

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, Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. R. T. A. Mees, Dr. Jan Smit
en Dr. J. W. Terwen.

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. — Contributie 1935. — Fotografisch Symposium. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Dr. G. Berkhoff, De bereiding van grof kristallijn ammoniumsulfaat. — Boekaankondigingen. — Chemische kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN BESTUUR DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 26 Januari 1935 onder 78—81 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als (gewone of buitengewone) leden.

* * *

Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst.

- Blz. 27: Blaauw (Ir. A. F. H.), Sewri, Bombay (Br. India), P.O.B. 353, c.o. Hindustan Vanaspati Manuf. Co. Ltd.
 „ 29: Braak (Mej. Dra. C. ter) wordt:
 „ 42: Hansen - ter Braak (Mevr. Dra. C.), Kopenhagen V (Denemarken), Helgolandsgade 15 I.
 „ 47: Hulhoven (P. J.), Venraai, Minderbroedersklooster.
 „ 50: Kanters (Dr. R. C.), Maartensdijk, Prof. Leon. Fuchs-laan 19.
 „ 51: Klaassen (Dr. J. A.), Rotterdam-O., Prinses Juliana-laan 19, apotheker b. d. N.V. Brocapharm.
 „ 52: Klunne (Ir. P. S.), Rotterdam-W., Hooidrift 11.
 „ 53: Koningsberger (Drs. C.), Utrecht, Nieuwe Gracht 151.
 „ 54: Pauw (Dr. E. A.), Rijswijk (Z.-H.), Bilderdijklaan 105.
 „ 62: Notenboom (Ir. A. W.), Balikpapan, Borneo (N. O.-I), Technische Heuvel 17, scheik. b. d. B.P.M.
 „ 66: Quant (Mej. Ir. J. C. de), den Haag, Larixlaan 32.
 „ 79: Verschoor (Ir. E. C.), den Haag, Groot Hertogin-nelaan 172.
 „ 83: Westen (Dr. Ir. H. A. van), Amsterdam-W., Suriname-plein 106 II, scheik. b. d. B.P.M.

* * *

De penningmeester verzoekt den leden, de voor 1935 verschuldigde contributie te voldoen, bij voorkeur door storting of overschrijving op postrekening 7680 van de Ned. Chem. Ver. te Dordrecht.

De contributie bedraagt: voor leden in Nederland en in Ned. Oost- en West-Indië f15.—, met abonnement op het Recueil f21.—; voor leden in het buitenland f18.—, met abonnement op het Recueil f24.—.

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

Photografisch Symposium

te houden op Vrijdag 12 en Zaterdag 13 April door den Delftschen Chemischen Kring in de collegezaal van het gebouw voor Technische Physica, Mijnbouwplein 11, Delft.

Programma:

- Vrijdag 12 April, 10¹/₂—11¹/₂ uur: Prof. Dr. W. Reinders (Delft), De invloed van de reductiepotentiaal van de ontwikkelaars op de ontwikkeling.
 11¹/₂—12¹/₂ uur: Dr. Ir. J. A. M. van Liempt (Eindhoven), De ontwikkeling van het moderne bliksemlicht.
 13¹/₂—14¹/₂ uur: Dr. J. H. de Boer (Eindhoven), Het verband tusschen photo-electrische geleiding, lichtabsorptie en fotografische eigenschappen.
 14¹/₂—15¹/₄ uur: Dr. A. van Kreveld, De somwet en haar toepassingen op de sensitometrie.
 15¹/₄—16¹/₄ uur: Ir. H. C. F. Beukers, De verschillende factoren, die het gedrag van den fotografischen ontwikkelaar bepalen.
 16¹/₄—16³/₄ uur: J. A. de Vriend, Het gebruik van de kathodestraalbuisc voor eenige fotografische metingen.
 Zaterdag 13 April, 9¹/₂—10¹/₄: Prof. Dr. J. van Ebbenhorst-Tengbergen (Amsterdam), Het gebruik van doolichtings- en versterkingsschermen bij de Röntgenologie.
 10¹/₄—11 uur: Dr. L. J. G. van Ewijk, De eigenschappen der moderne emulsies in verband met hare toepassingen.
 11—11³/₄ uur: Ir. J. E. de Langhe (Antwerpen), De theorie der ideale kleur gevoeligheid van fotografische opnamematerialen.
 13—14 uur: Dr. G. Schwarz (Antwerpen), Nog niet geheel zeker.
 14—14³/₄ uur: Dr. A. C. S. van Heel (Delft), Kwaliteitsbepaling van fotografische optiek.

De opgegeven tijden gelden inclusief discussie.

Tijdens het symposium zullen de firma's Gevaert (Antwerpen) en Philips (Eindhoven) een expositie houden van fotografische artikelen.

In het gebouw is gelegenheid tot het gebruiken van een eenvoudigen koffiemaaltijd tegen betaling van f1.—.

Den deelnemers wordt verzocht bijgaande briefkaart vóór 5 April gevuld in te zenden aan den secretaris van den Delftschen Chemischen Kring, Drs. L. M. Rientsma, Agnetapark 184, Delft.

Niet-leden van de Ned. Chem. Ver. kunnen introductie aanvragen bij den secretaris onder opgave, of zij op één dag of beide dagen wenschen deel te nemen aan den koffiemaaltijd.

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.**)

Voor energiekeen chemicus bestaat in jonge N.V. gelegenheid zich te ontplooien. Zie verder de advertentie in de afl. van 9 Maart.

* * *

Importante Société exploitant au Congo belge sucrerie de cannes, recherche pour ses services d'Afrique un chimiste de sucrerie apte à assumer les fonctions de chef de fabrication. Préférence sera donnée à candidat belge ayant travaillé dans sucrerie de cannes. Faire offres par écrit à l'Agence Rossel, Bruxelles, No. 21188 H.

* * *

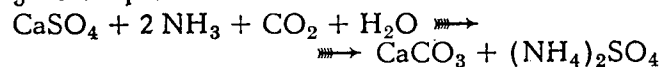
Zie ook blz. 200.

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

661.522:548.5
DE BEREIDING VAN GROFKRISTALLIJN
AMMONIUMSULFAAT¹⁾

door
G. BERKHOFF.

Aantrekkelijkheid van grofkristallijn product. De overproductie op de stikstofmarkt, die in het laatste tiental jaren zulk een bedenkelijken omvang heeft aangenomen, is voor de producenten van ammoniumsulfaat aanleiding geweest aan het uiterlijk en de eigenschappen van hun product steeds meer zorg te gaan besteden. Dit was nog des te meer noodig, daar één der fabrikaten, n.l. het ammoniumsulfaat bereid volgens het gipsprocédé, door een aantrekkelijken, grofkristallijnen vorm uitmuntte. Zooals bekend is, zetten de grootste fabrieken voor de bereiding van synthetisch gebonden stikstof hun ammoniak volgens dit procédé:



tot ammoniumsulfaat om; het betreft hier de fabrieken der I. G. Farbenindustrie te Leuna en Oppau, de Staatsfabriek Office National Industrie de l'Azote te Toulouse en de fabriek der Imperial Chemical Industries te Billingham.

Om met deze leidende fabrieken mee te kunnen, heeft men zich in vrijwel alle ammoniumsulfaat-fabrieken groote moeite gegeven om een product te verkrijgen in grofkristallijnen vorm. Niet alleen heeft dit product n.l. een groot voordeel voor den fabrikant, omdat alle uit te voeren bewerkingen met een grof gekristalliseerd product veel eenvoudiger en minder kostbaar zijn dan met een stoffijn zout, maar ook de afnemer hecht aan dit product grootere waarde. Dit vindt zijn oorzaak in de feiten, dat het grove product bij opslag minder tot samenbakken neigt, dat het bij uitstrooien zich gemakkelijker gelijkmatig over den bodem laat verspreiden en dat het bij windiger weer minder tot verstuiwing leidt. Deze waardeering van den landbouwer heeft zich zelfs in Duitschland in het bemestingsjaar 1931-'32 in een hooger prijs uitgedrukt, zooals uit onderstaande tabel moge blijken:

Type	Korrelgrootte			Prijs per kg N in Pfenning	
	> 2 mm	> 0.5 mm	> 0.2 mm	Juli 1931	Mei 1932
Type I	max. 25%	min. 40%	min. 95%	72	82
Type II	„ 25 „	—	„ 60 „	66	76

Hoewel deze waardeering van den landbouwer nu niet meer in den prijs tot uitdrukking komt, is toch zonder twijfel de afzet van een grofkristallijn product veel gemakkelijker dan van een fijn zout.

Kristallisatieverschijnselen en voorwaarden. Tot voor betrekkelijk korten tijd was in de technische literatuur slechts zeer sporadisch een aanwijzing te vinden hoe men bij de fabricatie van chemische producten, deze in een bepaalden kristalvorm kan verkrijgen. Slechts één gebied maakt hierop een

¹⁾ Naar aanleiding van een voordracht, gehouden op 22 Oct. 1934 op het XIV^e Congrès de Chimie Industrielle te Parijs.

uitzondering en wel de suikerraffinage, waar men reeds vóór 1900 het probleem der kristallisatie in studie had genomen²⁾. In dezen reeds vroeg ge-perfectionneerden tak van chemische industrie is aan het uiterlijk en de kristalgrootte der eindproducten reeds lang aandacht besteed, en heeft men de vervaardiging van producten van zeer bepaalde korrelgrootte dan ook zorgvuldig leeren beheerschen.

Een tiental jaren geleden zijn in de technische literatuur echter enkele publicaties³⁾ verschenen, die zich met de kristallisatie-techniek in het algemeen bezig houden. Sindsdien is de belangstelling voor dit onderwerp geweldig toegenomen en is ook aan de kristallisatie van ammoniumsulfaat veel aandacht besteed. In de laatste jaren vindt men dan ook in de technische literatuur en meer speciaal in de octrooiliteratuur een groot aantal voorstellen beschreven, welke de vervaardiging van grofkristallijn ammoniumsulfaat tot doel hebben; de hoofdlijnen daarvan, getoetst aan en aangevuld met onze eigen ervaring, zullen wij nader bespreken.

De overgang van een stof uit den ongeordenden toestand (vloeistof-, damp- of opgelosten toestand) tot den gekristalliseerden, kan op twee wijzen plaatsvinden en wel:

- 1) door spontane vorming van nieuwe kristallen, z.g. kristalkernen;
- 2) door aangroeiing van reeds aanwezige kristallen.

Daar wij ons zullen bezighouden met de vorming van ammoniumsulfaat-kristallen en wel in het bijzonder de vorming volgens het saturatorprocédé, zullen wij ons bij het overdenken der factoren, die de twee bovengenoemde kristallisatieprocessen beheerschen, beperken tot den overgang van een stof uit den opgelosten tot den gekristalliseerden toestand. De algemeene verschijnselen, die zich hierbij voordoen, zullen wij eerst toelichten aan een voorbeeld, waarbij de oververzadiging der oplossing verkregen wordt door afkoeling. Wij zullen hierbij gebruik maken van de diagrammen, die Griffiths⁴⁾ ontworpen heeft voor de verschillende voorwaarden, waaronder deze kristallatie uitgevoerd kan worden.

Naar aanleiding van de proeven van Miers neemt Griffiths aan, dat naast de oplosbaarheidscurve van een stof een curve van de spontane kristallisatie bestaat. In figuur 1 zijn deze curves resp. voorgesteld door de lijnen a b en c d, waarbij als voorbeeld een stof is gekozen, waarvan de oplosbaarheid bij stijging der temperatuur belangrijk toeneemt. Weliswaar is door voortgezette onderzoekingen het bestaan van een scherp gedefinieerde curve der spontane kristallatie, „Überlöslichkeitskurve“ twijfelachtig geworden⁵⁾; wij zullen ons echter toch van dezen voorstellingsvorm bedienen, omdat deze het mogelijk maakt, de algemeen waargenomen feiten eenvoudig voor te stellen. Rechts van de curve a b is dus het onverzadigde gebied; tusschen de curves a b en c d ligt het metastabiele oververzadigingsgebied, waarin nog geen spontane kristallisatie kan optreden, doch waar de opgeloste stof zich op aanwezige kristallen

²⁾ B. Block, Chem. App. 12, 122 (1925).

³⁾ B. v. H. A. Miers, J. Inst. Met. 37, 331-350 (1927).

⁴⁾ Hugh Griffiths, Chem. Ztg 50, 689, 770, 807, 846 (1926).

⁵⁾ Zie bv. Hsü Huai Ting and Warren L. McCabe, Ind. Eng. Chem. 26, 1201 (1934).

kan afzetten; links van de curve c d ligt het labiele oververzadigingsgebied, waarin spontane kristallisatie optreedt.

Fig. 1 stelt een geval voor, waarbij de toeneming van den verzadigingsgraad der oplossing verkregen wordt door *snelle afkoeling der oplossing*. *Entkristallen zijn niet aanwezig*. De concentratie passeert dan de verzadigingscurve en komt in het metastabiele gebied der oververzadiging, waarin spontane kernvorming nog niet plaats vindt. Bij voortgezette afkoeling neemt de oververzadiging toe, totdat de curve c d bereikt wordt. Hier vormen zich de eerste kristalletjes.

Fig. 1.

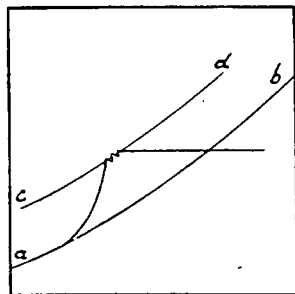


Fig. 2.

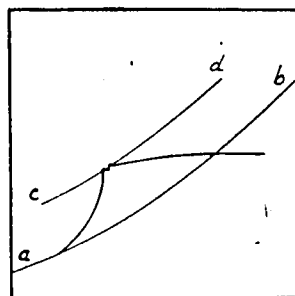
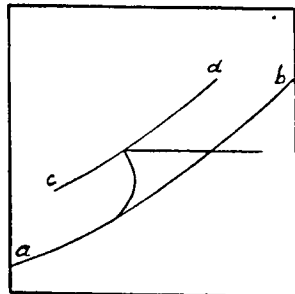


Fig. 3.

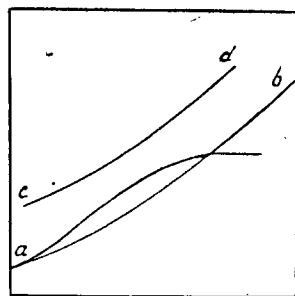


Fig. 4.

Kristallisatie-diagrammen volgens Griffiths: a b oplosbaarheidscurve, c d curve der spontane kristallisatie.

- Fig. 1. Snelle afkoeling zonder entkristallen.
 Fig. 2. Langzame afkoeling zonder entkristallen.
 Fig. 3. Snelle afkoeling met entkristallen.
 Fig. 4. Langzame afkoeling met entkristallen (gecontroleerde kristallisatie).

Door de vrijkomende kristallisatiewarmte doorloopt de curve in het diagram een zigzaglijntje, terwijl ondertusschen de hoeveelheid gevormde kernen en kleine kristallen steeds toeneemt. Het is duidelijk, dat de verdere kristallisatie kan plaatsvinden of door aangroeiing van de kleinere kristallen tot grotere, afzetting dus van de uitkristalliseerende stof op de reeds aanwezige kristallen of door vorming van nieuwe kristallen. De mate, waarin de uitkristalliseerende stof zich afzet op de reeds aanwezige kristallen, zal practisch evenredig zijn aan het totale aanwezige kristaloppervlak. Zoals in fig. 1 is voorgesteld, zullen op een bepaald moment zooveel kristalkernen in de vloeistof aanwezig zijn, dat bij voortgezette afkoeling alle uitkristalliseerende stof zich op deze kristalkernen zal afzetten, zonder dat zich nog nieuwe kiemen vormen. De concentratie-curve loopt dan langzamerhand door het metastabiele gebied terug naar de verzadigingslijn.

In fig. 2 is de concentratie-temperatuur-curve geteekend voor het geval, dat de *afkoeling veel lang-*

zamer verloopt dan in geval 1. Ook nu zijn geen entkristallen aanwezig. Daar de hoeveelheid opgeloste stof, die per tijdseenheid moet uitkristalliseeren, nu veel geringer is dan in het vorige geval, zal ook een veel geringer totaal kristaloppervlak en daarmee dus een veel geringer aantal kernen voldoende zijn voor de afzetting van deze hoeveelheid. In fig. 2 ziet men dan ook, dat de concentratie der vloeistof niet verandert, voordat de curve der spontane kristallisatie bereikt is en dat zij direct begint te dalen, zoodra zich een gering aantal kernen gevormd heeft. Verdere kernvorming is nu uitgesloten en in dit geval wordt dus een geringer aantal beter uitgegroeide kristallen verkregen dan in het geval van fig. 1.

In het geval van fig. 3 vindt *snelle afkoeling plaats bij aanwezigheid van entkristallen*. De temperatuur-concentratie-curve loopt eerst geheel horizontaal tot de oplosbaarheidscurve bereikt is. Daarna beginnen de aanwezige zoutkristallen aan te groeien, waardoor dus de concentratie der oplossing daalt. Door de snelle afkoeling neemt de oververzadiging echter nog steeds toe tot de spontane kristallisatie begint. Het gedrag der oplossing is dan verder zooals in fig. 1 is geteekend.

In fig. 4 is het geval der geheel gecontroleerde kristallisatie weergegeven, zooals deze te verkrijgen is door langzame afkoeling der oplossing bij aanwezigheid van voldoende entkristallen. De lijn der spontane kristallisatie wordt hierbij niet bereikt; vorming van nieuwe kernen treedt dus niet op. Op deze wijze zullen slechts de oorspronkelijk aanwezige entkristallen tot goed gevormde kristalindividuen uitgroeien.

De kristallisatie door verdamping, al of niet onder vacuum, waarvoor Griffiths ook figuren aangeeft, kan hier buiten beschouwing blijven.

Wil men het product der kristallisatie verkrijgen in den vorm van een zeer fijn kristalmeel, dan zal men dus bij voorkeur een kristallisatieproces toepassen, zooals door fig. 1 wordt voorgesteld; stelt men prijs op goed uitgegroeide kristallen, dan moet men het proces der gecontroleerde kristallisatie, zooals in fig. 4 is aangegeven, zooveel mogelijk trachten te benaderen. Het is echter duidelijk, dat in dit laatste geval nog aan verschillende voorwaarden moet worden voldaan, willen inderdaad de entkristallen gelegenheid krijgen om uit te groeien.

De eerste factor, waaraan hierbij moet worden gedacht, is wel deze, dat de entkristallen zoo homogeen mogelijk door de geheele vloeistof worden verdeeld. Wanneer in een bepaald gedeelte van de afkoelende oplossing de oververzadiging toeneemt, moet ook het noodzakelijke kristaloppervlak aanwezig zijn, waarop de uitkristalliseerende stof zich kan afzetten. Is dit niet het geval, dan kan plaatselijk de oververzadiging zoo groot worden, dat daar toch de lijn der spontane kristallisatie bereikt wordt; door locale kernvorming zal dan het aantal kristalindividuen belangrijk toenemen en daarmee hun gemiddelde grootte in dezelfde verhouding afnemen.

Tevens zal men de afkoeling door de geheele vloeistof zeer gelijkmatig moeten doen plaatsvinden of meer algemeen gezegd, de toeneming der oververzadiging zal in het geheele kristallatievat zoo homogeen mogelijk moeten zijn.

Het spreekt vanzelf, dat aan deze twee voorwaar-

den kan worden voldaan door de kristalliserende vloeistof regelmatig in beweging te houden b.v. met behulp van een roerwerk en wel zoodanig, dat ook de kristallen niet uitzakken, maar geheel in suspensie blijven en alzijdig door telkens nieuwe vloeistof worden omspoeld. Natuurlijk zal er op gelet moeten worden, dat een dergelijke roering niet zoodanig intensief is, dat de kristallen kunnen breken of vergruizen, daar hierdoor het aantal kristalindividuen weer zou toenemen.

Verder is duidelijk, dat de snelheid van afkoeling de snelheid van den aanvoer van uit te kristalliseren materiaal bepaalt. Bij aanwezigheid van een bepaalde grootte van het in de vloeistof aanwezige kristaloppervlak bepaalt de maximale snelheid van kristalgroei de snelheid, waarmede de bouwstenen van het kristal in het kristalrooster kunnen worden opgenomen. In de practijk is het echter lang niet altijd zeker, dat deze maximale snelheid bereikt wordt, daar de praktische snelheid mede bepaald wordt door de aanvoersnelheid van het bouw materiaal. Dicht om een kristal, dat in een oververzadigde vloeistof zweeft, bevindt zich nl. een laagje vloeistof, dat slechts juist verzadigd is, terwijl in de verder afgelegene vloeistoflagen om het kristal de oververzadiging steeds toeneemt. De aanvoer der kristal bouwstenen moet nu door deze laag plaatsvinden en wel door diffusie. Het kan dus heel goed zijn, dat deze materiaalaanvoer door diffusie met geringere snelheid plaats heeft dan overeenkomt met de maximale snelheid van den kristalgroei. In dit geval zal men dus de praktische groeisnelheid kunnen vergrooten door de diffusielaag kleiner te maken; men kan dit bereiken door een flinke strooming in de vloeistof te onderhouden. Marc vond dan ook, dat de praktische groeisnelheid der kristallen van een groot aantal anorganische zouten, waaronder b.v. K_2SO_4 , toenam met de intensiteit der roering in het kristallisatievat, totdat deze bij groote roersnelheid een maximum bereikte. Dit maximum komt overeen met de maximale groeisnelheid der kristallen.

Een intensieve roering in de kristalliserende vloeistof is dus niet alleen van belang om de kristallen homogeen door de vloeistof te verdeelen, en algemeen, den oververzadigingsgraad der geheele kristalsuspensie zoo homogeen mogelijk te houden; ook kan men daardoor de praktische groeisnelheid der kristallen verhoogen. Voor het bereiken van de maximale capaciteit van een kristallisatie-apparaat is dit intensief roeren dus van veel waarde.

Physische kristallisatievoorwaarden voor ammoniumsulfaat. Wanneer wij ons nu afvragen, hoe de kristallisatie van ammoniumsulfaat volgens het saturator-procédé verloopt, dan blijken hier de omstandigheden wel wat anders te zijn dan in het zoo juist beschouwde geval. In het voorbeeld werd de oververzadiging van de oplossing verkregen door afkoelen. Bij ammoniumsulfaat blijft de temperatuur van de moederloog practisch constant, maar wordt de oververzadiging verkregen door in de moederloog de uitkristalliserende stof, het ammoniumsulfaat, in opgelosten vorm te doen ontstaan door reactie van de componenten zwavelzuur en ammoniak. Al het water, dat met het zwavelzuur en gewoonlijk ook als spoelwater in den saturator wordt gebracht, verdampst door de bij de reactie vrijkomende warmte. Bij con-

tinu-bedrijf behoort op deze wijze per tijdseenheid evenveel ammoniumsulfaat in den saturator chemisch te worden gevormd als er in deze tijdseenheid tot kristallisatie wordt gebracht; deze hoeveelheid moet ook weer gelijk zijn aan de hoeveelheid gekristalliseerd ammoniumsulfaat, die in deze tijdseenheid aan den saturator wordt ontnomen. In het ideale geval van continu-bedrijf zal de geheele saturatorinhoud homogeen van samenstelling moeten zijn, zoowel wat betreft de mate van oververzadiging van de moederloog als wat betreft de verdeling der kristallen door de moederloog. Tevens zal de aanvoer van kristalliserend materiaal, d.w.z. de toevoer van de aequivalente hoeveelheden ammoniak en zwavelzuur, zeer regelmatig moeten zijn, terwijl het totale kristaloppervlak, dat in den saturator aanwezig is en waarop het kristalliserend materiaal zich kan afzetten, constant moet blijven. Daar per tijdseenheid een bepaald aantal kristallen aan den saturator wordt ontnomen, moet in deze tijdseenheid ook een gelijk aantal kernen spontaan worden gevormd; ofschoon men groote kristallen wegneemt en het gelijke aantal gevormde kernen natuurlijk een veel geringere kristaloppervlak heeft, kan toch het totale in den saturator aanwezige kristaloppervlak constant blijven, daar ondertusschen ook de andere kristallen aangroeien en dus een grooter oppervlak krijgen. Daar spontane kernvorming ontreedt, moet volgens den voorstellingsvorm van Griffiths de concentratie der moederloog liggen op de lijn der spontane kristallisatie.

In de practijk te nemen maatregelen. In de practijk nu zal men moeten trachten zooveel mogelijk aan de bovengenoemde eischen te voldoen.

Wat de verdeling der kristallen in de vloeistof betreft, deze wordt in sterke mate bevorderd door in de geheele badvloeistof een regelmatige beweging te onderhouden. De maatregelen, die genomen moeten worden om dit te bereiken, zijn voor de verschillende bedrijven niet gelijk. Bij de gasfabriek, waar men de ammoniak tot ammoniumsulfaat omzet volgens het directe systeem, waar men dus veel gassen door den saturator leidt, doch slechts een geringen overdruk der gassen ter beschikking heeft, kan men de beweging in de geheele vloeistofmassa onderhouden, door een gedeelte der gassen met behulp van een ventilator onder in den saturator te brengen en ze daar op geschikte wijze in de vloeistof te laten ontsnappen.

Bij het gebruik van practisch onverdunden ammoniak, een geval dat zich bij de toepassing van synthetisch gewonnen ammoniak voordoet, kan men de regelmatige circulatie der geheele badvloeistof verkrijgen, b.v. door toepassing van een mechanische roerinrichting of ook met behulp van een inert gas, b.v. stoom of lucht, dat men door de vloeistof laat borrelen. Tevens kan men zoo nuttig mogelijk gebruik maken van de stoomontwikkeling in den saturator zelf.

In beide gevallen kan men de verkregen vloeistof-circulatie uitteraard bevorderen door een geschikten vorm te kiezen voor het inleidaggregaat voor den ammoniak en voor den saturator; deze laatste kan bovendien nog van leiplatten en golfbrekers worden voorzien⁶⁾. In de technische literatuur vindt men

⁶⁾ Hailstone, Gas J. 174. 646 (1926).

dan ook verschillende uitvoeringsvormen aangeprezen van saturatoren en hun toebehooren, speciaal met het oog op het bereiken van een intensieve circulatie der badvloeistof.

Door deze circulatie wordt verder nog als hoogst belangrijk voordeel bereikt, dat de homogeniteit van de samenstelling der badvloeistof in hooge mate wordt bevorderd. De badvloeistof wordt zwak zuur gehouden om het optreden van ammoniakverliezen zooveel mogelijk te voorkomen. De oplosbaarheid van ammoniumsulfaat is echter in sterke mate van den zuurgraad van de oplossing afhankelijk, en wel neemt deze bij verhooging van den zuurgraad sterk toe. Wanneer dus de mogelijkheid bestaat, dat plaatselijk in den saturator gebieden optreden van geringeren zuurgraad, zal de oververzadiging daar ter plaatse toenemen, met als gevolg een plaatselijk verhoogde kernvorming. Dit zal het geheele kristallisatieproces kunnen verstoren.

Niet alleen is het dus gewenscht de homogeniteit der badvloeistof te bevorderen door haar in regelmatige beweging te houden, ook zal men deze trachten te verkrijgen door den zuur- en ammoniakaanvoer zoo regelmatig mogelijk over den geheelen saturatorinhoud te verdeelen. De regelmatige zuurtoevoer kan men bevorderen door het versche zuur te verdunnen met de moederloog, welke, nadat zij van de kristallen is bevrijd, weer in den saturator teruggeleid moet worden en de zoo verkregen vloeistof op verscheidene plaatsen met de badvloeistof te vermengen. De regelmatige ammoniakverdeling verkrijgt men door den ammoniak op een groot aantal plaatsen zoo regelmatig mogelijk verdeeld in den saturator te laten intreden. Bij het gebruik van een hoog-procentig ammoniakgas werkt ook verdunning van den ammoniak met een inert gas als lucht of stoom de homogeniteit der vloeistof in de hand; ook verkrijgt men een gunstig resultaat door het gas met groote snelheid in de vloeistof te brengen, b.v. door het daarin te persen door vele nauwe openingen onder een belangrijken overdruk.

Om den zuurgraad van de vloeistof constant te houden, zullen de toegevoerde hoeveelheden ammoniak en zwavelzuur zorgvuldig aequivalent moeten blijven; om dit te controleren zal men geregeld den zuurgraad van de badvloeistof controleren. Gewoonlijk geschiedt dit door titratie.

Wij zagen, dat veel beteekenis toegekend moet worden aan het constant houden van het totale in den saturator aanwezige oppervlak der ammoniumsulfatkristallen. Wij bespraken reeds, dat er een bepaald verband moet bestaan tusschen dit totale kristaloppervlak en den aanvoer van sulfaat, dat tot kristallisatie moet worden gebracht of met andere woorden de belasting van den saturator. Om een hooge zoutproductie per dag te bereiken, is theoretisch de aanwezigheid van een zoo groot mogelijk kristaloppervlak natuurlijk gewenscht; praktisch maakt een te groot aantal kristallen de badvloeistof echter te dik en te viskeus, waardoor de vloeistofcirculatie in den saturator te gering wordt. In de practijk zal men dus te maken hebben met een optimum aan kristaloppervlak per m^3 saturatorinhoud. Daar men wenscht, dat dit kristaloppervlak zooveel mogelijk aanwezig is in den vorm van kristallen van de gewenschte eindafmeting, zal men bij het aanzetten van een saturator door langzaam opvoeren

van zijn belasting eerst voor de aanwezigheid van het noodzakelijke kristaloppervlak in den vorm van kristallen van de gewenschte grootte moeten zorgdragen, voordat men kristallen aan den saturator gaat onttrekken. Het is dus gewenscht het per m^3 badvloeistof aanwezige kristaloppervlak geregeld te controleren en de practijk heeft bewezen, dat dit het eenvoudigst en met voldoende nauwkeurigheid is uit te voeren, door bezinkingsproeven van de badvloeistof te maken.

Bij gebruik van onverdunden ammoniak bedraagt de temperatuur der badvloeistof ongeveer $108^\circ C$; in de andere gevallen is deze belangrijk lager, tot ongeveer $60^\circ C$. Gewoonlijk zal door warmte-afgifte aan de omgeving zoowel van den saturator zelf als van de pijpleidingen, waardoor de badvloeistof circuleert, plaatselijk afkoeling en daarmee sterk verhoogde kernvorming kunnen optreden. Wanneer dit zich in hinderlijke mate voordoet, zal men of door isolatie de warmte-afgifte moeten tegengaan of door verdunning of verwarming der gecentrifugeerde moederloog de gevormde kernen weer moeten oplossen.

Van de afhankelijkheid van de kristallisatie van de temperatuur is voor het geval van ammoniumsulfaat slechts weinig met zekerheid bekend. Wel schijnt door temperatuurverhoging de groeisnelheid der kristallen relatief minder toe te nemen dan de kernvormingssnelheid⁷⁾. Indien dit juist is, zal het natuurlijk gunstig zijn, de saturatorvloeistof op een zoo laag mogelijke temperatuur te houden.

De voorwaarden, die wij tot nu toe bespraken ter verkrijging van grof ammoniumsulfaat, kunnen wij samenvatten als *physische factoren*, te weten:

1. Homogeen houden van het geheele bad, wat betreft: a. de kristalsuspensie; b. den oververzadigingsgraad der oplossing; c. den zuurgraad der oplossing.

Deze homogeniteit wordt bevorderd door:

A. Het in regelmatige circulatie houden der geheele badvloeistof b.v. door het inblazen van gas onder in den saturator of door middel van een roerwerk.

B. Geschikte vormgeving van het inleidaggregaat van den ammoniak, event. geschikte verdeling van den ammoniakinvoer op verschillende plaatsen in de badvloeistof.

C. Geschikte vormgeving van den saturator.

D. Eventuele verdunning van den ammoniak met een inert gas als lucht of stoom.

E. Inleiden van den ammoniak of het ammoniakhoudende gasmengsel in de vloeistof met groote snelheid, b.v. door gebruik te maken van verhoogden druk.

F. Combinatie van 2 of meer der bovengenoemde maatregelen.

Op deze wijze wordt tevens een verhoging van de capaciteit van een saturator verkregen.

2. Handhaven van een bepaalden, constanten zuurgraad der badvloeistof.

Dit is te bereiken door den toevoer van zwavelzuur en ammoniak zorgvuldig op elkaar in te stel-

⁷⁾ Gluud, Klempt & Ritter, Ber. Gesellschaft Kohlenteknik III, 371 (1931).

len. Geregelde contrôle van den zuurgraad is noodzakelijk.

3. Constant houden van het gewenschte, in het bad aanwezige, kristaloppervlak.

Dit is te bereiken door den toevoer van ammoniak en zwavelzuur en den afvoer van ammoniumsulfaat zeer regelmatig te doen plaatsvinden en zorgvuldig op elkaar in te stellen. Geregelde contrôle van dit totale kristaloppervlak is gewenscht.

4. Voorkomen of weer ongedaan maken van plaatselijke vorming van kristalkernen door afkoeling.

In de figuren 5a en 5b en 6a en 6b vindt men afbeeldingen van zwavelzuren ammoniak, bereid in de Cokesfabrieken van de Staatsmijn Emma en van de Staatsmijn Maurits; de verbeteringen, die daar door toepassing van de bovengenoemde principes verkregen zijn, spreken voor zichzelf.

Tevens geven wij in fig. 7a en 7b afbeeldingen van

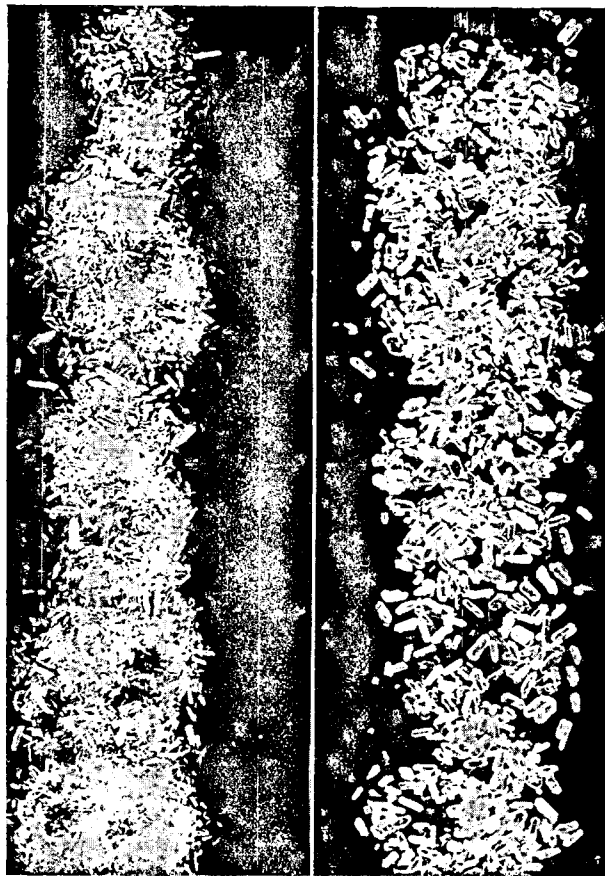


Fig. 5a. Ammoniumsulfaat van de Cokesfabriek van Staatsmijn Emma (natuurlijke grootte). Links zout van 1932; rechts zout van 1934.

eigenaardige kristaltweelingen, die zoo nu en dan in een gering aantal in cokesfabriek-zout voorkomen. Van beteekenis zijn deze niet; wij reproduceeren ze hier slechts om hun merkwaardigheid.

Chemische kristallisatievoorwaarden voor ammoniumsulfaat. Met het verzorgen der bovenbesproken physische voorwaarden voor de fabricatie van grofkristallijn ammoniumsulfaat zijn de te nemen maatregelen echter nog geenszins uitgeput. Integendeel. Wel kan men door het in acht nemen dezer voorwaarden reeds een interessante verbetering van

het product verkrijgen, doch speciaal in het geval van de bereiding van ammoniumsulfaat uit synthetisch verkregen ammoniak zal deze meestal nog niet voldoende zijn.

Het gewoonlijk toegepaste zwavelzuur bevat verschillende verontreinigingen en, zooals bekend is,

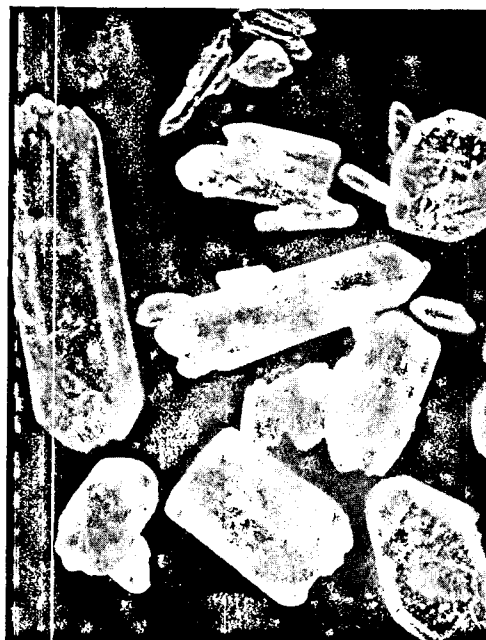


Fig. 5b. Monsters van fig. 5a (13 X vergroot).

kunnen geringe hoeveelheden vreemde stoffen de kristallisatie in hooge mate beïnvloeden. Wij behoeven hierbij slechts te denken aan het feit, dat keukenzout, dat gewoonlijk in cubi kristalliseert, uit een oplossing, die ureum bevat, in den vorm van octaëders kristalliseert. Ook de invloed van verschillende kleurstoffen en colloïden op den kristalgroei, ten gevolge van hun adsorptie op bepaalde kristaloppervlakken, is algemeen bekend. Gebleken is nu, dat analoge verschijnselen zich ook bij de kristallisatie van ammoniumsulfaat doen gelden.



Fig. 6a. Ammoniumsulfaat van de Cokesfabriek van Staatsmijn Maurits (natuurlijke grootte).
Links zout uit 1933; rechts zout uit 1934.

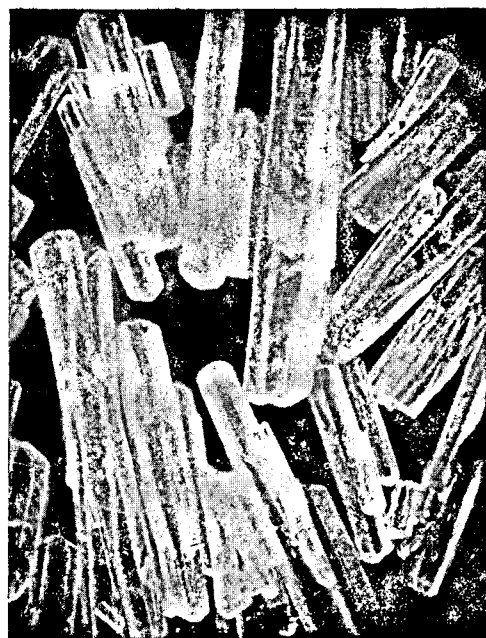


Fig. 6b. Monsters van fig. 6a ($13\times$ vergroot).

Gewoonlijk wordt voor de technische bereiding van ammoniumsulfaat zwavelzuur gebruikt dat volgens het loodenkamer-procédé wordt vervaardigd. Zooals bekend is, zijn de voornaamste verontreinigingen van dit zuur arseen, ijzerverbindingen, aluminiumverbindingen en stikstofoxyden. Aan deze



Fig. 7a. Tweeling-kristallen van ammoniumsulfaat (cokesfabriek-zout). Natuurlijke grootte.



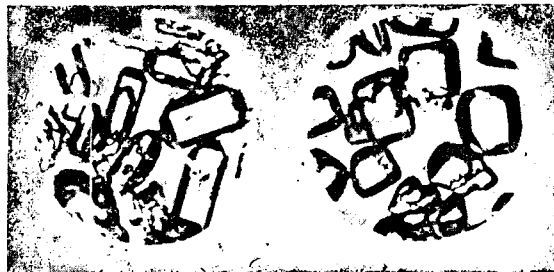
Fig. 7b. Monster van fig. 7a (13 × vergroot).

laatste verontreiniging komt gewoonlijk weinig betekenis toe, daar bij de verdunning van het zwavelzuur met de moederloog de stikstofoxyden grotendeels ontwijken. Zooveel te meer betekenis meende men vroeger echter aan het arsenicum toe te moeten kennen en in de technische literatuur vindt men dan ook verschillende wegen aangegeven om zwavelzuur van arseenverbindingen te bevrijden met het doel dit gezuiverde zuur toe te passen voor de vervaardiging van grofkristallijn ammoniumsulfaat. Verder onderzoek leerde echter, dat aan het arsenicum toch geen groote rol toegekend mocht worden wat betreft de beïnvloeding van de ammoniumsulfaatkristallisatie.

Integendeel leerde men, dat hiervoor de ijzer- en aluminiumverbindingen practisch geheel verantwoordelijk gesteld moeten worden. Behalve in de oudere octrooiliteratuur, b.v. in de Fransche octrooischriften 637.977 en 638.997 en in het bijzonder in het Fransche octrooischrift 663.105 vindt men hieromtrent interessante mededeelingen in het artikel van Gluud, Klempt en Ritter in de Ber. Gesellschaft Kohlentechnik⁸⁾. Door ammoniumsulfaat uit oplossingen met een steeds toenemend ferrogelalte te doen uitkristalliseeren, heeft men ten duidelijkste aan kunnen toonen, dat de ferrozouten de kristallisatie van ammoniumsulfaat in langgerekte kristallen bevorderen. In fig. 8 reproduceeren wij een foto uit

⁸⁾ Loc. cit.

het genoemde artikel, waaruit deze invloed blijkt. In dit gehalte aan ferrozouten moet de oorzaak gezocht worden van het verschijnsel, dat het ammoniumsulfaat, dat als bijproduct van de cokesfabricage verkregen wordt, steeds den naaldvorm heeft in afwij-



0.0 g Fe/l

0.5 g Fe/l



1.0 g Fe/l

2.4 g Fe/l

Fig. 8., Invloed van ferrozouten op de kristallisatie van ammoniumsulfaat.

king van het zout, dat via het gipsprocédé uit synthetischen ammoniak wordt bereid en dat gewoonlijk in dikke, korte kristallen wordt vervaardigd.

Tevens vermeldt echter deze publicatie, dat bij deze proeven werd gevonden, dat bij aanwezigheid van ferri-, aluminium- of chroomzouten in het geheel geen behoorlijke kristallisatie van het ammoniumsulfaat te bewerkstelligen was.

Daar bij de winning van zwavelzuren ammoniak in het lichtgas- of cokesbedrijf de saturatorvloeistof doorlopend met allerhande reduceerende stoffen in aanraking is, bevindt zich het ijzer in de saturatorvloeistof dezer bedrijven practisch geheel in den ferro-vorm; bij de bereiding van zwavelzuren ammoniak uit synthetisch verkregen ammoniak blijft het ijzer echter in den ferri-vorm. Men moet dus verwachten, dat bedrijven, die bijproduct-ammoniak verwerken, er gemakkelijker in zullen kunnen slagen een grofkristallijn product te bereiden dan die bedrijven, welke slechts synthetischen ammoniak verwerken.

Onze eigen onderzoekingen en ervaringen zijn hiermede geheel in overeenstemming. Wij vonden, dat ferri-, aluminium- en chroomzouten de kristallisatie van het ammoniumsulfaat in hooge mate verstoren en zelfs bleek ons, dat in een bedrijf, hetwelk slechts synthetischen ammoniak verwerkt, ook bij in acht nemen van de voren besproken physische voorwaarden, die bij een cokesfabriek-saturator zulke gunstige resultaten geven, geen tevredenstellende kristallisatie is te verkrijgen. Slechts de aanwezigheid der vorengenoemde zouten moest verantwoordelijk worden gesteld voor de bezwaren, welke de

ammoniumsulfaat-fabricatie uit synthetischen ammoniak volgens het saturatorprocédé gewoonlijk ondervindt.

Tevens bleek ons, dat de aanwezigheid dezer zouten nog een ander storend verschijnsel veroorzaakt. Uit de practijk der sulfaatbereiding is het bekend, dat men bij voorkeur den saturatorinhoud op een zoo laag mogelijken zuurgraad houdt⁹⁾. Niet alleen werkt een verhooging van den zuurgraad de vorming van kleine kristallen in de hand, maar ook is bij hooger en zuurgraad de slijtage en corrosie van de apparatuur belangrijk grooter dan bij lageren zuurgraad. Bekend is nu echter, dat men in schijnbare tegenspraak met het hierboven vermelde, bij gebruik van synthetischen ammoniak gedurende de bedrijfsperiode van een saturator, steeds gedwongen is den zuurgraad van de badvloeistof langzamerhand te verhoogen, om nog een behoorlijk product te kunnen afleveren. Bij een slechts enkele uren in bedrijf zijnden saturator kan men gemakkelijk werken met een zuurgraad van 1 à 2%; bedraagt de bedrijfstijd verscheidene dagen, dan is men, om nog behoorlijk zout te kunnen fabriceren, veelal gedwongen den zuurgraad tot 4 à 6% te verhoogen.

Wij vonden nu, dat dit aan de aanwezigheid der zouten met de 3-waardige ionen ferri, aluminium en eventueel ook chroom moet worden toegeschreven. Wanneer men n.l. aan een moederloog uit het „synthetische” bedrijf, waarvan men den zuurgraad op 4 à 6% heeft moeten instellen, wat ammoniak toevoegt, ziet men een bruine verkleuring en vaak ook een bruin vlokkelig neerslag ontstaan, reeds lang voordat de vloeistof neutraal wordt. Uit de aan verontreinigingen rijke moederloog ontstaat een ijzer-, aluminium-, arseenhoudend colloidaal complex; het bleek ons, dat dit complex in nog veel sterkere mate de kristallisatie van het ammoniumsulfaat stoort dan een gelijke hoeveelheid van deze in kristalloide oplossing aanwezige stoffen.

Eveneens werd door een uitgebreid quantitatief onderzoek naar het gehalte aan verontreinigingen, in het bijzonder ferri en arseen, zoowel van de moederloog als van het geproduceerde zout gedurende verscheidene bedrijfsperioden van een saturator, aangetoond, dat, naarmate een saturator langer in bedrijf is, het gehalte der moederloog aan deze verbindingen grooter wordt. Gedurende de eerste dagen dezer bedrijfsperiode wordt met het geproduceerde zout minder ijzer en arseen afgevoerd dan wordt aangevoerd met het zuur en door corrosie der apparatuur; een verhooging der concentratie van de badvloeistof aan deze verontreinigingen vindt dus plaats, totdat deze afvoer en aanvoer aan elkaar gelijk zijn geworden. Om nu deze grootere hoeveelheid verontreinigingen in de badvloeistof in oplossing te houden, is men gedwongen den geheelen saturatorinhoud op een hooger en zuurgraad te houden, te meer daar zelfs op de plaatsen van den ammoniakinvoer een neerslaan der verontreinigingen geheel voorkomen moet worden, om overmatige kernvorming geheel te vermijden. Wij zien dus, dat deze verontreinigingen eveneens de oorzaak zijn, dat men gedurende een bedrijfsperiode een saturator op steeds hooger en zuurgraad moet instellen; hierdoor wordt de vorming

van kleine kristallen in de hand gewerkt en neemt de slijtage der apparatuur toe.

Hieraan aansluitend dient nog vermeld te worden, dat de verontreinigingen, die met het zout uit het bad worden afgevoerd, hoofdzakelijk op het oppervlak der kristallen geadsorbeerd zijn. Men kan dit gemakkelijk aantoonen, door de verschillende zeeffracties van een bepaald zoutmonster op het gehalte aan verontreinigingen te analyseeren; men vindt dan, dat de fractie der kleine kristallen belangrijk meer verontreinigingen bevat dan de fractie der grovere kristallen. Hoe grover men dus de kristallen in het begin eener bedrijfsperiode maakt, des te minder oppervlakte voor het transport der verontreinigingen is beschikbaar en des te sneller neemt het gehalte aan verontreinigingen in de circuleerende vloeistof toe. Wij bespraken reeds, dat deze toenemende verontreiniging der moederloog de vorming van groote kristallen bemoeilijkt; er zal zich dus tenslotte een evenwicht instellen, waarbij de kristallen een zoodanige grootte en dus een zoodanig totaal oppervlak hebben, dat alle nieuw aangevoerde verontreinigingen juist kunnen worden afgevoerd. Het spreekt vanzelf, dat met deze evenwichtsconcentratie der verontreinigingen een zeer bepaalde zuurgraad der badvloeistof correspondeert.

Voorgestelde maatregelen. Het is duidelijk, dat men, zoo gauw men den storenden invloed dezer verontreinigingen op de kristallisatie van het ammoniumsulfaat had erkend, heeft getracht deze zooveel mogelijk op te heffen. In het reeds genoemde Fransche O. S. No. 663.105 van Henri Hélin vindt men de wegen, die hiertoe kunnen worden gevolgd, duidelijk beschreven. Na als eerste deel der uitvinding aangegeven te hebben, dat verdunning van den in te leiden ammoniak, waarvan de concentratie in het „synthetische” bedrijf gewoonlijk 100 % bedraagt, met stoom, lucht en/of een ander inert gas, gewenscht is, vervolgt het: „On sait d'autre part que le volume, la couleur et la résistance (dureté) des cristaux de sulfate d'ammoniaque peuvent varier sous l'influence d'impuretés (fer, arsénic, particules charbonneuses) contenues, soit dans l'ammoniaque, soit dans l'acide sulfurique et cette influence peut être elle-même variée ou annihilée par l'introduction d'autres corps dans le bain ou l'ammoniaque. De même, l'introduction semblable de certains corps sans action sur les impuretés citées peut avoir une certaine influence sur le sulfate lui-même. A titre d'exemple, les sels de fer se trouvant comme impuretés, dans l'acide sulfurique du commerce peuvent être précipités par une amenée de H₂S. La présente invention a également pour objet l'introduction dans le bain ou dans l'ammoniaque, sous une forme quelconque, de corps choisis dans chaque cas, soit pour diminuer ou annuler l'action des impuretés contenues dans le bain, l'ammoniaque ou la vapeur d'eau ou le gaz de dilution de l'ammoniaque, soit pour agir directement sur le volume ou la résistance des cristaux formés.

A titre d'exemple, on peut précipiter les sels de fer se trouvant dans l'acide sulfurique du bain en introduisant dans le courant gazeux dirigé vers le saturateur une certaine quantité de H₂S, ou rendre ce courant plus ou moins oxydant ou plus ou moins réducteur en y ajoutant en proportions convenables des corps oxydants (oxygène, air, anhydride car-

⁹⁾ Cummings, Gas J. 172, 358 (1925).

bonique, etc.) ou des corps réducteurs (CO , H_2 , H_2S , etc.) Les milieux suivant qu'ils soient ou oxydants, ou réducteurs, stabilisent les sels de fer en sels ferriques ou en sels ferreux, ce qui influence sur le volume des cristaux de sulfate (les sels ferriques produisant des cristaux très fins).

On peut aussi introduire des réactifs convenables sous forme liquide, soit directement dans le bain ou dans le courant d'eau-mère alimentant le saturateur."

Hier wordt dus beschreven het bevorderen eener goede ammoniumsulfatekristallisatie zoowel langs indirecten weg door beïnvloeding van de in het bad aanwezige verontreinigingen, als langs directen weg, door toevoeging van stoffen, die de ammoniumsulfatekristallisatie zelf begunstigen. In het bijzonder wordt het gedrag der ijzertzouten besproken waar van opgegeven wordt, dat zij verwijderd kunnen worden door neerslaan van het ijzer met behulp van H_2S of dat zij op een bepaalde oxydatietrap gestabiliseerd kunnen worden door toevoeging van reduceerende of oxydeerende stoffen, al naar de behoefte. Ook hier vindt men reeds duidelijk vermeld, dat de aanwezigheid van ferrizouten de vorming van zeer kleine kristallen veroorzaakt.

Hetzelfde, maar minder algemeen gesteld, vindt men terug in het Deutsche O. S. 598.733 van de Gewerkschaft des Steinkohlenbergwerks Ewald. Ter vervanging van de door Hélin toegepaste verdunning van den ammoniak past men hier een roerwerk toe om de badvloeistof in beweging te houden, terwijl de ferrizouten door toevoeging van H_2S of een sulfide tot ferrozouten worden gereduceerd. Het is duidelijk, dat men hiermede slechts het drie-waardige ijzer onschadelijk maakt, terwijl het aluminium, waarvan in het zwavelzuur ook vaak zeer belangrijke hoeveelheden als verontreiniging voorkomen, niet wordt weggenomen. Ook de chroomzouten, indien aanwezig, blijven onaangetast. Bovendien heeft deze methode nog een tweede bezwaar, waardoor zij bij de moderne fabricatie van het ammoniumsulfate praktisch niet kan worden toegepast. Zooals bekend is, wordt in de moderne sulfatfabriek, waar slechts synthetische ammoniak wordt verwerkt, steeds meer het zuurbestendige chroomnikkelstaal toegepast voor den bouw van saturatoren, centrifuges, pijpleidingen en goten. Dit materiaal, dat in reduceerend milieu onbestendig is tegen zwavelzuur, dankt zijn toepassingsmogelijkheid in dit speciale geval aan de afwezigheid van reduceerende stoffen in de moederloog. In de fabriek, die ammoniak uit kolendestillatiegassen verwerkt, is dit materiaal dan ook onbruikbaar. Zet men nu ferrizouten om in ferrozouten, dan verliest daarmee het chroomnikkelstaal zijn bestendigheid tegenover de zwakzure moederloog, zoodat weer naar de oude materialen voor de constructie der fabriek gegrepen moet worden.

Het Deutsche octrooischrift 563.552 der Gesellschaft für Kohlentechnik m.b. H. in Dortmund-Eving beschrijft een werkwijze, die speciaal voor de cokes- en gasfabrieken is uitgewerkt, waarbij men de ijzertzouten neerslaat met behulp van ammoniak als ferrihydroxyde. In een nevencircuit wordt daatoe de moederloog, eventueel na oxydeeren van ferro tot ferri door doorleiden van lucht, met overmaat ammoniak behandeld, waarna deze, na te zijn gefiltreerd, weer in den saturator wordt teruggeleid. Natuurlijk wordt de moederloog op deze wijze ook van alumi-

nium en eventueel aanwezig chroom gezuiverd. Deze zeer gecompliceerde en practisch bijna onuitvoerbare methode heeft het nadeel, dat hiermede de ijzerionenconcentratie van de moederloog toch nog niet zoo laag is te verkrijgen, dat de ammoniumsulfatekristallisatie hiervan geen nadeelige gevolgen ondervindt. Door na te gaan hoeveel versch zwavelzuur met een bepaald gehalte aan ferrizouten aan de ammoniakale moederloog moet worden toegevoerd om in den saturator een zuurgraad van enkele procenten te onderhouden, kan men gemakkelijk het gehalte aan ferri-ionen der moederloog berekenen. Ook deze werkwijze brengt dus geen practisch bruikbare oplossing van het probleem der kristallisatie van ammoniumsulfate tot grove kristallen.

Procédé der Staatsmijnen in Limburg. Den Staatsmijnen in Limburg gelukte het nu een methode te vinden, waarbij in zuur milieu door een goedkope toevoeging de ferri-, aluminium- en chroomionen in een zoodanigen vorm worden neergeslagen, dat zij de kristallisatie van het ammoniumsulfate niet verstoren. In het Fransche O. S. No. 767.290 der Staatsmijnen is deze uitvinding beschreven¹⁰⁾. Bij nauwkeurige regeling van den zuurgraad bleek het n. mogelijk door toevoeging van phosphorzuur of phosphaten aan de badvloeistof bij de werkt temperatuur de ionen ferri, aluminium en chroom practisch geheel te verwijderen, waarschijnlijk in den vorm van phosphaten; tevens bleken deze neerslagen, in tegenstelling met de colloïdale ferri-arsen-neerslagen, die bij neutralisatie van de moederloog precipiteeren, de vorming van grove kristallen niet te verhinderen.

Het is duidelijk, dat deze werkwijze al zeer eenvoudig kan worden toegepast. Men behoeft slechts aan de saturatorvloeistof zooveel phosphorzuur of in verdund zwavelzuur oplosbaar phosphaat toe te voegen als met de aanwezige hoeveelheid van de drie-waardige ionen Fe, Al en Cr correspondeert en tegelijkertijd de badvloeistof op een voldoende lagen zuurgraad, bij voorkeur beneden 1.5 %, in te stellen. Het gevormde neerslag der phosphaten kan samen met de kristallen uit den saturator worden verwijderd. Een overmaat van phosphaat-ionen, die in de badvloeistof zou kunnen geraken, stoort de ammoniumsulfatekristallisatie geenszins, wanneer deze phosphaat-ionenconcentratie tenminste niet al te hoog wordt. Het bedrijf ondervindt dus geen enkele complicatie zooals b.v. het circuleeren van de moederloog in een nevencircuit, het filtreeren der moederloog of het onderhouden van een reduceerend milieu door toevoeging van chemicaliën, waardoor men in de materiaalkeuze wordt beperkt.

Het effect, dat deze verwijdering der driewaardige ionen heeft op den groei der kristallen, moge blijken uit tabel 1, waarin gegevens zijn samengevat, die in het dagelijksch bedrijf van het Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen zijn verkregen bij het verwerken van synthetisch bereiden ammoniak. De figuren 9a en 9b geven afbeeldingen van de ammoniumsulfatekristallen, verkregen met de in tabel 1 aangeduide drie procédés.

¹⁰⁾ Daar de betreffende Nederlandsche octrooiaanvraag nog niet openbaar is gemaakt, verwijzen wij hier naar het overeenkomstige Fransche octrooischrift, dat wel is verschenen.

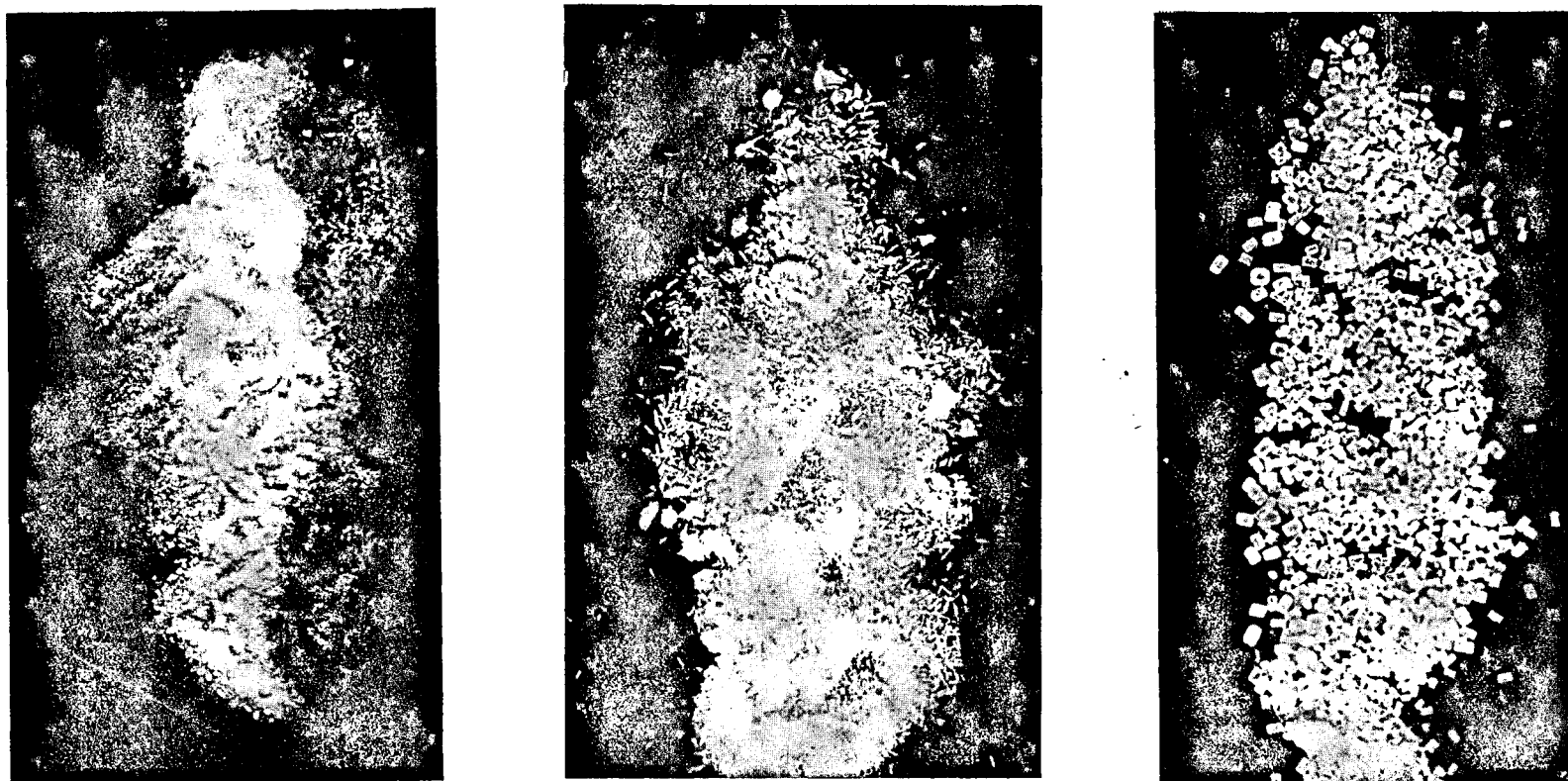


Fig. 9a. Ammoniumsulfaat van het Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen in Limburg (natuurlijke grootte).

Links: fysische en chemische kristallisatievoorwaarden slecht.

Midden: fysische kristallisatievoorwaarden verbeterd.

Rechts: fysische en chemische kristallisatievoorwaarden verbeterd.

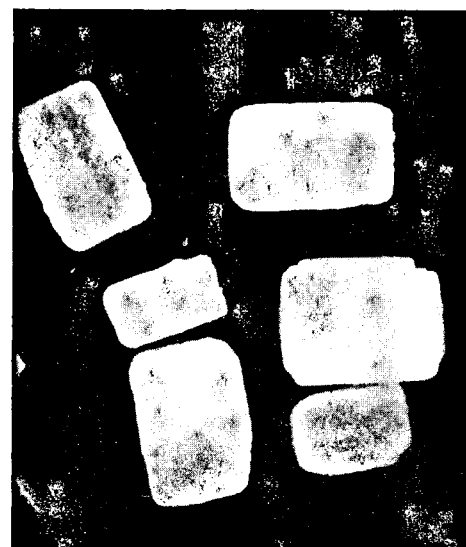
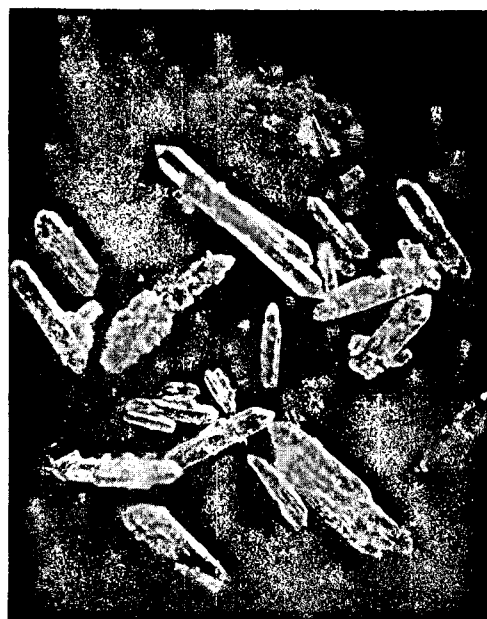
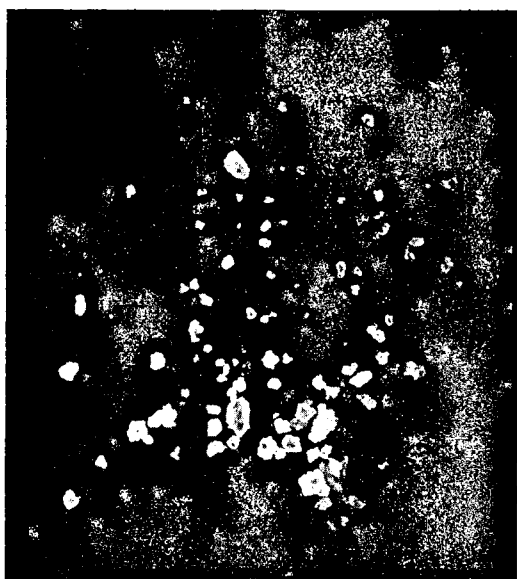


Fig. 9b. Monsters van fig. 9a (10 × vergroot).

Kristallisatievoorwaarden in den saturator	Zeefanalyse droog product				H ₂ O-gehalte van gecentrifugeerd product
	> 2 mm	2—0.5 mm	0.5—0.2 mm	< 0.2 mm	
Slechte fysische en chemische voorwaarden		8	25	67	4 %
Fysische voorwaarden verbeterd ¹⁾		33	40	26	1.2 %
Fysische en chemische voorwaarden verbeterd ²⁾	8	84	5	3	0.35 %

¹⁾ Ammoniak onder overdruk van 1 at en verdund met 1500 kg stoom per t NH₃, regelmatig verdeeld in de badvloeistof geperst.

²⁾ Ammoniak zonder overdruk en zonder verdunning met stoom of lucht ingeleid, slechts voor regelmatige verdeling van den aangevoerden ammoniak in de badvloeistof zorg gedragen. Chemische zuivering der moederloog toegepast volgens procédé der Staatsmijnen in Limburg.

Ter nadere beschrijving der werkwijze citeren wij nog de vergelijkende voorbeelden van het bovengenoemde Fransche octrooischrift:

Exemple. 1. Dans un appareil de saturation, qui comporte 13 m³ de lessive-mère saturée au sulfate d'ammonique, se trouvant à une température d'environ 108 °C avec une teneur d'ions ferriques de 2 grammes par litre et de 6% d'acide sulfurique libre, on introduit un mélange de gaz ammoniacque synthétique, d'air et de vapeur, en même temps qu'on maintient le degré d'acidité du bain par addition équivalente d'acide sulfurique technique 59—60° Bé avec une teneur de composés ferriques de 0.5 grammes par litre.

L'apport de gaz ammoniacque et d'acide sulfurique est réglé de telle façon que la production de sulfate d'ammoniacque atteigne 75 tonnes par 24 heures.

Le sulfate d'ammoniacque qui se forme, est retiré de façon régulière de l'appareil. Après centrifugation et séchage on obtient un produit dont les cristaux présentent un rapport de longueur à largeur d'environ 10:1.

L'analyse au tamis donne: 25% de cristaux > 0.5 mm et 71.5% > 0.2 mm.

En raison de la présence d'ions ferriques et d'arsenic, l'on ne peut abaisser le degré d'acidité du bain, sinon on pourrait donner lieu à des séparations nuisibles de combinaisons colloïdales ferro-arsénicales.

Exemple 2. On ajoute au liquide du bain, dont la composition initiale correspond, par exemple, à celle de l'exemple 1. 20 kg par heure de superphosphate à 14%.

Au surplus, le degré d'acidité du bain est abaissé de 0.5—1% d'acide sulfurique libre. La teneur en ions ferriques de la lessive-mère tombe ainsi à environ 0.04 grammes par litre. Alors que toutes les autres conditions physiques et chimiques, composition de l'acide introduit, quantité de sulfate produit, restent les mêmes, l'on obtient, à présent, un produit dont les cristaux présentent un rapport de longueur à largeur de 1.5:1.

L'analyse au tamis donne: 77.5% > 0.5 mm et 98% > 0.2 mm. Le produit ne donne pas lieu à formation de poussières et n'a presque aucune tendance à s'agglutiner.

In 't bijzonder is dit procédé van belang voor die bedrijven, waar synthetische ammoniak verwerkt wordt; daar echter ook storende Al-zouten op deze wijze verwijderd kunnen worden kan het onderomstandigheden ook van belang zijn voor bedrijven, die bijproduct-ammoniak verwerken.

Men verkrijgt op deze wijze een grofkristallijn product met alle daarvan reeds in de inleiding genoemde voordeelen, te weten:

1. practisch geen neiging meer tot samenbakken;
2. gemakkelijke strooibaarheid;
3. geen wegwaaien bij het uitstrooien;

4. product laat zich gemakkelijk gelijkmatig over den akker verdeelen,

waardoor het dus bij den afnemer gaarne gezien is.

Bovendien is gebleken, dat de productie van dit grofkristallijne zout goedkoper is dan het in het voorbeeld 1 besprokene. Opgemerkt moet worden, dat men, bij toevoeging van 14%-ig superphosfaat aan de saturatorvloeistof en bij afvoer der reactieproducten met het sulfaat, de toegevoegde stof als ammoniumsulfaat betaald krijgt. Het nieuwe bedrijf brengt dus in het geheel niet meer kosten mede. Om de verdere voordeelen bij de toepassing in het „synthetische” bedrijf te schetsen, zullen wij de verschillende onderdeelen van het bedrijf afzonderlijk bespreken.

Saturator. Het vloeistofbad heeft nu ½—1% vrij zuur in plaats van vroeger 5% en meer. De levensduur der materialen in den saturator is hierdoor meer dan verdubbeld.

Vroeger moest iedere saturator ongeveer iederen vierden dag gedurende 8 of meer uren uit bedrijf worden genomen om aankorsten te verwijderen. Dit is overbodig geworden. Door het vermijden dezer onderbrekingen heeft men nu een regelmatiger bedrijf, een gelijkmatig product, een eenvoudiger bediening en vooral een belangrijke vergrooting van de capaciteit der installatie. Bovendien is een overbelasting van een saturator bij toepassing der nieuwe werkwijze van veel minder invloed op de zeefanalyse van het product dan vroeger.

Centrifuge. Het grofkristallijne zout laat zich veel gemakkelijker van de moederloog scheiden. Het toerental van de centrifuges kan daardoor veel lager gekozen worden (b.v. in plaats van 500 zelfs 290 omwentelingen bij continu loopende centrifuges); toch verkrijgt men daarbij een belangrijk droger product. Dit blijkt uit de gegevens van tabel 1.

Door het geringe toerental neemt de bedrijfszekerheid der centrifuge belangrijk toe, haar levensduur kan op 3 maal zoo groot worden geschat, waardoor men minder resevedeelen in voorraad behoeft te houden, terwijl bovendien het stroomverbruik der centrifuges belangrijk lager is.

Transportinrichtingen voor vochtig zout en moederloog. Tengevolge van het lagere gehalte aan vrij zuur van het vochtige zout en van de moederloog is de slijtage der transportinrichtingen veel geringer. Zoutafzettingen en daarmee gepaard gaande verstoppingen treden veel minder op dan vroeger.

Droog- en neutraliseerinrichting. Door het lage zuur- en vochtgehalte van het gecentrifugeerde zout is een neutraliseering overbodig. Zoowel de bediening dezer inrichting als de recuperatie van de daarbij gebruikte overmaat ammoniak vervalt daardoor.

Voor het drogen van het zout kan een zeer eenvoudige, stilstaande droger worden toegepast, waarin het zout over een latten-inbouw naar beneden valt, onder gelijktijdig inblazen van warme lucht onder in den droger.

Opslag. Een verder voordeel is, dat het grofkristallijne-zout, voordat het wordt opgeslagen, geen zeef- en breekinstallatie behoeft te passeeren om bij de droging ontstaan stof en kluitjes af te scheiden en verder te bewerken. Het toepassen van zware brekers, om het zout na den opslag fijn te malen, is overbodig geworden.

Door de genoemde voordeelen verkrijgt men bij toepassing van het procédé der Staatsmijnen in bestaande fabrieken een belangrijke besparing aan bediening en stroomkosten, terwijl in het bijzonder de rekening onderhoud belangrijk wordt ontlast. Bij den bouw van nieuwe fabrieken kan men door gebruik te maken van deze werkwijze de installatie belangrijk kleiner en eenvoudiger kiezen dan vroeger het geval was; het te investeren kapitaal kan daardoor verscheidene tientallen procenten lager worden geraamd, terwijl van den beginne af de productie van een op de markt zeer gezien product kan worden gegarandeerd.

Samenvatting.

Het wordt van steeds meer belang voor de ammoniumsulfaatfabrikanten hun product zoo aantrekkelijk mogelijk te maken; de vervaardiging van het product in grof-kristallijnen vorm vindt daarom allerwegen aandacht.

De factoren, die de kristallisatie van het ammonium-sulfaat beïnvloeden, splitsten wij in fysische en chemische. De fysische factoren, waarvan de voornaamste zijn het homogeen houden van de geheele badvloeistof en het handhaven van een constante samenstelling dezer badvloeistof, werden besproken. Bij de bespreking der chemische factoren werd de aandacht gevestigd op den invloed van ferrozouten, waardoor de kristallen een langgerekten vorm verkrijgen en op den bijzonder storenden invloed van ferri-, aluminium- en chroomzouten. Enkele werkwijzen, om deze storende metaal-ionen uit de badvloeistof te verwijderen, werden nader toegelicht, waarbij bijzondere aandacht werd besteed aan het nieuwe procédé der Staatsmijnen in Limburg¹¹⁾. Bij dit procédé worden de driewaardige metaal-ionen met behulp van fosphaten neergeslagen.

Aan de hand van bedrijfsgegevens werd aange- toond, dat, door het in acht nemen der besproken fysische en chemische kristallisatie-voorwaarden gemakkelijk een aantrekkelijk, grof-kristallijn ammoniumsulfaat kan worden vervaardigd.

Lutterade, Stikstofbindingsbedrijf der Staatsmijnen in Limburg.

BOEKAANKONDIGINGEN.

530.145:541.56(022)

W. Heitler, Quantentheorie und homöopolare chemische Bindung. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1934, 102 pp., 17 × 24 cm, RM. 9.50.

Dit werk is een overdruk uit het „Handbuch der Radiologie“ (Band VI, deel 2, pag. 485—585, 2e druk), maar vormt niettemin een op zich zelf staand geheel. Het geeft een overzichtelijke samenvatting van de resultaten, die de moderne quantentheorie heeft opgeleverd op het gebied der chemische binding.

In het jaar 1927 heeft de schrijver in samenwerking met F. London de homöopolare binding van het waterstofmolecuul quantenmechanisch behandeld. Daarbij werd gevonden, dat twee niet-aangeslagen waterstofatomen een

¹¹⁾ Fransch octrooischrift 767.290; octrooi in Nederland en in verschillende andere landen aangevraagd.

molecuul kunnen vormen, wanneer hun electronen anti-parallel spin hebben.

Het waterstofmolecuul vormt, als eenvoudigste geval, ook het begin van het hier besproken boek. Bij de uitbreiding van de theorie op de wisselwerking tusschen verscheidene atomen met meer ingewikkelde electronenconfiguraties, wordt gebruik gemaakt van groepentheoretische beschouwingen. Daar deze voor vele lezers, die zich overigens voor het behandelde onderwerp interesseeren, bezwaren kunnen opleveren, heeft de schrijver de resultaten daarvan in eenvoudigen vorm samengevat, zoodat de toepassingen, die daarna van de theorie gemaakt worden, door ieder, die zich met de behandeling van het waterstofmolecuul heeft vertrouwd gemaakt, gemakkelijk kunnen worden gevolgd. Daar een strenge mathematische behandeling trouwens nog slechts in de meer eenvoudige gevallen mogelijk is, moeten dikwijls veronderstellingen worden ingevoerd, om tot een meer algemeen beeld te komen.

Door zijn helderen betoogtrant en de overzichtelijke wijze, waarop hij de stof heeft ingedeeld, is de schrijver er in geslaagd het boekje voor chemici, die met de grondslagen der nieuwe quantentheorie eenigszins bekend zijn, zeer leesbaar te maken, zoodat het aan hen, wegens het fundamenteele karakter van het onderwerp, ten eerste kan worden aanbevolen.

Ten slotte zij vermeld, dat een uitgebreide literatuurlijst, die van de activiteit op dit gebied getuigt, is toegevoegd.

J. P. van der Hammen.

* * *

660:541.1(021)

Dr. Josef Holluta, Die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie. F. Enke, Stuttgart, 1934, 354 pp., 66 fig., 16 × 25 cm, RM. 20.—, geb. RM. 22.—.

Een buitengewoon handig boek voor den theoretisch opgeleiden chemicus om zijn kennis in praktijk te brengen. Vrijwel alle gebieden der theoretische chemie zijn zeer in het kort behandeld en in korten vorm toegepast, zoodat bijna de geheele technologie een beurt krijgt (apparaten zijn niet besproken).

Enkele voorbeelden zijn meer uitvoerig behandeld, zoodat men hierin een handleiding kan vinden om ook niet genoemde gevallen zelfstandig uit te werken.

Het tweede doel van dit boek, n.l. om den praktijkchemicus meer inzicht te geven in de theorie, lijkt rec. niet bereikt, omdat hiervoor de behandeling der theorie veel te beknopt is. Een grondige chemische kennis lijkt onontbeerlijk, om met vrucht dit boek te kunnen gebruiken.

A. Brester.

* * *

66 + 6201 + 543(08)

Ir. A. Slingervoet Ramondt, Leerboek van eenige toepassingen der chemie. Drukkerij en Uitgeverij v. h. C. de Boer Jr., Den Helder, 1934, 208 pp., 64 fig. en een uitslaande plaat, 16 × 25 cm, geb. f 6.50.

Zooals de titel reeds aangeeft, worden in dit boek eenige speciale onderwerpen behandeld, die betrekking hebben op toepassingen der chemie, n.l.

1. Water: overzicht, oplosbaarheden, soorten en onderzoek, p_H -bepaling met de colorimetrische methode, zuivering van drinkwater en ketelvoedingswater.

2. Brandstoffen en smeermiddelen: verbrandingswarmte, vaste, vloeibare en gasvormige brandstoffen, bepaling van de eigenschappen hiervan, rookgassen en onderzoek.

3. Metallografie, met speciale bespreking van de grafieken van verschillende legeringen.

4. Corrosie en andere elektrochemische verschijnselen, primaire en secundaire elementen, het ontstaan en voorkomen van corrosie.

5. Ontploffingsmiddelen: algemeen overzicht met behandeling der verschillende eigenschappen, daarna behandeling der ontploffingsmiddelen afzonderlijk met bereiding en speciale gebruiksmogelijkheden.

Ieder dezer onderwerpen is bijzonder overzichtelijk en duidelijk behandeld, speciaal de nummers 1, 2 en 5. Dit boek kan dan ook aan ieder, die van een of meer dezer onderwerpen iets meer wil weten, worden aangeraden, mits een behoorlijke chemische kennis aanwezig is. Weliswaar gaat aan de bespreking een inleiding vooraf (15 blz.), waarin de allernoodigste grondslagen worden besproken, maar dit kan m. i. hoogstens als repetitorium dienst doen en is zeker niet voldoende om eventuele hiaten in chemische kennis aan te vullen.

Uitvoering en druk zijn keurig.

A. Brester.

* * *

53 + 54(08)

Handbook of Chemistry and Physics, 19th edition. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1934, 1933 pp., 11 × 17 cm, \$ 6.—.

De nieuwe uitgave van dezen Amerikaanschen kalender bevat verschillende belangrijke aanvullingen en verbeteringen. Tot deze aanvullingen behooren o.a. tabellen van de fysieke constanten van mineralen, den weerstand van draden, de viscositeit van water en de oplosbaarheid van gassen in water. Verscheidene geheel nieuwe tabellen zijn toegevoegd, b.v. kristallografische Röntgencijfers en thermodynamische gegevens. Verder is dit werk als naslagwerk belangrijk handiger geworden, aangezien het verdeeld is in 5 deelen, welke door een stijf carton onderling gescheiden zijn. De deelen, die ongeveer even groot zijn, bevatten successievelijk de volgende materie:

1. Mathematical Tables, 2. Properties and Physical Constants, 3. General Chemical Tables, 4. Heat and Hygrometry, Sound, Electricity and Light, 5. Quantities and Units, Miscellaneous Tables.

De uitvoering is weder uitnemend, hetgeen dit werk, mede in verband met den lagen prijs, alleszins aanbevelenswaardig maakt.

W. Adèr.

* * *

613.83 : 615.782(022)

Dr. K. Pohlisch und Dr. F. Panse, Schlafmittelmisbrauch, Georg Thieme, Leipzig, 1934, IV + 170 pp., 2 fig., gekart. RM. 9.60.

De inhoud van dit rijk gedocumenteerde werk ligt veel meer op medisch dan op chemisch terrein. Het bevat o.a. een belangwekkend hoofdstuk over de betrekking van de chemische constitutie tot de werkingwijze der slaapmiddelen. Het boek geeft een beangstigenden indruk van den omvang, dien het gebruik dezer groep van „genotmiddelen” geleidelijk genomen heeft en van de funeste gevolgen hiervan.

P. E. Verkade.

* * *

547.912 : 547.97(022)

Prof. Dr. L. Zechmeister, Carotinoide. Ein biochemischer Bericht über pflanzliche und tierische Polyfarbenstoffe. Julius Springer, Berlin, 1934, XII + 338 pp., 85 fig., RM. 28.—, geb. RM. 29.40.

Deze monografie geeft een uitmuntend overzicht van het hoogst belangrijke en voor het grootste deel zeer recente werk op het zoo interessante gebied der poly-eenkleurstoffen. Het boek laat zich zeer vlot lezen en is ook typografisch uitstekend verzorgd. Het wordt besloten door een aantal fraaie microphotographieën en een tot midden 1934 bijgewerkt literatuuroverzicht, waarin echter ouder werk slechts is opgenomen, voor zooverre het actueel is.

Kennismaking met dit boek zij hier warm aanbevolen.

P. E. Verkade.

* * *

54(023)

Dr. S. C. Bokhorst, Scheikunde in het dagelijksch leven, N.V. Mij. tot Verspreiding van Goede en Goedkope Lectuur, Amsterdam, 1933, 368 pp., geb. f 3.75.

„Dit boek is bedoeld als een eenvoudige inleiding tot de scheikunde, bestemd om den ontwikkelden niet-deskundige eenigermate vertrouwd te maken met de grondslagen, waarop deze wetenschap berust en hun een beknopt overzicht te geven van de scheikundige verschijnselen en van de samenstelling der belangrijkste stoffen, waarmee hij in het dagelijksch leven te maken heeft”. Aldus de schrijver in zijn voorwoord. Naar de meening van ref. heeft hij stellig op voortreffelijke wijze zijn taak volbracht. Het boek munt uit door een juiste keuze der behandelde stof; het is vlot en onderhoudend geschreven en alleszins geschikt om den ontwikkelden leek een indruk te geven van de geweldige beteekenis, die de chemie voor onze huidige samenleving heeft.

P. E. Verkade.

* * *

678(064) (43)

Handbook of the Rubber Exhibition at the Science Museum, compiled by the „Rubber Growers Association” with the assistance of the „Research Association of British Rubber Manufacturers”, in collaboration with the „Science Museum”. His Majesty's Stationery Office, Londen, 1935, 7 d.

Het doel van dezen catalogus is niet slechts een opsomming van de tentoongestelde monsters, artikelen, machines en curiosa, doch tevens een kort overzicht van de rubberindustrie te geven. Men treft in dit boekje korte artikelen aan over: Historical development; Scientific aspect; The rubber plantation; Manufacturing processes; Uses of rubber en Recent developments.

De tentoonstelling is geopend tot April 1935. Afgaande op de opsomming van tentoongestelde voorwerpen is deze van hooge wetenschappelijke en technische waarde; belangstellenden kan een bezoek zeker worden aangeraden.

A. van Rossem.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag den 5^{en} April a.s. houdt Prof. Dr. J. D. van der Waals in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732-734, een lezing over het onderwerp: „Golfmechanica en chemische binding”. Aanvang 8.15 uur.

* * *

Arnhemsche Chemische Kring. In de op 21 Maart 1935 gehouden vergadering hield Prof. Dr. S. C. J. Olivier uit Wageningen een voordracht over de invloed van de waterstofionenconcentratie op de hydrolyse-snelheid en wel in het bijzonder bij de ontleding van organische halogeen-verbindingen en esters.

Aan de hand van curven werd duidelijk gemaakt, dat de invloed der P_H op de reactie op drie verschillende wijzen zich kan openbaren: 1e. De reactie-snelheid daalt bij toenemende P_H tot $P_H 7$, daarna stijgt zij weder. 2e. De reactie-snelheid blijft tot $P_H 7$ constant, dus de H -ionen hebben geen invloed op de snelheid der reactie in waterig milieu; bij een hogere OH -ionenconcentratie wordt de snelheid weer groter. 3e. Noch de H -, noch de OH -ionen hebben invloed op de reactie-snelheid in water.

Aan de hand van vele tabellen met cijfers, die de experimenten in het Wageningse laboratorium hebben opgeleverd, werden voorbeelden van de drie mogelijkheden gegeven; verder werd aangetoond, dat door invoering, zowel van negatieve groepen, bijv. Cl , als wel door positieve, bijv. CH_3 en door de polaire werking der atomen de reactie-snelheid werd gewijzigd, zoals dit theoretisch te voorzien was.

De heldere en boeiende voordracht werd door de toehoorders met grote aandacht gevolgd. Een gedachtewisseling en belang-

stellende vragen naar aanleiding van het voorgedragene bewezen, dat het onderwerp de leden zeer had geïnteresseerd.

* * *

Chemische Kring Batavia. Voor de leden van den Chemischen Kring en introducee's hield Dr. A. G. van Veen een voordracht over een onderzoek, dat door hem in samenwerking met Mej. Ir. A. J. Hijman werd ingesteld, naar de oorzaak der ziekteverschijnselen, die dikwijls optreden na het gebruik van de djenkolboon (djenkolvergiftiging). Spreker gaf een beschrijving van deze boon en van de ziekteverschijnselen, die zij kan veroorzaken. Merkwaardig is, dat deze djenkolgevoeligheid bij de verschillende liefhebbers zeer individueel is.

Het gelukte de oorzaak van deze vergiftiging op te sporen. Zij is n.l. het gevolg van de vorming in het lichaam van kleine, scherpe naaldjes van het z.g. djenkolzuur, die de urinewegen der patienten sterk beschadigen. Dit djenkolzuur is in de djenkolboon in een concentratie van 2 à 2½% voorhanden, in gebonden toestand. Door het organisme wordt deze stof in vrijheid gesteld en via de nieren uitgescheiden, met het bekende gevolg.

Het gelukte ook, de chemische structuur van het djenkolzuur vast te stellen; het behoort tot de zwavelhoudende amino-zuren. Deze stoffen staan de laatste jaren in het centrum der belangstelling, daar ze voor het welzijn van het organisme van groot belang zijn.

Spreker wees verder op het belang van deze vondst ook in botanisch opzicht. Het is niet onmogelijk, dat het djenkolzuur in het lichaam dezelfde functie kan vervullen als het cystine. De mogelijkheid bestaat zelfs, dat de djenkolboon gedeeltelijk voorziet in de cystinebehoefte van de bewoners dezer streken, wier dagelijksch voedsel niet zeer rijk is aan deze zoo belangrijke stof.

Om dit vast te stellen zijn echter nog verdere proeven noodig.

* * *

Bossche Chemische Kring. Vergadering op 15 Maart 1935 in het Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven. Spreker: Dr. W. Uytendaele van het Philips' Lab. Onderwerp: *Gasontladingslampen en hare eigenschappen.*

Spreker vangt zijn voordracht aan met de bespreking van het mechanisme van den stroomdoorgang in een gasontladingslamp. Het stroomtransport heeft plaats door electronen, die uit de kathode vrijkomen. Dat er daarbij licht geproduceerd kan worden, is een gelukkige omstandigheid maar geen noodzakelijkheid. De electronen kunnen n.l. door botsing met de atomen van het gas zoowel tot ionisatie als tot aanslag aanleiding geven. Door terugvallen der aangeslagen atomen in lagere energieniveaus treedt emissie van spectraallijnen op. Dit wordt aan de hand van een bespreking van het waterstofspectrum nader uiteengezet, waarbij de theorie van Bohr in haar eenvoudigste gedaante besproken wordt. Gewezen wordt echter op de vele complicaties, welke zich vanzelfsprekend bij atomen met verscheidene electronen voordoen en die o.a. tot „splitsing" van energieniveaus, en zoo tot het optreden van doublet- en tripletlijnen aanleiding geven.

Het is van belang op te merken, dat het natrium- en het kwikspectrum in zoverre principiëel verschillen, dat het zichtbare licht in het eerste geval die lijn is (de gele natrium-(doublet)-lijn), welke door terugvallen van het atoom uit den eersten aangeslagen toestand in den grondtoestand ontstaat (resonantie-straling); bij kwik daarentegen ligt deze lijn in het ultraviolet, en zijn voor zichtbaar licht overgangen tusschen hogere toestanden noodig. Het gevolg is, dat in een natriumlamp de boogstroom en dampdruk laag (0.01 mm) moeten zijn voor een gunstig rendement; op deze wijze kan n.l. het optreden van hogere toestanden worden beperkt, die hier juist tot onzichtbare straling en dus, uit lichttechnisch oogpunt, tot energieverlies aanleiding geven. Bij kwiklampen daarentegen kunnen hogere stroomsterkten en drukken (tot 1 atmosfeer en hooger) gebruikt worden.

Aan de hand van een demonstratiebuis met neon wordt het karakter eener gasontlading gedemonstreerd, waarbij vooral het optreden der verschillende deelen der ontlading: donkere kathoderuimte, negatief glimlicht, donkere Faradayruimte en positieve zuil, zeer duidelijk te herkennen was. De positieve zuil is meestal het lichtgevende element.

Een technisch nadeel van gasontladingslampen is hun z.g. negatieve karakteristiek, d.w.z. de spanning op de buis neemt af met toenemenden stroom. Dit maakt het gebruik van een stabiliseerend element (weerstand of zelfinductie) noodig.

Eenige karakteristieke eigenschappen der natrium- en kwiklampen werden besproken; behalve het verschil in temperatuur (300° bij natrium, 8000° in het centrum van een kwikzuil:

„koud" licht!) is in het bijzonder de kleine oppervlaktehelderheid bij de natriumlamp in scherpe tegenstelling tot de kwiklamp van belang. In verband hiermede staat, dat natriumlampen een groot „formaat" hebben en practisch niet voor zeer groote vermogens vervaardigd worden.

Na nog gewezen te hebben op het aantasten van den glaswand door den natriumdamp (tegen te gaan door het aanbrengen van een speciaal beschermend glaslaagje) en de noodzaak tot warmte-isolatie om de temperatuur constant te houden (de lamp wordt hiertoe door een vacuümglas omgeven), werd na de pauze het rendement der lampen besproken. Dank zij de gunstige ligging der uitgezonden spectraallijnen, zowel voor natrium als kwik, ten opzichte van het maximum der ooggevoeligheid, vertoonen beide lampen een veelvoud van het rendement van gloeilampen. Tenslotte werd gewezen op de gunstige eigenschappen der behandelde gasontladingslampen t.o.v. gezichtsscherpte, en voor natriumlampen, bovendien t.o.v. verblinding.

De zeer duidelijke, met proeven en demonstraties geïllustreerde, voordracht werd met groote aandacht door de ± 70 aanwezigen gevolgd. Aan het slot bracht de voorzitter den spreker den hartelijken dank der vergadering over, in het bijzonder ook voor de moeite, die deze, hierbij door eenige collega's van het Philips' laboratorium bijgestaan, aan de demonstraties besteed had.

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Op de vergadering van 21 Maart sprak Drs. W. van Tongeren over „*De ontwikkeling van de geochemie in den jongsten tijd*". In April zullen twee vergaderingen plaats vinden. Prof. Dr. J. W. Cook, Londen, spreekt op Dinsdag 2 April, 's avonds te 20 uur, in het Fysisch Laboratorium, Bijlhouwerstraat 6, over „*The carcinogenic hydrocarbons and their relationship to sterols*". Deze vergadering vindt plaats in samenwerking met de Philosophische Faculteit van het Utrechtsche Studentencorps.

We sluiten het seizoen met een bijeenkomst in het Pharmaceutisch Laboratorium, Catharijnesingel 60, met een lezing van Dr. W. G. Burgers, Eindhoven, over „*Rekristallisatie en allotrope omzettingen in metalen in verband met versterkingsverschijnselen*".

PERSONALIA, ENZ.

Ir. A. de Graaff (1910—1935). Op 1 April 1935 is het 25 jaar geleden, dat Ir. A. de Graaff in dienst trad bij de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Antonius de Graaff werd 5 Maart 1887 te Apeldoorn geboren, volgde de R.H.B.S. te Nijmegen en behaalde in 1909 het diploma voor scheikundig ingenieur te Delft. Na nog gedurende bijna een jaar assistent te zijn geweest bij Prof. Böeseken, volgde op 1 April zijn aanstelling tot scheikundig ingenieur bij de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Hij heeft zich daar eensdeels intensief bezig gehouden met de metallurgie, chemie en metallographie van de elementen wolfram en molybdeen, welke, zooals bekend, op groote schaal in de gloei- en radio-lampenindustrie worden toegepast; anderzijds strekken zijn uitvoerige onderzoekingen zich uit over de gloeilamp zelf, welker technische volmaking zijne voortdurende aandacht heeft.

Weliswaar droeg zijn werk uit den aard der zaak een meer intern karakter, diverse hem verleende octrooien op bovengenoemde gebieden in binnen- en buitenland maakten echter, dat zijn werk niet onopgemerkt bleef en hij in vakkringen een internationale bekendheid verwierf.

* * *

Tot buitengewoon hoogleeraar in de kennis en het onderzoek van bouwstoffen aan de Technische Hoogeschool te Bandoeng is benoemd Ir. W. J. T. Amons, waarnemend hoofd van het Laboratorium voor Materiaalonderzoek aan het Departement van Economische Zaken in Nederl.-Indië.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „*Derivaten van aethyleen-1,2-dioxaminezuur*", de heer W. Gaede, geboren te 's-Gravenhage.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen zijn geslaagd: voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde E de heer W. Sjoerdsma en voor het candidaalexamen wis- en natuurkunde F de heer J. D. H. Homan.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het kandidaats-examen wis- en natuurkunde L mejuffrouw P. H. van Marle.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht zijn geslaagd: voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak chemie, de heeren E. C. H. Kolvoort (met lof) en J. Oosterman, en voor het kandidaatsexamen wis- en natuurkunde F de heer A. J. Nijenhuis.

* * *

Op Donderdag 4 April zal des avonds te 8 uur Prof. J. W. Cook (Cancer Hospital, London) in het organ.-chem. laboratorium, Hugo de Grootstraat 25, Leiden, spreken over "The carcinogenic hydrocarbons and their relationship to sterols".

* * *

Prof. Dr. J. Verschaefelt, hoogleeraar aan de Universiteit te Gent (België), zal op Maandag 1 April en Dinsdag 2 April a.s., telkens des n.m. half vier uur, in de groote collegezaal van het gebouw voor Scheikunde der Technische Hoogeschool West-vest 9 te Delft, lezingen houden over „Het meten van oppervlaktespanningen”.

* * *

De Minister van oeconomische zaken heeft een commissie ingesteld, welke zal hebben te rapporteeren over de vraag, of de bereiding van alcohol uit in Nederland geteelde suikerbieten onder de huidige omstandigheden oeconomisch verantwoord is. In deze commissie is o.a. benoemd: tot lid Dr. P. J. H. van Ginneken, directeur van het Instituut voor suikerbieten te Bergen op Zoom.

Aanleiding tot de instelling van deze commissie is geweest de herhaaldelijk bepleite en van andere zijde bestreden wenschelijkheid om in ons land, althans tijdelijk, andere dan hier voortgebrachte suiker te gebruiken. Aan dien wensch zou eventueel kunnen worden voldaan, wanneer het mogelijk mocht blijken, voor de in ons land geteelde suikerbieten, zij het tijdelijk, een andere bestemming te vinden, waarbij voornamelijk is gedacht aan de fabricage van alcohol voor motorbrandstof.

* * *

De afd. Amsterdam van de Ned. Ver. v. empl. werks. in chem. bedrijf en lab. „Chemilabor”, houdt Zondag 7 April om 12 uur een excursie naar het Kol. Instituut. Den deelnemers wordt verzocht te 11 3/4 uur aan den ingang Linnaeusstraat 2 te zijn. De kosten bedragen f0.10.

* * *

Op 1 April a.s. bestaat de zwavelzuurfabriek der firma G. T. Ketjen, thans de N.V. Maatschappij voor zwavelzuurbereiding v/h. G. T. Ketjen & Co., 100 jaar.

TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

W. Heisenberg, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft, zwei Vorträge. S. Hirzel, Leipzig, 1935, 45 pp., RM. 2.—.

D. J. Macnaughtan, S. G. Clarke and J. C. Prytherch, The determination of the porosity of tin coatings on steel. Techn. Publ. of the Int. Tin Res. and Developm. Council, Series A, No. 7, 1935, 9 pp., gratis.

W. E. Hoare. Some fundamental considerations on tinplate. Techn. Publ. I. T. R. and D. C., Ser. A, No. 14, 1935, 15 pp., gratis.

F. D. Weaver, Type metal alloys. Techn. Publ. I. T. R. and D. C., Ser. A, No. 16, 1935, 41 pp., gratis.

P. Schläpfer und R. Bukowski, Untersuchungen über die Bestimmung des freien Kalkes und des Kalziumhydroxydes in Zementklinkern, Zementen, Schlacken und abgebundenen hydraulischen Mörteln. Eidgen. Materialprüfungsanstalt an der E. T. H. in Zürich, 1933, 42 pp.

P. Schläpfer, Die Bedeutung der verschiedenen Zementkomponenten für die Abbinde- und Erhärtungsvorgänge. Referat. Schweiz. Verlags-Druckerei. Basel, 1934, 12 pp.

H. B. Wendeborn, Saugzug-Sintern und Rösten. V. D. I. Verlag G. m. b. H., Berlin, 1934, 116 pp., 34 fig., RM. 10.—.

CORRESPONDENTIE, ENZ.

Ter leen gevraagd: Samec, Die Kolloidchemie der Stärke.

* * *

H. te E. Schrijvers in het Chem. Weekblad ontvangen 25 overdrukjes hunner verhandelingen gratis. Een grooter aantal exemplaren, bedrukt omslag, ander formaat, ander papier worden echter in rekening gebracht.

Desgewenscht kan men vooraf een opgaaft van kosten vragen. Voor de honoraria zie de post op de begrooiting (blz. 739 van jaarg. 1934).

Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz.

Bij de Chem.-Bact. Afdeling van het Rijksbureau voor Drinkwatervoorziening te Utrecht kan op arbeidscontract een adjunct scheikundig-bacterioloog geplaatst worden. Salaris f150.— per maand. Schriftelijke sollicitaties met uitvoerige inlichtingen vóór 1 April a.s. in te dienen bij den Directeur van het Rijksbureau voor Drinkwatervoorziening, Mauritskade 7, 's-Gravenhage. Geen persoonlijk bezoek dan na oproeping. Zie ook de adv. in de afl. van 23 Maart.

* * *

Vakman, ervaren in de toepassing van pancreas voor technische doeleinden, gevraagd voor Hongarije. Zie verder de adv. in de afl. van 9 Maart.

* * *

Voor jongen scheik. ing. bestaat gelegenheid mede te werken aan de uitwerking van een nieuw procédé of een eigen procédé mede te exploiteeren. Zie verder de adv. in de afl. van 23 Maart.

Gevraagde betrekkingen *) (plaatsing gratis voor leden).

No. 87. Scheik. ing., diploma Delft 1926, met praktijk in zeepfabriek en analytisch laboratorium, zoekt betrekking. Eventueel later financiële deelneming.

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

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

No. 268. Scheik. ing., dipl. Delft 1933 (met lof), met een paar jaar praktijk in fabrieken en laboratoria, veelzijdig ontwikkeld en energiek, zoekt een andere betrekking.

No. 269. Chem. drs. (scheikunde, natuurkunde, microbiologie), 33 jaar, 7 1/2 jaar werkzaam in de Java-suikerindustrie, zoekt verandering van positie (Indië of Nederland, eventueel ook buitenland).

VRAAG EN AANBOD.

Ter overneming gevraagd

De Natuur, jaarg. 1919, 1925—1928.

Kleine centrifuge, liefst met electro-motor (127 V).

Eenvoudig microscoop.

Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.

Ter overneming aangeboden:

Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie; deel I, 3e druk (1925); deel III, 2e druk (1923); deel IV, 2e druk (1924).

Ber. deutsch. chem. Ges. 1908—1914.

Wetensch. Bladen 1902, 1905—1912.

Chem. Weekblad 1903 t/m 1934 (in afl.; met enkele verzamelb.).

Chem. Weekblad 1922 t/m 1934, in afl.

Rec. trav. chim. 1920 en '21 en 1928 t/m 1933, in afl.

M. le Blanc, Traité d'électrochimie, 1904.

Abderhalden, Abwehrfermente, 1913.

Oliver Lodge, Atoms and Rays, 1924.

Rec. trav. chim. 1920 t/m 1933, geb.

*) Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, Keizersgracht 732, Amsterdam (met ingesloten porto voor doorzending).