lucht en hooge temperatuur begunstigen de omzetting van het calciumsulfide tot oplosbare sulfiden en thio-sulfaten, waarbij de normaal gele kleur van de loog in groen overgaat.

De loog wordt vervolgens door middel van ongebluschte kalk in natronloog omgezet, gekausticeerd. In gesloten ijzeren vaten bevinden zich boven in een korf de stukken kalk en daaromheen de sodaloog, waarin door middel van een KÖRTING's straalapparaat stoom wordt geblazen om te verwarmen en lucht om te roeren.

Wanneer de omzetting, die wegens de moeilijke oplosbaarheid van kalk in sterke natronloog niet volledig is, afgelopen is, laat men décanteeren. De heldere loog wordt afgetapt en ingedampt, het résidu over zand en zandsteen gefiltreerd, uitgewasschen en opnieuw verwerkt. Het indampen van de soda geschiedt eerst in vacuo à quadruple effet, daarna in gegoten ijzeren bakken op 't ovenvuur. Men voegt 1 pct. natronsalpeter toe om de sulfiden, thiosulfaat en de cyaniden te oxydeeren en het ijzer dat als polysulfureet, dubbelcyanide en oxyduul opgelost is, te praecipiteeren.

De stikstof der salpeter ontwijkt daarbij als zoodanig of als ammoniak, terwijl een weinig als nitriet in de natron blijft. Overmaat van nitraat, waardoor de natron groen gekleurd wordt (manganaat), wordt met wat zwavel verwijderd.

De natron wordt in ijzeren trommels gegoten of fijngemalen.



Sedert Chance in '85 er in geslaagd is het calciumsulfide met koolzuur om te zetten en CLAUS zijn oven geconstrueerd heeft, om de aldus verkregen zwavelwaterstof tot zwavel te oxydeeren, worden groote hoeveelheden zwavel uit de sodarésidus geregenereerd.

De omzetting van het tot eene dunne brei aangelengde sulfide geschiedt in 7 karbonatoren, cylinders van 4.5 M. hoogte en 1.8 M. middellijn, met kalkovenzuur van 28—32 vol. % koolzuur. Zij verloopt in twee fasen. In de eerste, die in de voorste cylinders plaats heeft, wordt het koolzuur gebonden, en ontstaan calciumsulphhydraat en karbonaat. Eerst daarna, in de tweede phase, komt de zwavelwaterstof vrij.

Zoodra de stikstof van het kalkovenzuur, die bij het passeeren van de cylinders natuurlijk intact blijft, een voldoende zwavelwaterstofgehalte bevat, wordt ze in een gashouder opgevangen. Afgewerkte cylinders worden uitgeschakeld, opnieuw gevuld en weer in de rij geplaatst en wel zóó, dat de kalkovengassen het eerst met het meest omgezette en het laatst met de versche sulfide in aanraking komen.

Uit den gashouder wordt het zwavelwaterstof met lucht geoxydeerd in CLAUS-ovens, ijzeren cilinders met chamotte bekleed en gedeeltelijk gevuld met titaanhoudende bauxiet als kontaktmassa. Het inleiden van de temperatuur van 232°, waarbij de reactie het gunstigst verloopt, geschiedt door wat gloeiende cokes op de kontaktmassa te leggen, het onderhouden van de temperatuur door de reaktiewarmte.

De zwaveldamp wordt achter de ovens gecondenseerd en nu en dan afgetapt. Wat aan de condensatie ontsnapt zet zich af in de ijzeren kamers, die de overgebleven stikstof nog eerst passeeren moet, alvorens in de lucht te kunnen ontwijken. Het rendabel maken van de stikstof stuit voorloopig nog af op de hooge kosten verbonden aan aankoop en toepassing der bestaande procédés.

*Zink.* In de fabriek der A. G. f. Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation worden zinkblende, kiezelzinkerts en edele galmei verwerkt. De zinkblende wordt eerst in moffelovens geroost en de daarbij ontstane gassen gebruikt voor de fabricatie van zwavelzuur, dat door een looden leiding naar de 80 M. lager gelegen Rhenania stroomt om daar voor de sulfaatbereiding dienst te doen.

Galmei en kiezelzinkerts worden evenals kalk in schachtovens met kool gebrand om koolzuur en waterdamp uit te drijven en ook om het erts poreus en makkelijk reduceerbaar te maken. De temperatuur mag niet hel rood gloeiend worden om geen metaaloxyd te reduceeren. De gebrande galmei bevat dan ook nog wat koolzuur. Het oxyd wordt

nu 24 uur lang in retort-ovens met kool bij 1100–1300° (kpt. Zn. 930°) gereduceerd. Daar het metaal aan de lucht terstond verbrandt en door waterdamp en koolzuur geoxydeerd wordt, moet in gesloten retorten en met overmaat kool gewerkt worden, zoodat uitsluitend kooloxyd ontstaat.

Drie rijen retorten (Silezisch systeem) tot een aantal van 200–300 liggen in één oven. Om het verlies aan zink, dat zich met de chamotte tot aluminaat verbindt, zooveel mogelijk te beperken, worden de retorten vervaardigd van beste vuurvaste klei, gemaakt uit ruwe klei, chamottegruis en wat cokespoeder, in hydraulische persen gevormd. De retorten hebben een gemiddelden levensduur van 40 dagen.

De ontvanger, die het destilleerende zink moet opnemen, ligt half in het vuur, zoodat hij ongeveer 500° warm wordt. Deze temperatuur is gekozen omdat het smeltpunt van zink 420° en de temperatuur, waarbij het metaal reeds sterk vervluchtigt, 550° is.

Het ruwe 97–98 procentige zink, dat verontreinigd is met lood, ijzer, arseen, antimoon en cadmium, wordt geraffineerd door omsmelten in de reductie-vlam. Bij 450° bestaat het eutektisch mengsel uit 98 $\frac{1}{2}$ –99 pCt. zink en 1–1 $\frac{1}{2}$  pCt. lood. De rest zinkt op den bodem. Tusschen de twee lagen in vormt zich soms een tusschenlaag van ijzerhoudend „hardzink”.

De oxyden worden na het décantieren afgestrekten en het zink in baren gegoten.

*Lood.* Loodglans of galeniet, een zilverhoudend looderts, dat ook zwavelijzer en zwavelkoperijzer bevat, wordt geroost volgens het procédé van HUNTINGTON-HEBERLEIN, of volgens hetzelfde verbeterd door SVELSBERG.

Volgens het procédé H.-H. verhit men eerst op een roteerenden haard het loodglans onder toevoeging van 25pCt. gebrande kalk en 12 pCt. zand op ca. 700°, en wordt het daarna in den konvertor door ingeblazen lucht ontzwaveld. De kalk verhindert het vroegtijdige smelten en sinteren der massa en bevordert de oxydatie in zoo hooge mate, dat het sulfide in weinig uren tot op 1–2 pCt. zwavel in loodoxyd wordt omgezet.

Bij de oude roostreductie-methode moest men roosten bij lage temperatuur en brandde lang niet alle zwavel af maar bleef er veel als loodsulfide en sulfaat terug.

Om later toch reduceerbaar te zijn, moesten die loodverbindingen, zoo noodig onder toevoeging van kwarts, in het heetere gedeelte van den oven vóór de vuurbrug tot silicaten ingesmolten worden, zwaveldi- en trioxyde ontweken dan.

Bevatte het lood ook koper, dan roostte men tot de massa begon te sinteren, zoodat wat zwavel terugbleef en bij de reductie in den schachtoven kopersteen ontstaan kon.

In Stolberg wordt nu volgens SAVELSBERG het heele procédé H.-H. direkt in den konvertor uitgevoerd. Het oxyde wordt daarna in den tegeloven, die den schachtoven heeft vervangen, met kool op metaal versmolten. Als toeslag voegt men ijzeroxyde bij om uit de silicaten het loodoxyde te verdrijven onder vorming van ijzeroxyduulhydraat als slakken. Wanneer de voorbereiding van het oxyde volgens het procédé H.-H. heeft plaats gehad, leveren de tegelovens de dubbele opbrengst van vroeger en bij lager temperatuur. Wezenlijk, bij de reductie, is het onderhouden van dezelfde temperatuur. Gaat die te hoog, dan vervluchtigt veel lood, en blijft ze te laag, dan komt er te veel lood in de slakken. Onder in den oven verzamelt zich het gesmolten werklood, waarboven de soortelijk lichtere loodsteen, dat het kopersulfide, loodsulfide, ijzersulfide, zink enz. bevat. Deze loodsteen wordt nog eens geroost en met kool tot werklood en ruw kopersteen versmolten.

Om het werklood te raffineeren smelt men het in een vlamoven en blaast er óverhitten stoom door. Koper, arseen, antimoon, zink en tin worden daarbij naast wat lood geoxydeerd en stijgen als soortelijk lichter dan het lood naar de oppervlakte, waar ze worden afgeschept. De antimoonrijke slakken worden onder toevoeging van een reductiemiddel in kleine hoogovens gesmolten en zoo het direkt verkoopbare hardlood gemaakt, dat 15–20 pCt. antimoon bevat. Het ontzilveren van het werklood geschiedt door opsmelten met zink, naar den uitvinder PARKES, „parkeseeren” genaamd. Dit procédé berust op de geringe oplosbaarheid van een zink-zilver-lood-legeering in gesmolten lood. Bij de toepassing worden 1–2 pCt. zink onder omroeren in drie porties in het gesmolten lood gemengd. Het schuim, dat zich na de eerste portie afscheidt, bevat het goud en wordt afzonderlijk verwerkt. Al het zilver scheidt zich dan als zinkschuim af bij de tweede en derde portie. Men moet daarbij een overmaat van zink nemen, omdat het zink oplosbaar is in lood, en het schuim bij de laagst mogelijke temperatuur afscheppen.

Ook koper, nikkel en kobalt gaan in het zinkschuim over; arseen, antimoon en bismuth niet.

Het zinkschuim, dat veel lood bevat, wordt opgesmolten en door afscheppen in „rijkschuim” en lood gescheiden. Het rijkschuim wordt daarop met houtskool vermengd en het zink in moffels, die om de

hooge temperatuur met grafiet bekleed zijn, door destillatie verwijderd. Het goud en zilver, dat teruggebleven is, wordt dan, onder verhitting in een luchtstroom, van de niet-edel-metalen bevrijd door afdrijving, Zink, ijzer, nikkel, kobalt en tin oxydeeren zich daarbij het eerst, dan antimoon en arseen, daarna lood.

Het afdrijven geschiedt in Duitsche of in Engelsche ovens, naar gelang van de zuiverheid van het produkt. Beide ovens zijn vlamovens, de Duitsche met een vaste haard voor periodiek bedrijf, de Engelsche met een uitneembaren haard voor kontinu bedrijf. De haarden worden uit een mergel gemaakt, die uit kalksteen en aluin-aarde bestaat, en bestand is tegen loodoxyde. Zij moeten na elke operatie, die 8 dagen duurt, vernieuwd worden.

De temperatuur wordt bij het afdrijven boven het smeltpunt van het loodoxyde (906°) gehouden, zoodat dit als loodglit gesmolten afvloeit. Bij het aanzetten van de lucht vormt zich aan de oppervlakte van de gesmolten metaalmassa eerst het „afstrijksel”, dat hoofdzakelijk bestaat uit antimoon- en arseenzuurlood en op hardlood verwekt wordt. Zoodra het laatste laagje gesmolten loodglit vaneenscheurt en de glanzende oppervlakte van het zilver te zien komt, wat men „blikken” noemt, is het afdrijven afgelopen.

Het ruwe zilver wordt in andere fabrieken tot fijnzilver geraffineerd.

Het ontzilverde lood wordt ten slotte nog met stoom gezuiverd en geeft dan als eindresultaat een produkt van ongeveer 99.99 pCt.

---

## Nederlandsche Chemische Vereeniging.

### *Aangenomen als Leden:*

Dr. HUNGER, Directeur van het Algemeen Proefstation te Salatiga.  
C. J. SNIJDERS JR., Cand. Scheik.-Ingenieur, Voorstraat 67, Delft.

### *Candidaat-Lid:*

Dr. H. B. HOLSBOER, Leeraar Handelsschool, Bergweg 324, Rotterdam,  
voorgesteld door: Prof. Dr. J. BOESEKEN en Prof. W. REINDERS, te Delft.

### *Adresveranderingen:*

Dr. H. J. VAN 'T HOFF, Directeur van het bact. hyg. scheik. laboratorium  
te Rotterdam, Westerstraat 12.  
E. J. VAN ITALLIE, Amsterdam, Frans van Mierisstraat 113.

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,  
Amsterdam, Da Costakade 104.

---

### Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Tot leeraar in de scheikunde aan de inrichtingen voor hooger- en middelbaar onderwijs te Deventer is benoemd Dr. W. MIDDELVELD VIERSSEN, te Utrecht.

Voor het studiejaar 1908/09 is benoemd tot assistent van den hoogleeraar Dr. A. SMITS, aan de anorganisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium aan de Universiteit van Amsterdam, de Heer J. P. WUIJTE, te Amsterdam.

Tot assistente van den hoogleeraar Dr. A. SMITS van de anorganische chemische afdeling van het scheikundig laboratorium aan de Universiteit van Amsterdam is voor het studiejaar 1908/09 benoemd Mej. Dr. A. PRINS, te Hilversum.

Te rekenen van 1 Augustus 1908, is op zijn verzoek eervol ontslag verleend aan Dr. W. H. BLOEMENDAL, als assistent voor de pharmacie aan de Rijksuniversiteit te Leiden.

Met 1 Aug. is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer J. VAN DEN BOS, als assistent aan het pharmaceutisch laboratorium aan de Rijksuniversiteit te Utrecht, en voor het tijdvak van 1 Sept. tot en met 31 Dec. als zoodanig benoemd den Heer A. L. BOSCH, te Zwolle.

Dr. J. HUISINGA heeft voor zijne benoeming tot leeraar in de scheikunde aan de H.B.S. met 5 j. c. te Deventer bedankt.

Assistent Rijkslandbouwproefstations. Bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations is te vervullen de betrekking van assistent, aanvankelijk te Groningen, op een aanvangsjaarwedde van f1000.

Aanmeldingen vóór 1 Sept. a.s., bij gezegeld tot voornoemden directeur-generaal gericht adres, onder overlegging van sollicitatiestukken en opgave van leeftijd, bij den directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Groningen, die tevens nadere inlichtingen verstrekt.

Aan de Gem. H.B.S. met 5-jarigen cursus te Zalt-Bommel wordt gevraagd, met ingang van 1 October 1908, een leeraar in de scheikunde en Natuurlijke Historie.

Aantal lesuren 16.

De jaarwedde wordt geregeld naar het aantal lesuren en dienstjaren (het aantal dienstjaren, elders doorgebracht, telt voor de helft mede) en bedraagt, voor 16 lesuren, bij eerste aanstelling f1800. Na 5 dienstjaren kan de jaarwedde worden verhoogd tot f1980, na 10 dienstjaren tot f2160.

Geheel of gedeeltelijk bevoegden worden uitgenoodigd zich vóór of op 15 Augustus a.s. bij op zegel geschreven request te wenden tot den Burgemeester, die Donderdag 13 Augustus, van 's namiddags 1½ tot 3½ uur, ten Stadhuiuze te spreken zal zijn.

Aan een artikel van Prof. LORENTZ in de „Nieuwe Rotterd. Courant” van 4 Augustus over de *vloeibaarmaking van het helium* door Prof. KAMERLINGH ONNES ontleenen wij het volgende:

In de eerste beschrijving die in 1894 van het kryogeen laboratorium gegeven werd, kon worden meegedeeld, hoe twee kringlopen, de eerste met chloormethyl, de tweede met aethyleen, waren ingericht, en hoe met behulp daarvan, in Juni 1892, 20 cM<sup>3</sup> vloeibare zuurstof was verkregen. Terwijl in in de volgende jaren de hoeveelheid beschikbare vloeibare zuurstof en vloeibare lucht aanmerkelijk toenam, zoodat ook velen buiten het laboratorium daarvan gebruik konden maken, werd nu de aanval op de waterstof gericht,

en wel stelselmatig als altijd; er was nooit sprake van, het doel bij verassing te bereiken. Merkwaardig is het te zien hoe bij het maken van het plan van VAN DER WAALS' wet der overeenstemmende toestanden partij werd getrokken. Volgens deze komen twee stoffen, genomen bij temperaturen die evenredig zijn met de kritische temperaturen, en tevens onder drukkingen evenredig met de kritische, in die mate met elkaar overeen, dat aan elke proef, die men met de eene neemt, een overeenkomstige proef met de andere beantwoordt. Daar nu waterstof, zoover afgekoeld als het met zuurstof, die onder lagen druk verdampt, kan gedaan worden, n.l. bij  $-205^{\circ}$ , overeenkomt met zuurstof van de gewone kamertemperatuur, en daar het mogelijk is, deze laatste door toepassing van het JOULE-KELVIN-effect vloeibaar te maken, moet dat ook met de vooraf tot den genoemden warmtegraad afgekoelde waterstof gelukken. Het hoofdbestanddeel van den te ontwerpen toestel, waarvan eerst een model, waarin men met zuurstof of stikstof werkte, kon gemaakt worden, zou dus een in een vacuümglas geplaatste regenerator-spiraal zijn. De toestel kon eerst in het voorjaar van 1906 in werking worden gesteld, nadat inmiddels in 1898 DEWAR de waterstof als vloeistof had verkregen, maar de uitkomsten beantwoordden ten volle aan de hooge eischen, die ONNES zich gesteld had, en die een zoo lange voorbereiding noodig hadden gemaakt; er kon 3 à 4 liter vloeibare waterstof per uur worden verkregen. Bovendien was de waterstof zoo zuiver, dat zij, in een open vat verdampende, een temperatuur had, die tot op  $0^{\circ},01$  constant bleef, wat niet het geval had kunnen zijn als er een merkbare hoeveelheid van een minder vluchtige stof aanwezig was geweest; immers dan zou in den loop der verdamping de samenstelling der vloeistof en dus haar kookpunt hebben moeten veranderen.

Aan den zuurstofdienst van het laboratorium kon nu een waterstoffdienst van bijna gelijken omvang worden toegevoegd.

Het eenige gas, dat overbleef, was het helium, het element, dat in 1895 door RAMSAY uit sommige mineralen was afgescheiden, en waarvan de onderzoekers, die het op zijn vloeibaarmaking toelieden, DEWAR en OLSZEWSKI, al spoedig bemerkten, dat het het meest gasachtige aller gassen is, met zeer zwakke moleculaire aantrekking en dienovereenkomstige lage kritische temperatuur. Nadat in het Leidsche laboratorium een groote hoeveelheid was bereid, menig voorbereidend onderzoek had plaats gehad, en uit de voor verschillende temperaturen, o.a. voor  $21^{\circ}$  en voor  $14^{\circ}$ , bepaalde isothermen een schatting van de kritische temperatuur was afgeleid, kon met hoop op goed gevolg een poging gedaan worden. Daarbij werd begonnen met het gas op 100 atmosferen samengedrukt bij de temperatuur van onder lagen druk verdampende waterstof, een temperatuur die tot  $14^{\circ}$ , het smeltpunt dezer stof, kan dalen, en wanneer men, door iets minder ver te pompen, het bevroezen voorkomt, ongeveer  $15^{\circ}$  kan zijn. Een in Februarij. genomen proef had wegens een geringe verontreiniging van het helium niet de beteekenis, die men er eerst aan meende te mogen hechten; maar thans had op 10 Juli de herhaling met een grootere hoeveelheid, die men uiteen regeneratorspiraal liet uitstroomen, een uitkomst, die boven allen twijfel verheven is. Nadat de beschikbare hoeveelheid van 200 liters helium, telkens weer na de uitstrooming op 100 atmosferen gecompriëerd, langen tijd den kringloop door den toestel volbracht had, was eindelijk de regenerator-spiraal voldoende afgekoeld, en ontstond ongeveer  $60 \text{ cm}^3$  van een vloeistof, die zich van vloeibare waterstof alreeds daardoor onderscheidde, dat zij niet tegen den wand van het glas opstond. Dank zij de voldoende beschutting tegen warmtetoevoer van buiten, hierin bestaande, dat het vacuümglas, waarin zich de vloeistof verzamelde, omgeven was door een vacuümglas met vloeibare waterstof, en dit weer door een dergelijk glas met vloeibare lucht, kon men de vloeistof langen tijd, een paar uur lang, houden. De temperatuur, die zij eerst onder dampkringsdruk had, het kookpunt onder dien druk, wordt door ONNES voorloopig op  $4^{\circ},5$  gesteld; later, toen de druk tot ongeveer 1 cM. kwik verlaagd werd, zal zij iets beneden  $4^{\circ}$  geweest zijn. Deze temperatuur, waarbij de stof nog niet vast werd, is de laagste die ooit is voortgebracht; de stap trouwens van  $14^{\circ}$  tot  $4^{\circ}$  is vergelijkbaar met dien van het vriespunt van water tot  $-195^{\circ}$ .