

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 6.

10 Februari 1917.

14^e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling over boekaankondigingen. — W. MEYER CLUWEN, scheik. ing., De bereiding van vloeibaren ammoniak voor ijsmachines in de gasfabriek te Arnhem. — C. F. VAN DUIN, chem. doct., Over wolfram- en siliciumbepaling in wolframstaal. — Boekaankondigingen. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Aangenomen als Leden:

J. J. VALKENBURG, scheik. ing., Wasstraat 33, Leiden.
A. W. VERVLOET, chem. ing., Westersingel 87, Rotterdam, directeur van de N. V. Vervloet en Co's. Chem. Fabriek, Willemskade 1, Schiedam.
Dr. K. A. OCKINGA, Molenstraat 36, Enschede.
Dr. E. W. REMMERT, dir. der N.V. Verfstoffenfabriek „Holland”, Apeldoorn.
Mevr. A. C. ALBLAS-SORBER, apoth., Fred. Hendrikstr., Utrecht.

Adresverandering:

Ir. J. H. VAN ROSSEM, Oliefabriek, Jaagpad, Delft.

Dr. H. C. BIJL deelt mede, dat de afzenders van de postwissels „5 Jan. 1917, Groningen No. 2581” en „4 Jan. 1917, Wageningen No. 0205” zich bij hem bekend hebben gemaakt.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Boekaankondigingen.

Niettegenstaande de zorg, die aan de rubriek „Boekaankondigingen” wordt besteed, is zij niet volledig. Menigeen zal dan ook een boek op chemisch of verwant gebied hebben aangeschaft, dat niet in genoemde rubriek is besproken. Nu kan het bekend zijn met den titel van of een oordeel over zoo'n werk ook voor anderen van veel belang zijn. Bezitters van in de laatste twee of drie jaren verschenen doch niet aangekondigde boeken wordt daarom dringend verzocht een beknopte aankondiging te willen inzenden. In de inhoudsopgaven der jongste jaargangen vindt men lijsten van de besproken boeken. Ondergeteekende is bovendien bereid op te geven, of een boek al of niet besproken is.

W. P. JORISSEN.

DE BEREIDING VAN VLOEIBAREN AMMONIAK VOOR IJSMACHINES IN DE GASFABRIEK TE ARNHEM

DOOR

W. MEYER CLUWEN.

Aan het verzoek der Redactie, om een kort overzicht te geven van de bereiding van vloeibaren ammoniak, voldoe ik hiermede gaarne.

Als zoovele andere in den laatsten tijd snel opgekomen industriën, is de bereiding van vloeibaren ammoniak een industrie, die door oorlogsnood hier te lande in 't leven is geroepen.

Begin 1915 was hier te lande geen vloeibare ammoniak meer te krijgen. Het buitenland — de eenige leverancier (Duitschland, Engeland, en vooral België (Solvay)) exporteerde niet meer; zoowel het artikel zelf als de emballage (de stalen cylinders) werden indirect en direct voor oorlogsdoeleinden gebruikt. Bij de belangrijke rol, die de koeltechniek in de volkshuishouding begint te spelen, beteekende dit een niet gering ongerief. Abattoirs, koelpakhuizen, bierbrouwerijen, zuivel-, margarine- en plantenboterfabrieken, ijsfabrieken, chocolade- en suikerwerkfabrieken, de kaarsen- en olieindustrie, onze mailboten, de marine, het grootvischerijbedrijf waren er om verlegen.

Aan den invoer van Noorsch ijs viel bij de tegenwoordige vrachtprijzen niet te denken.

Ook zwaveldioxyde, dat voor gelijk doel als de ammoniak gebruikt wordt (maar er niet mee verwisselbaar is in dezelfde installatie), werd zeer moeilijk verkrijgbaar, het is evenwel van geringere beteekenis in de koeltechniek dan de ammoniak. Alleen de betrekkelijk weinige ijsmachines, die met kooldioxyde werken, ondervonden geen bezwaar. Sedert wordt ook zwaveldioxyde zoowel hier te lande door de Maatschappij voor Zwavelzuurbereiding (v/h. KETJEN) als in Indië — naar ik meen door de K. N. P. M. — vervaardigd.

Nu is de behoefte aan het artikel niet zoo groot als men uit de genoemde opsomming van industriën oppervlakkig zou afleiden; immers ammoniak dient slechts als circuleerend medium en het jaarlijksch verbruik beperkt zich slechts tot aanvulling van de verliezen voor lekkage en vulling van nieuwe installaties.

Berekend naar de cijfers der statistiek van het aantal ammoniak-ijsmachines hier te lande in verband met hun calorisch vermogen en

gebruik makend van de gemiddelde cijfers van het jaarlijks te replaceeren verlies, vermeld in GÖRTSCHE'S „Kalender für Kältetechnik”; kwam ik door een ruwe schatting voor het jaar 1908 tot pl.m. 18000 K.G. ammoniak.

Verschillende gegevens, o.a. de statistiek in Dr. SLIJPER'S „De Compressiekoelmachines” (2e druk), wijzen er op, dat sindsdien tot 1915 de capaciteit der gezamenlijke koelmachines ten minste met 40 à 50 % was toegenomen, zoodat 27000 K.G. ammoniak het jaarverbruik zou worden.

Deze benadering bleek vrij juist te zijn; in werkelijkheid leverden wij 't eerste jaar circa 40000 K.G. af, waarbij in aanmerking moet genomen worden, dat toen een belangrijke achterstand ingehaald moest worden.

De Gasfabriek te Arnhem was als van zelf aangewezen voor deze industrie. In afwijking van alle Nederlandsche gasfabrieken (behalve de Haarlemsche) werd te Arnhem geen ammoniumsulfaat bereid maar uitsluitend salmiakgeest, ammonia liquida.

„Werd”, want de buitensporig hooge prijzen van ammoniumsulfaat en de nationale kunstmestnood dwongen ons sedert, om naast salmiakgeest en vloeibaren ammoniak in een noodinstallatie sulfaat te gaan bereiden.

De bereiding van salmiakgeest onderstel ik als bekend ¹⁾. Met de bereiding van sulfaat komt zij hierin overeen, dat de gebonden ammoniak door kalk en stoom, de halfgebonden en vrije ammoniak door stoom wordt afgedreven. Van de sulfaatbereiding onderscheidt zij zich, doordien zooveel meer kalk wordt toegevoegd of later voor wassching wordt gebruikt, dat alle CO_2 , H_2S , HCN enz. (de beruchte „afgassen” der sulfaatbereiding ¹⁾) vastgelegd worden en uit de destillatiekolonne (eventueel uit de wasschers) vrij zuiver ammoniakgas treedt, verzadigd met waterdamp, overeenkomstig uitlaatemperatuur van het koelwater der kolonne en nog verontreinigd door sporen naphthalinedamp (uit het teer door het gaswater in kleine maar zeer storende hoeveelheid opgelost), wat pyridine, sporen CO_2 en H_2S . Door het leiden over cokes (houtskool), wassching door loog en anthraceenolie (paraffineolie), en ten slotte door leiden over uitgegloeide beenderkool, om pyridine tegen te houden, wordt een technisch-zuiver gas

¹⁾ Een zeer uitvoerige teekening van de geheele installatie voor salmiakgeest en vloeibaren ammoniak zal zich bevinden in de a.s. „Mededeelingen der Ned. Ver. v. Koeltechniek”. Deze teekening was door formaat voor geheele reproductie hier ongeschikt.

verkregen dat in gedestilleerd water geleid wordt, tot salmiakgeest van 16–30° Bé, die op 't oogenblik een zeer begeerd artikel voor de textielnijverheid is.

Dezelfde met waterdamp verzadigde ammoniak, die bovendien nog sporen permanente gassen (lucht en opgeloste gasvormige bestanddeelen uit het gas in het gaswater) bevat, wordt nu door compressie en afkoeling tot vloeibaren ammoniak verdicht. Hierbij is de voorzorg genomen om de capaciteit van den compressor kleiner te nemen dan de ammoniakproductie der destillatiecolonne.

: Op deze wijze was 't mogelijk den gebruikelijken (drogen) ammoniakgashouder voor het opnemen (of afgeven) der productieschommelingen te vermijden. Het teveel, dat de volbelaste compressor niet vermocht te verwerken, werd naar den ontvanger voor salmiakgeest (eventueel den zwavelzuursaturator) geleid.

De druk in de zuigleiding naar den compressor bedraagt circa 12 à 20 cM. kwik boven atmosfeerdruk. 't Is wenschelijk, dat er geen onderdruk in die leiding optreedt – omdat dan als zeer storend gas lucht door eventuele lekken zou kunnen binnendringen, en bovendien salmiakgeest in de zuigleiding zou kunnen komen. De compressor vereischt dus nauwlettende bediening. Een kwikmanometer is voor de controle aanwezig.

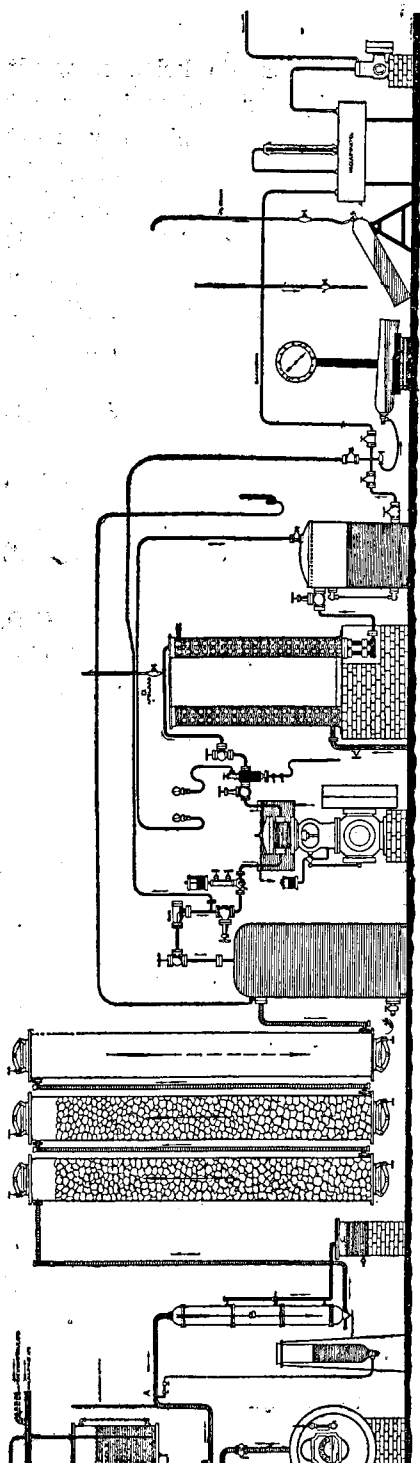
De moeilijkheid is nu, het ammoniakgas zooveel mogelijk watervrij te maken. Dit is van 't grootste belang voor de bedrijfsveiligheid der ijsmachines en die eisch wordt steeds meer verscherpt. In 1898 bevatte de „handelsübliche” gecompriëerde ammoniak nog 0.9 à 1 %¹⁾, terwijl nu 0.4 à 0.5 % als maximum gesteld mag worden. Restanten van vloeibaren ammoniak in eenige (niet alle) geretourneerde flesschen van buitenlandsche herkomst bevatten circa 0.2 % water.

Als droogmiddel blijven alleen ongebluschte kalk en caustieke soda over. Chloorcalcium is, zooals bekend, onbruikbaar door binding van NH_3 . Caustieke soda is zeer moeilijk te krijgen, zoodat alleen CaO kon gebruikt worden.

: Tenzij door drogen onder verhoogden druk (men zou tot pl.m. 3 atm. kunnen gaan), is gebleken, dat CaO onvoldoende droogt; de ontdekking was, dat de vloeibare ammoniak nog 0.9 % à 1 % verdampingsresidu bevatte.

We hebben nu getracht door sterke afkoeling 't grootste deel van het water terug te houden.

1) Wochenschr. für Brauerei (Berlin) 15, 93.



Vacuumpomp.

Vacuumketel met manometer.

Afblazen gevulde flesschen
naar zuigkant.

Weegschaal.

Vacuumkraan.

Aflaatkraan Tapkraan.

Kwikmanometer o/d. zuigkant.

Verzamelketel.

Slangkoeler.

Oliescheider.

Compressor.

Drukcompensator.

Caustieke soda.

Ongebluschte kalk.

Syphon.

„Stoomdrogers”, thermometer, enz.
Cylinder met vloeibaren ammoniak.

Ammoniakgasmeter.

Aan den stroom vochtig ammoniakgas, na de kolonne, wordt regelmatig vloeibare ammoniak toegevoegd; door verdamping wordt een temperatuur van -15° bereikt; er ontstaat een fijne nevel; het gas passeert drie groote stoomdrogers. Het gevormde water (sterke salmiakgeest) loopt af in een syphon. Het toevoegen van vloeibaren ammoniak (pl.m. 7 % der productie, die natuurlijk niet verloren is maar wederom gecomprimeerd wordt) geschiedt uit een cylinder en niet rechtstreeks uit den grooten verzamelketel, om een contrôle op de verbruikte hoeveelheid te hebben. In de buis is een thermometer bevestigd, om de temperatuursdaling te contrôleeren.

Het watergehalte wordt dagelijks gecontrôleerd met een toestelletje van LANGE, dat men in ieder handboek beschreven vindt.

Het meest afdoende maar nog al kostbare middel, om practisch watervrije (0.05 %) ammoniak te krijgen, zou zijn het laten verdampen en weder comprimeeren van het eerste product. Water (salmiakgeest) blijft dan achter.

Vervolgens passeert het gas twee groote kokers gevuld met CaO , met inlaat-opening boven en uitlaat beneden. Het is de bedoeling mettertijd het gas daarna over NaOH te leiden. Het komt vervolgens in een grooten ketel, die dienst doet als drukcompensator en daarna in den compressor.

Deze compressor, staand model, snellooper (230 slagen p. m.), onderscheidt zich weinig van den compressor van een gewone ijsmachine.¹⁾ Hij bevat geen koperen onderdeelen natuurlijk. Het eenige verschil is, dat de eigenlijke compressie-cylinder in een bak met stroomend koelwater staat, hetgeen met den ijsmachinecompressor niet 't geval is. De temperatuur van het gecomprimeerde NH_3 zou n.l. zeer veel hoger worden, dan dit bij ijsmachines het geval is. Daar immers wordt de ammoniak „nat” aangezogen, d. w. z. het reguleerventiel zoo gesteld, dat het ammoniakgas koud en beladen met een nevel vloeibaren ammoniak den verdamper verlaat en dus den compressor koud houdt, hetgeen hier, waar nieuw ammoniakgas „droog” en van luchttemperatuur wordt aangezogen, niet het geval is.

Smeling geschiedt natuurlijk met minerale olie. Vóór den compressor is een stofzeef aangebracht, er achter een olieafscheider. Het toch nog vrij warme NH_3 -gas (onder 7–10 atm.) wordt nu in een grooten slangkoeler gecondenseerd en verzameld in een ketel van pl.m. 300 L. inhoud, waaruit het afgetapt wordt.

¹⁾ Fabriikaat A. FREUNDLICH, Düsseldorf. Er zijn thans 2 compressoren; één staat in reserve.

Aan de drukzijde van den compressor boven de koelslang is een afblaaskraan aangebracht. De druk achter den compressor loopt n.l. onder het bedrijf en vooral in den aanvang voortdurend op en stijgt belangrijk boven de dampspanning, die overeenkomt met de temperatuur van den vloeibaren ammoniak, door het zich accumuleeren in den ontvanger van permanente (juister: moeilijk verdichtbare gassen), die den ammoniak vergezellen, o.a. lucht, telkens bij het in bedrijf zetten der kolonne. Deze gassen worden naar behoefte afgelaten en door water geleid om het meegenomen ammoniakgas terug te winnen.

De verzamelketel is voorzien van veiligheidsspeilglazen, die op hetzelfde beginsel berusten als de peilglazen der locomotieven; bij breuk sluiten ze zich af.

Uit dezen ketel wordt nu in de cylinders afgetapt, nadat ze eerst luchtledig (tot pl.m. 6 cm. kwikdruk) gehaald zijn met een pompje, dat op den zelfden gasmotor, die den compressor drijft, loopt.

Van de chemische en physische eigenschappen van ammoniak en vloeibaren ammoniak behoef ik hier niets mede te deelen. Men kan ze in elk scheikundig handboek behandeld vinden en meer speciaal in LUNGE's „Ammoniak” en J. BRONN's „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel”. Maar in verband met de bovengenoemde moeilijkheden met de cylinders wil ik toch één eigenschap — onhebbelijkheid had ik bijna gezegd — van vloeibaren ammoniak afzonderlijk vermelden: zijn zeer grooten uitzettingscoëfficiënt. De dampspanningen zelf van vloeibaren ammoniak zijn bij de hoogste in de praktijk voorkomende temperaturen niet zoo heel hoog.

Bij 0° C.	4.19 atmosferen.
5° „	5.0 „
10° „	6.02 „
15° „	7.12 „
23° „	8.4 „
50° „	20 „
68° „	33 „

Maar wel loopt de druk in een geheel of bijna geheel met vloeibaren ammoniak gevulden cylinder bij verwarming sterk op.

Voorbeeld van drukstijging in een geheel gevulden cylinder:

65.7° C.	31 atmosferen.
66.2° „	39 „
66.7° „	46 „
67.2° „	52.5 „
67.7° „	58.5 „

Voor 2^o temperatuursverhooging dus niet minder dan 27.5 atm. drukverhooging.

Indien een cylinder vloeibare NH_3 springt, zal dit in het algemeen zijn oorzaak vinden in het te ver gevuld zijn.

Het gevaar van te ver vullen der cylinders is niet denkbeeldig. Wanneer scherp vacuum gehaald wordt, in een reeds vroeger met ammoniak gevulde flesch, en op den verzamelketel bij warm weer een grootere druk staat, is overvulling zeer wel mogelijk en zoo'n cylinder gaat bij belangrijke temperatuursverhooging er onvermijdelijk aan.

Het vullen eischt dus zeer veel oplettendheid. Voeg daar nog bij, dat verwisseling van cylinders ernstig gevaar kan opleveren. Nog onlangs vermeldde de „Zeitschrift für komprimierte und flüssige Gase“ (Febr. 1916) een zeer zware ontploffing, veroorzaakt doordien een flesch met zuurstof gekoppeld werd aan een ammoniakinstallatie.

De voorschriften der Deutsche Staatsspoorwegen luiden: 30 atm. proefdruk (vóór 1905 nog 100 atm. proefdruk, ook m. i. overbodig hoog); iedere 3 jaar beproeven; voor 1 K.G. NH_3 1.86 L. inhoud, alsdan blijft voldoende ruimte voor de zooeven genoemde uitzetting; duidelijke vermelding van tarra, netto- en brutogewicht (inclusief kap), literinhoud en K.G.-inhoud; datum van laatste beproeving en nummer.

Van de Engelsche voorschriften vond ik slechts: 47 atm. en bewaring ver van woonhuizen. De voornaamste bepaling: 1.86 L. per K.G. NH_3 zou dan ontbreken.

De Nederlandsche Spoorwegmaatschappijen hebben de voorschriften der Deutsche Maatschappijen overgenomen. Alleen den verouderden proefdruk van 100 atm. vond ik in het laatste reglement, dat ik in handen kreeg, nog gehandhaafd.

Door het algeheele gebrek aan de naadlooze Mannesmann-cylinders zijn gelaschte cylinders in gebruik gesteld, die wel voldoen. (Fabrikant: firma Korpershoek te Rotterdam). Verder werden oude vloeigascylinders („gaz portatif”), ex-waterstof- en -zuurstofcylinders en ex-koolzuurcylinders in gebruik gesteld.

Dat ging niet zoo gemakkelijk, als ik het hier neer schrijf. De „vloeigascylinders” bevatten zeer groote hoeveelheden olie en korsten, die wij met veel moeite met stoom, loog en grof zand verwijderden. Van alle moest het volumen nagemeten worden, om het toe te laten gewicht NH_3 vast te stellen. Zij hebben evenals de zuurstof- en waterstofcylinders, een veel te groot tarra — ze zijn voor 250 atm. druk gemaakt — n.l. 40 K.G. tarra bij 15 K.G. netto-inhoud, terwijl de gelaschte

cylinders 34 K.G. tarra bij 21 K.G. netto-inhoud hebben. Bij verzending naar Indië is zulks wel van eenige beteekenis. Ook de ventielen leverden soms moeilijkheden op (te kleine doorlaat of koper) en moesten vaak vervangen worden. De koolzuurcylinders vermelden natuurlijk een veel te grooten netto-inhoud voor ammoniak, hetgeen zeer misleidend voor den machinist was, terwijl bij sommige achter dat getal zelfs niet de aanduiding CO_2 vermeld was. Verder bleken de cylinders, die wij de eerste maal ter vulling ontvingen, vaak zeer groote hoeveelheden smeerolie, water, roest en teerachtige bestanddeelen te bevatten, die een voortdurende bron van last waren. Het roest verstopte telkens de ventielen bij het aflaten.

Arnhem, Februari 1917.

OVER WOLFRAM- EN SILICIUMBEPALING IN WOLFRAMSTAAL

DOOR

C. F. VAN DUIN.

In vele leerboeken over analytische chemie, hetzij van meer algemeen, hetzij van meer specialen aard, vindt men onder de methoden ter bepaling van het wolframgehalte van wolframstaal opgegeven, dat dit bestanddeel bepaald kan worden volgens ZIEGLER, wiens werkwijze in principe hierop neerkomt, dat men het staal oxydeerend oplost, de verkregen oplossing benevens het neerslag met zwavelzuur uitdampt en daarna verhit, tot witte nevels ontwijken¹⁾. Men lost de ijzerzouten enz. door toevoeging van warm water op, filtreert het neerslag van WO_3 en SiO_2 af en scheidt beide op de een of andere wijze. Alleen CLASSEN²⁾ geeft op, dat men, volgens eene particuliere mededeeling van CORLEIS aan hem, aldus steeds te lage resultaten krijgt, terwijl MENNICKE³⁾ de methode alleen aanbeveelt voor staalsoorten met minder dan 10 % wolfram. Volgens CLASSEN³⁾ kan men het WO_3 quantitatief afscheiden door

1) ZIEGLER, Dingl. polyt. Journ. 274, 510; LUNGE-BERL, Chemisch-techn. Untersuchungsmethoden, 1910, II, 502; JÜPTNER VON JONSTORFF, Fortschritte im Eisenhütten-Laboratorium, 1896, II, 301; MENNICKE, Die quant. Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadins und Wolframs, 1913, 178.

2) CLASSEN, Handb. der quantitativen chemischen Analyse, 1912, 401.

3) CLASSEN, l. c., 400.

de oplossing eenige malen met zoutzuur droog te dampen en het residu eenige uren op het waterbad te drogen; men krijgt dan weer het WO_3 en het SiO_2 samen afgescheiden.

Daar behalve de particuliere mededeeling van CORLEIS aan CLASSEN in de literatuur verdere gegevens over de methode van ZIEGLER niet voorkomen, heb ik deze vergeleken met de door CLASSEN opgegevene, hetgeen tot een volledige bevestiging der opgave van CORLEIS leidde. Daartoe werd het wolframstaal volgens ZINBERG ¹⁾ opgelost in zoutzuur (1 : 4), door toevoeging van een weinig salpeterzuur het afgescheiden wolfram geoxydeerd tot WO_3 , sterk zwavelzuur (per gram staal 12 cc.) toegevoegd en na uitdampen op het waterbad verhit tot witte nevels ontweken. Na bekoeling werden de afgescheiden ijzerzouten enz. met warm zoutzuur (1 : 4) in oplossing gebracht ²⁾, het afgescheiden WO_3 en SiO_2 afgefiltreerd, met warm zoutzuur (1 : 4) uitgewasschen ³⁾, gegloeid en gewogen. Het SiO_2 werd ten slotte verwijderd door afrooken met fluoorwaterstofzuur en wat zwavelzuur ⁴⁾.

Aan den anderen kant werd de volgens ZINBERG verkregen oplossing uitgedampt en gedurende vijf à zes uur op het waterbad gedroogd; vervolgens werd warm zoutzuur (1 : 4) toegevoegd en gefiltreerd; het filtraat werd daarna nog tweemaal op dezelfde wijze behandeld; meer malen was niet noodig, daar contrôlebepalingen hadden uitgemaakt, dat een vierde maal nòch kiezelzuur, nòch wolframzuur meer werd afgescheiden ⁵⁾. De resultaten vindt men in tabel I.

Opgemerkt moge nog worden, dat het door afrooken met zwavelzuur verkregene WO_3 uitermate moeilijk filtreerbaar is, in tegenstelling met het door uitdampen met zoutzuur verkregene.

¹⁾ ZINBERG, Stahl und Eisen **28**, 1819 (1908); MENNICKE, l. c., 189.

²⁾ De afgescheiden zouten kan men niet met warm water alleen in oplossing brengen; men moet daartoe zoutzuur of salpeterzuur toevoegen en geruimen tijd, soms een paar uur, op het waterbad daarmee digereeren.

³⁾ Voor het uitwasschen neme men niet te verdund, warm zoutzuur; met 1% zoutzuur loopt men de kans, dat het WO_3 gedeeltelijk colloïdaal in oplossing gaat; vgl. JÜPTNER von JONSTORFF l. c.

⁴⁾ Volgens WELLS en METZGER (Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 356 (1901) en Mc. KENNA (Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 828) geeft deze methode goede resultaten; HERTING (Ibid. **14**, 165 (1901)) beweert echter, dat zich bij het gloeien van kiezelzuurhoudend WO_3 een silicowolframzuur vormt, dat met HF vluchtig is, hetgeen door Mc. KENNA e. a. wordt bestreden.

MENNICKE vindt de methode: smelten met KHSO_4 en de smelt digereeren met ammoniumcarbonaatoplossing, waarbij het SiO_2 achterblijft, beter; moet in het neerslag echter nog een bestanddeel bepaald worden, dan verwijderd ook hij het kiezelzuur met HF (l. c. 132).

⁵⁾ BAUER en DEISS toonen in hun werk: Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 1912, 240, aan, dat men WO_3 in tegenwoordigheid van ijzerchloride quantitatief door uitdampen met zoutzuur kan afscheiden.

Tabel I.

Staalsoort	% W bij afrooken met zwavelzuur		% W bij 3 maal uitdampen met zoutzuur	
I	4.58	4.33	5.02	5.11
II bevatte ook chroom	15.58	15.65	16.31	16.35
III	1.62	1.54	2.84	2.74
IV bevatte ook chroom en cobalt	15.19	15.31	15.98	16.07
V bevatte ook chroom en cobalt	17.27	17.35	17.69 17.66	17.72 17.69

Tevens heb ik de methode van ZINBERG¹⁾ aan een tweetal chroom-wolframstalen nader gecontrôleerd, ZINBERG lost 1 gram staal op in 60 cc. zoutzuur (1:4), oxydeert met 2—3 cc. salpeterzuur (s.g. 1.4), verdunt met water, laat het WO_3 zich afzetten, filtreert en wast met zoutzuur uit. In het filtraat bepaalt hij door tweemaal uitdampen met zoutzuur het kiezelzuur, dat met water wordt uitgewassen, en vervolgens in het filtraat daarvan het chroom. MENNICKE²⁾ geeft echter op, dat aldus steeds het wolframgehalte te laag wordt gevonden en het chroomgehalte te hoog, terwijl het kiezelzuur met WO_3 verontreinigd is. Dat echter bij deze methode het chroomgehalte te hoog uitvalt door aanwezigheid van wolframzuur in het kiezelzuurfiltraat, moet ongetwijfeld aan het uitwassen met water worden toegeschreven, waardoor wederom WO_3 colloïdaal in oplossing gaat. Wascht men echter met warm zoutzuur (1:4) uit, dan is dit niet het geval; van een ook maar enigszins betrouwbare kiezelzuurbepaling is dan echter geen sprake meer³⁾, daar de resultaten veel te hoog uitvallen. Werkt men na het oplossen volgens de door CLASSEN gegeven methode⁴⁾, dan krijgt men al het WO_3 en SiO_2 afgescheiden, zoodat de chroombepaling dan goed uitvalt. Men zou nu ook het kiezelzuur kunnen bepalen door het wolframzuurfiltraat

1) ZINBERG, l. c.

2) l. c., 189.

3) MENNICKE geeft van de siliciumbepaling op, dat deze alleen voor „sehr genaue Analysen“ niet bruikbaar is l. c. 189.

4) Zie pag. 1.

met zwavelzuur uit te dampen, af te rooken, enz.; bij de door mij onderzochte chroomwolframstalen werden daarbij echter nooit behoorlijke resultaten verkregen; waarschijnlijk ligt dit aan de omstandigheid, dat na het afrooken met zwavelzuur soms een urenlang digereeren op het waterbad met 8 % zoutzuur noodig was om de ijzerzouten, chroomzouten enz. weer in oplossing te brengen, waardoor weer eenig kiezelzuur is opgelost. Het aldus verkregen kiezelzuur was in overeenstemming met het resultaat, vermeld in tabel I, vrij van wolframzuur.

Bovendien kan ik de mededeeling van ZINBERG, dat het volgens zijn methode afgescheiden WO_3 geheel SiO_2 vrij is, niet bevestigen; ik vond daarin in 2 bepalingen met ± 2 gram staal 0.03 resp. 0.04 % SiO_2 . Neemt men daarbij nu in aanmerking, dat ook bij het oplossen

Tabel II.

	Staalsoort V (met chroom en cobalt)				Staalsoort VI (met chroom en cobalt)			
% WO_3 bepaald volgens ZINBERG	22.04	22.17	22.07	22.00	21.23	21.13	21.22	21.25
% SiO_2 door afrooken van het filtraat met zwavelzuur	0.56	0.52	0.61	0.52	0.73	0.68	0.61	0.65
% WO_3 volgens CLASSEN; het SiO_2 is verwijderd met HF en zwavelzuur	22.30	22.34	22.30	22.26	21.64	21.44	21.53	21.53
% SiO_2 door afrooken van het volgens CLASSEN verkregen $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ met HF en zwavelzuur	0.74	0.73	0.71	0.74	0.97	0.95	0.97	0.99
% SiO_2 , afgescheiden volgens ZINBERG, maar uitgewasschen met zoutzuur	0.85	0.89	0.91	0.92	1.28	1.26	1.28	1.27

in zoutzuur een weinig silicium als SiH_4 ontwijkt ¹⁾, dan ziet men, dat volgens ZINBERG alreeds om deze redenen nooit goede resultaten bij de siliciumbepaling kunnen worden verkregen.

In tabel II vindt men de nadere gegevens.

Men ziet, dat volgens ZINBERG het WO_3 % ongeveer 0.30 % te laag uitvalt, terwijl de SiO_2 -bepaling evenveel te hooge resultaten geeft, en derhalve volkomen onbruikbaar is.

Een fout, die echter ook aan de methode van CLASSEN kleeft, is echter, dat het WO_3 nooit geheel ijervrij te wasschen is, ook al wast men uit, tot met rhodaankalium niet de minste reactie meer verkregen wordt; het wolframgehalte valt daardoor ± 0.10 % te hoog uit ²⁾. Reden, waarom MENNICKE deze methode rangschikt onder de „sonstige aber weniger empfehlenswerte Methoden” ³⁾.

Samenvatting :

1. Er werd nader aangetoond, dat de methode van ZIEGLER, ter bepaling van wolfram in wolframstaal, onhoudbaar is.
2. Van de methode van ZINBERG, ter bepaling van wolfram, silicium en chroom in één oplossing, kon nader worden bewezen, dat de wolfram-bepaling minder nauwkeurig is, terwijl de silicium-bepaling veel te hooge resultaten geeft, doch dat deze bezwaren bij de methode van CLASSEN vervallen, waarbij het filtraat dan tevens voor de chroombepaling geschikt is.

Ten slotte zij het mij vergund mijn hartelijken dank te betuigen aan Ingenieur J. KORTLANDT, werktuigkundige bij het Staatsbedrijf der Artillerie-Inrichtingen voor zijn welwillende verschaffing van zeer fijn draaisel der geanalyseerde hoogprocentige wolframstalen, welk draaisel in zuren gemakkelijk oplosbaar was. ⁴⁾

Zaandam, Staatsbedrijf der Artillerie-Inrichtingen, Scheikundig
Laboratorium der Munitiefabriek.

¹⁾ Zie TREADWELL, Quantitative Analyse, 1907, 332; zelf vond ik bij de analyse van granatenstaal bij het oplossen van het staal in HNO_3 : 0.87; 0.87; 0.87; 0.85; 0.87% SiO_2 en bij het oplossen van het staal in HCl : 0.83; 0.83; 0.81; 0.83% SiO_2 . Een verschil, hoewel klein, is dus toch wel degelijk te constateeren.

²⁾ Conform ZINBERG, l. c.

³⁾ l. c., 187.

⁴⁾ Volgens MENNICKE is juist het niet in zuren oplosbaar zijn der hoogprocentige wolframstalen een der voornaamste redenen, waarom aan een omsmeltmethode de voorkeur wordt gegeven.

Boekaankondigingen.

Industrial Gases. Including the liquefaction of gases and the manufacture of H, O, N, CO₂, SO₂, NH₃, C₂H₂, O₃, etc. by MARTIN and... (volgen 7 medewerkers). CROSBY Lockwood & Son, London, 1916, 150 pp., 84 ill., 7/6.

Dit werk is een van de serie van acht „Manuals of Chemical Technology” en een dat vele goede eigenschappen bezit. Ik heb er echter twee bezwaren tegen: primo het herhaaldelijk verwijzen naar MARTIN's „Industrial Chemistry” en het te veel gebruik maken der patent-literatuur.

In de voorrede zegt MARTIN, dat de patentliteratuur zeer volledig vermeld is, omdat vele patenten, hoewel ondoelmatig, toch vaak de kiem van een waardevolle gedachte bevatten.

Mij dunkt, dat, indien MARTIN, behalve schrijver te zijn van een tweedeelg boek over „industrial chemistry”, ook een overeenkomstige ervaring heeft op dat terrein, hij althans weten moest, dat vóór alles de patentliteratuur absoluut onbetrouwbaar is en krachtens deze eigenschap de goede gegevens waardeloos zijn, omdat zij à priori niet onderscheiden kunnen worden van den waan, dien de meerderheid vormt.

Maar dit nu daargelaten; het boek bevat naast de patentenbeweringen nog tal van *wel* wetenswaardige gegevens en heeft het voordeel van zeer overzichtelijk te zijn samengesteld; eenvoudig en kort en duidelijk, met duidelijke, schematische, teekeningen van principes.

Wie zou eenige jaren geleden gedacht hebben aan een zoo uitgebreide industrie der gassen, als wij tegenwoordig hebben? Zelfs voor de zuurstof was jaren geleden nog weinig toepassing, en de waterstof is per slot ook in heel andere banen gegaan dan wij dachten. En de stikstof, wie had gedacht, dat dit gas nog eens een zoo belangrijke rol zou gaan spelen als het nu doet?

De betrekkelijk geringe chemische industrie in ons land moet altijd maar goed gepraat worden door de stelling „wij hebben geen grondstof voor industrie”, maar water en lucht hebben wij toch wel.

In Duitschland werden in 1905 40000 M³. zuurstof gemaakt, in 1911 leerde de statistiek, dat in Duitschland 6 miljoen M³. gemaakt werden, in Engeland ruim 2 miljoen, in Amerika eveneens, in Frankrijk anderhalf miljoen en andere landen te zamen nog eens ruim 2,5 miljoen. Maar Nederland is daar niet bij, hoewel het gas hier wel al sedert jaren gemaakt wordt.

Wat JOBLING zegt over ozon draagt zeer evident de sporen van patent-literatuur tot bron gehad te hebben, maar dat is ook niet anders te verwachten.

Voor leeraren, die in hun lessen een en ander zeggen willen omtrent de moderne techniek der gassen, is het verzamelwerk van MARTIN een zeer aan te bevelen boek, dat in kort bestek zeer veel wetenswaardigs geeft.

A. Vo.

Zur chemischen Physiologie des Kalks bei Mensch und Tier, von Dr. OSCAR LOEW. Verlag der Aerztlichen Rundschau, OTTO GMELIN, München, 1916, 79 pp., Mk. 2.50.

Het is bekend, dat naast de organische bestanddeelen in elk voedsel anorganische bestanddeelen voorkomen, die mede in het levensproces eene zeer groote rol spelen. En onder deze anorganische bestanddeelen is wel de kalk in de eerste plaats te noemen. Zoo is het beendergestel nagenoeg in hoofdzaak uit phosphorzure kalk opgebouwd, terwijl ook kalkverbindingen veel bijdragen tot de vorming van het gebit. En ook in andere organen van het lichaam, in het zenuwstelsel, in het bloed, in de hersenen, komen allerlei anorganische bestanddeelen, waaronder kalkverbindingen voor.

Reeds voor vier jaar verscheen in de Berlinische Klinische Wochenschrift een artikel van de hand van de Heeren EMMERICH en LOEW, waarin zij op grond van langdurige onderzoekingen en proefnemingen tot de conclusie kwamen, dat het lichaam, zoowel van mensch als dier, in vele gevallen een tekort aan kalk ontvangt. Dit kan dengene, die bekend is met de processen, welke zich in den bodem afspelen, niet verwonderen; immers de kalkverbindingen behooren in den bodem tot de in water en vooral in koolzuurhoudend water het meest oplosbare bestanddeelen; zij komen voor in een uiterst los gebonden vorm en worden tengevolge daarvan door het regenwater het gemakkelijkst weggespoeld. Dat op deze wijze onze landerijen op den duur kalkarm worden en dat dientengevolge een tekort aan kalk in de voedingsmiddelen moet ontstaan, is duidelijk.

Dr. Loew heeft nu in het bovenvermelde werkje het kalkvraagstuk nog eens op duidelijke wijze behandeld. Het boekje bevat de volgende zes hoofdstukken: I. Die Funktionen des Kalks im Getriebe des Lebens; II. Der Kalkgehalt der menschlichen Nahrung; III. Folgen des Kalkmangels; IV. Nutzen der Kalkzufuhr; V. Der Kalkbedarf während der Schwangerschaft und Stillperiode; VI. Kalk in der Therapie; VII. Die Kalkzufuhr bei den Haustieren.

Hoewel men bij het lezen van de geschriften van Loew af en toe het gevoel krijgt, dat wel eens wat eenzijdig de nadruk op het gewicht van de kalkvoeding gelegd wordt, kan toch zeker niet ontkend worden, dat er inderdaad een physiologisch kalkvraagstuk bestaat. Hun, die hiernede kennis willen maken, wordt de lezing van Loew's geschrift aanbevolen.

D. J. H.

Supplement 1917 van Chemisch Jaarboekje 1915-'16. Amsterdam,

D. B. CENTEN, 1917, 46 blz., f 0.40.

Dit supplement bevat, voorin geplakt, een opgaaf van de algemeen in gebruik zijnde correctietekens voor drukproeven (aangebracht in een „gecorrigeerde drukproef“, die tevens eenige opmerkingen bevat, gericht tot hen, [die van plan zijn een verhandeling voor het Chemisch Weekblad in te zenden]; verder: een kalender voor 1917, lijsten van feestdagen op veranderlijken datum en van de vacantiën aan de Universiteiten en de Tech-

nische Hoogeschool in Nederland, de internationale atoomgewichten 1916, alcoholtabellen (s.g. $15/15$, s.g. $15/4$, vol. proc., gew. proc., gr. alcohol in 100 c.c., contractie in % v. h. eindvolumen, verschil in s.g. voor 1° bij $15^\circ-25^\circ$), aanvullingen en verbeteringen der tabellen van Chem. Jaarb. 1915—'16, aanvullingen der voorschriften, verwijzing naar de aanvullingen en verbeteringen van de Boekenlijst, de Tijdschriftenlijst en de lijst van chemische fabrieken in Nederland en Nederl. Oost-Indië, een verbetering van de lijst der particuliere laboratoria, de samenstelling van het algemeen bestuur der Ned. Chem. Ver., de bibliotheekcommissie, de commissie tot nazien der rekening en verantwoording van den penningmeester, de commissie voor de conferentie over voedingsmiddelscheikunde, de historische commissie, de klachtencommissie, de redactiecommissie van het Chem. Weekbl., de redactie van het Chem. Jaarb.; ten slotte aanvullingen en verbeteringen van de ledenlijst der Ned. Chem. Ver. en van de adreslijst van chemici-niet-leden der Ned. Chem. Ver. Op het laatste blad van het supplement is gelegenheid tot het verzamelen van aanvullingen en verbeteringen, die men in Sept. 1917 gelieve te zenden aan Dr. W. P. JORISSEN te Leiden.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij beschikking van den Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken, is, voor het tijdvak van 1 Februari—31 Augustus 1917, benoemd buiten bezwaar van 's Rijks schatkist tot assistent voor de anorganische scheikunde aan de Technische Hoogeschool te Delft, de Heer J. FRANSSEN, te Amsterdam.

Bij beschikking van den Minister van Staat, Minister van Binnenlandsche Zaken, is, met ingang van 1 Februari, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan den Heer J. J. L. ZWIKKER, als assistent bij de artsenijsbereikunde en toxicologie aan de Rijksuniversiteit te Groningen, en is, voor het tijdvak van 1 Februari tot 31 December 1917, als zoodanig benoemd Mej. YKE VAN DER WAL.

Leidsche Chemische Kring. Vergadering van 19 Januari. Prof. BLANKSMA sprak over het oxymethylfurfurol naar aanleiding van de dissertatie van Dr. J. A. MIDDENDORP, sedert gepromoveerd (26 Januari).

Dr. G. L. VOERMAN deelde het een en ander mede uit bevindingen, opgedaan bij het onderzoek van monsters van ten uitvoer aangeboden stoffen. Verschillende specimen van stoffen werden vertoond, die men getracht had voor andere te doen doorgaan, als schoensmeer, bestaande uit vet met wat beenkool, teerkleurstof, bestaande uit gekleurd salpeter, tomaten vermengd met wortelen enz. Gewezen werd verder op de veranderingen, die het onderzoek van sommige stoffen moest ondergaan, in verband met de uitvoerbepalingen, zooals bij saccharine, zeep en traan, en de ervaringen, die daarbij zijn opgedaan.

Amsterdamsche Chemische Kring. In de bijeenkomst van 31 Januari heeft Dr. W. A. VAN DORP (Naarden) een voordracht gehouden over „Vóóronderzoek voor het in fabricatie nemen van een nieuw artikel door een chemische fabriek”. In het debat werd door verscheidene leden mededeeling gedaan van eigen ervaringen met verschillende artikelen. Dr. VAN DORP lichtte daarna enkele punten nader toe. Het laatste deel van den

avond was gewijd aan bespreking der ontworpen statuten en reglementen, welke met geringe wijziging werden aangenomen. Het bestuursvoorstel, om als afdeeling opneming te verzoeken in de Nederlandsche Chemische Vereeniging, werd door de vergadering niet gesteund.

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd ¹⁾:

antimoonzout †
 azijnzuur (techn.) †
 bariumcarbonaat (ruw, stukken) †
 bariumnitraat †
 blauwhoutextract †
 chloorcalcium (techn.) †
 chloorkalium †
 chloorzilver †
 chloorzwavel †
 gelatine-lijm †
 gips †

iodopyrine (300 gr.) †
 magnesiet †
 natronsalpeter †
 platina, zie adv.
 potasch (geraff.) †
 silix †
 tetrazine †
 wijnsteen †
 zoutzuur
 zwavelkoolstof †

Te koop aangeboden:

agar-agar †
 aluminiumsulfaat †
 ammoniumcarbonaat †
 bariumchloride †
 bijtende soda †
 bitumen †
 boorzuur (poeder en kristal) †
 borax (poeder en kristal) †
 bruinsteen †
 calciumbisulfiet †
 chemicaliën voor chemische, medische en technische doeleinden, zie adv.
 cyaankalium (98—100 %) †
 digitalisbladeren †
 fluornatrium †
 glauberzout †
 kaliumchromaat †
 kaliumnitraat †
 kopersulfaat (25 %) †
 kopervitriool-opl. (75.5 gr. per L.) †
 kwik †

magnesiumchloride (loog en kristal) †
 magnesiumsulfaat †
 natriumbisulfiet †
 natronwaterglas †
 nikkel (zuiver) †
 paraffine †
 platina, zie adv.
 salmiak (stukken) †
 salpeterzuur, zie adv.
 schellak (gebleekte) †
 spermaceti (vast) †
 stramoniumbladeren †
 terpentin †
 ultramarijnblauw †
 vaseline (gele) †
 vischlijm †
 ijzervitriool †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelnatrium †
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915—16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

¹⁾ Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

Correspondentie.

F. te V. vraagt de titels van aanbevelingswaardige boeken voor natuurkunde en voor scheikunde, die ongeveer bevatten het vereischte voor het einddiploma H. B. S. met 3-jarigen cursus.

B. te R. Voor lesproeven kunnen U de volgende boeken genoemd worden:

R. ARENDT, Technik der anorganischen Experimental-chemie (4. Aufl. v. L. DOERMER); Hamburg und Leipzig, 1910, 1011 pp.

F. G. BENEDICT, Chemical Lecture Experiments; New-York and London, 1901, 436 pp.

M. DITTRICH, Chemische Experimentierübungen für Studierende und Lehrer; Heidelberg, 1911, 272 pp.

K. HEUMANN'S Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie von O. KÜHLING (3. Aufl.); Braunschweig, 1904, 818 pp.

G. S. NEWTH, Chemical Lecture Experiments; 1899.

H. RUPE, Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie; Braunschweig, 1909.

J. te U. Reeds ruim een half jaar geleden is door Dr. M. C. DEKHUYZEN voor het Chem. Weekbl. een biografie beloofd van wijlen Dr. J. D. VAN DER PLAATS. Vermoedelijk zal zij wel binnenkort gereed zijn.

C. te R. Het „fletcheren” is afkomstig van een leek, HORACE FLETCHER, en is vooral uitvoerig onderzocht en toegepast door den Amerikaanschen physioloog CHITTENDEN (zie bijv. HINDHEDE's „Moderne Ernährung”¹⁾). In den laatsten tijd is het o.a. toegepast door 1400 studenten van Yale-University. Hoofdzak schijnt te zijn: zeer langdurig en zorgvuldig kauwen en weinig of geen vleesch gebruiken. Genoemde studenten stellen zich tevreden (niettegenstaande veel sport en geestelijken arbeid) met ongeveer 3200 caloriën per dag; in hun voedsel bevinden zich slechts 50—60 gr. eiwit. (Zie een der jongste afleveringen van het Nederl. Tijdschr. v. Geneesk.). HINDHEDE acht ongeveer 70 gr. verteerbaar eiwit voor een volwassen man voldoende.

R. te A. en anderen. Gaarne zal HINDHEDE's boek U voor een paar dagen worden toegezonden.

In welke bibliotheek hier te lande is aanwezig: deel 1 van de Ann. scientif. de l'Univ. de Jassy; in welke: de tijdschriften Metallurgical and Chemical Engineering en Journal of the Röntgen Society (Oct. 1916); in welke: het boek „E. BELIN, Précis de la photographie générale (Paris)?

Ter bespreking zijn ontvangen:

F. KÖHLER, Die Reichskalorienkarte: Ein Vorschlag zur einheitlichen Regelung und Lösung der Ernährungsfrage; München, 1916, 38 pp.

G. VAN RIJNBERK en B. C. P. JANSEN, Leidraad voor het physiologisch practicum (I: spieren, zenuwen, zintuigen; II: physiologische chemie); Haarlem, 1916, 128 pp.

Leden der Nederl. Chem. Ver., die deze boeken eerstdaags wenschen te bespreken, gelieven zich spoedig te wenden tot den Redacteur. De boeken worden het eigendom van de besprekers.

¹⁾ Onlangs aangekondigd in dit Weekblad (afl. 1). Zie ook CHITTENDEN, The Nutrition of Man; London, 1907.