

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

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

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned.-Indië: H. VAN INGEN, Soerabaia.

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

Nr. 30.

Amsterdam, 28 Juli 1906.

3^e Jaargang.

INHOUD: J. H. ABERSON, De oplossing van het stikstofvraagstuk voor den landbouw en de industrie. — M. GRESHOFF, Ingezonden stuk. — Boekaankondiging. — Personalialia, enz. — Ingekomen verhandeling.

De oplossing van het stikstofvraagstuk voor den landbouw en de industrie

DOOR

J. H. ABERSON. ¹⁾

Voor de ontwikkeling van een plant, n.l. een groen gewas, zijn gebleken als onontbeerlijke elementen noodig te zijn: koolstof, waterstof, zuurstof, phorphorus, kalium, calcium, magnesium, ijzer en stikstof. De eerste drie komen in den vorm van kooldioxyd en water in de lucht en in den bodem voor; de daaropvolgende vijf elementen vinden de planten in den bodem in verschillende vormen. Ze vormen bestanddeelen van de rotsmassa's, die door verweering den bouwgrond leverden.

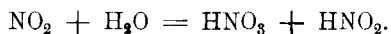
De stikstof vormt wel is waar vier vijfde deel van de atmosfeer, doch in de gesteenten worden geen stikstofverbindingen aangetroffen.

Tal van onderzoekingen hebben aangetoond, dat geen plant leven kan, indien één dezer elementen ontbreekt of niet in een geschikten vorm voorkomt.

De stikstof kunnen de planten het best opnemen in den vorm van nitraten, minder goed als ammoniumverbindingen; alle andere stikstofverbindingen zijn onbruikbaar.

¹⁾ Voordracht gehouden op de Algemeene Vergadering der Nederl. Chem. Vereeniging te Wageningen.

Op een nieuw ontstanen verweeringsgrond, die van minerale bestanddeelen overvloedig voorzien is, begint ook eerst een zeer bescheiden plantenleven, bestaande uit de minsteischende individuen. Maar hoe weinig eischend ze ook mogen zijn, ze hebben voor de vorming van het protoplasma stikstof noodig en dit moet dus aanwezig zijn geweest. Die zeer kleine hoeveelheid stikstof levert het regenwater, waarin ammoniumnitraat en -carbonaat voorkomt. Door de ontleding van gestorven individuen wordt ammoniak gevormd, dat gedeeltelijk vervluchtigt en zich in de lucht verspreidt; hetzelfde is het geval bij het verbranden, waar ammoniak door droge destillatie gevormd wordt. Ten gevolge van elektrische ontladingen ontstaat NO_2 , dat door water in salpeterzuur en salpeterigzuur overgaat:



Deze zuren worden met de ammoniak in het regenwater opgelost en komen daardoor op den grond. De hoeveelheid, die jaarlijks op deze wijze aan den bodem toegevoerd wordt, is zeer afhankelijk van de plaats op aarde. In heete gewesten ten gevolge der vele onweders meer dan in de gematigde. Door BOUSSINGAULT zijn bepalingen verricht; hij vond, als we een gemiddelden regenval van 72 cM. per jaar aannemen, 1,82 K.G. stikstof als ammoniak en 0,88 K.G. stikstof als salpeterzuur, samen 2,7 K.G. stikstof, in gebonden vorm p. H.A. In Rothamsted ¹⁾ zijn gedurende 35 jaren bepalingen van de hoeveelheid stikstofverbindingen in het regenwater uitgevoerd. Hier bedraagt de hoeveelheid 175 lbs. per acre in 35 jaar, omgerekend op de H.A. wordt dit 5 K.G.

Volgens onderzoekingen van SJOLLEMA zou die hoeveelheid salpeterstikstof bij ons per H.A. reeds 4,6 K.G. bedragen.

Wanneer we nu nagaan, dat een goede tarwe-oogst ongeveer 80 K.G. stikstof aan den bodem onttrekt, dan blijkt voldoende, dat de toevoer van de hoeveelheid stikstofverbindingen uit de lucht niet voldoende is. Blijft een verweeringsbodern echter onaangeroord, dan vermeerdert zich de plantengroei gaandeweg, de oude planten sterven en de door hen verzamelde stikstofverbindingen komen door ontbinding den opvolgenden ten goede en tevens krijgen deze de nieuwe aangevoerde stikstof uit de lucht. Dit herhaalt zich jaar in jaar uit, waardoor vrij spoedig een betere plantengroei ontstaat en na jaren kan op deze wijze in den bodern een stikstofvoorraad opgehoopt worden, die den weelderigsten plantengroei kan voortbrengen, waarvan trouwens de oerwouden voorbeelden in overvloed geven.

¹⁾ Memoranda of Rothamsted.

Deze vermeerdering der stikstofverbindingen is echter voor de landbouwers veel te langzaam. Ze gingen dan ook al zeer vroeg, door de ervaring geleid, er toe over, hun gronden zooveel mogelijk terug te geven, wat ze er aan onttrokken; de door mensch en dier geproduceerde uitwerpselen werden verzameld en kwamen in den vorm van stalmest weer op den akker terug, waardoor de bodem met stikstofverbindingen verrijkt werd. Naarmate de cultuur intensiever gedreven werd, moesten andere hulpmiddelen te baat genomen worden tot vermeerdering van den oogst.

De hoogst belangrijke proefnemingen van de Engelsche onderzoekers LAWES en GILBERT, die jaren achtereen op één en denzelfden akker steeds hetzelfde gewas kweekten, wezen uit, dat de oogst voortdurend afnam tot een bepaald minimum, dat echter, door verbouwing van klaver, na dien klaver-oogst de granen een grootere opbrengst leverden dan voor den klaverbouw. Hierdoor werd bewezen, dat de klaver een stikstofverrijkend gewas is. De oorzaak van de stikstofvermeerdering tengevolge van den klaverbouw werd aan het licht gebracht door de geniale onderzoekingen van den duitschen geleerde HELLRIEGEL. Hij toonde aan, dat alle leguminosen in staat zijn, zich met vrije atmosferische stikstof te voeden en dat ze dit in de meeste gevallen liever doen dan met gebonden stikstof, in welken vorm ook. Latere onderzoekingen door prof. BEIJERINCK brachten aan het licht, dat we te doen hebben met een symbiose van de legumiosen en bacteriën, die zich in de knolletjes der wortels ophouden. Deze bacteriën hebben het vermogen vrije luchtstikstof om te zetten in gebonden stikstof; deze verbindingen worden door het vlinderbloemige gewas opgenomen en verwerkt tot stikstofverbindingen, die de plant noodig heeft.

In de knolletjes der vlinderbloemigen kunnen we een hoog gehalte aan stikstofverbindingen verwachten, hetgeen met de onderzoekingen in overeenstemming is.

Zoo vond TROSCHKE bij twee analyses van de knolletjes der blauwe lupine en het daarbij behoorende deel der wortels de volgende cijfers:

Ruw eiwit. Knolletjes 45,3 en 31,6. Wortels 7,1 en 5,2.

Zoo de groene plantendeelen na hun volledige ontwikkeling ondergeploegd worden, kan de hoeveelheid stikstofverbindingen, die hierdoor uit de lucht verkregen is, belangrijk zijn. MAYER vond bij onderzoekingen op kleine perceelen, en daarnaar per H.A. berekend, van 200—400 K.G. N. per H.A. Hoewel deze hoeveelheden zeker niet altijd zullen gevonden worden, is toch een kwantiteit van 100—200 K.G. zeker niet overdreven groot.

Een goede rogge-oogst onttrekt aan den grond \pm 65 K.G. N., derhalve kan de stikstof, door de lupinen verzameld, een volgend jaar ruimschoots voldoen aan de stikstofbehoefte der rogge, als men aanneemt, dat ruim de helft der lupine-stikstof beschikbaar wordt in het volgende jaar. Dit is wel een belangrijk nadeel, dat de stikstofverbindingen van de plantenmassa eerst in de eenvoudigste verbinding, ammonia, moeten omgezet worden en deze verbinding daarna in salpeterzuur. Bij deze omzettingen, die tijd vereischen, komt de stikstof derhalve slechts langzaam ten goede van het gewas en er gaat steeds wat verloren. Tevens gaat een deel over in een moeilijk of zeer langzaam aantastbaren vorm, de humus.

Ook hebben de bacteriologen in den bodem bacteriën gevonden, die vrije stikstof opnemen, en dus den stikstofvoorraad in den bodem vermeerderen. Dat dit geen bijzonder belangrijke hoeveelheden zijn blijkt uit een onderzoek van MILLER, op de drainage-onderzoekingen te Rothamsted ¹⁾. In 1870 was de voorraad stikstof in den bodem gelijk 3504 lbs. In 35 jaar bedraagt de hoeveelheid stikstofverbindingen met den regen in den bodem gebracht, 175 lbs. samen, derhalve 3679 lbs. per acre. In 1905 werd een monster van den grond genomen en onderzocht; het bevatte 2448 lbs., dus een verlies van 1036 lbs. Volgens de drainwateranalysen moest dit verlies 982 lbs. bedragen. Aangezien de monsters grond zeer klein waren, kan men de cijfers als vrij goed overeenstemmend beschouwen. Er volgt in elk geval uit, dat de vermeerdering in 35 jaar niet belangrijk is geweest, niet-tegenstaande men ook Nostocsoorten op den grond gevonden had, die het vermogen hebben vrije stikstof te binden.

Hoewel uit het voorgaande volgt, dat er verschillende bronnen van stikstofverbindingen zijn, die door den landbouw zouden gebezigd kunnen worden, lag het toch voor de hand, om bij de steeds toeneemende intensiteit van het bedrijf naar andere verbindingen om te zien, en daardoor viel vanzelf de aandacht op de guano, de chilisalpeter en de zwavelzure ammoniak. De guano raakte vrij spoedig op; wel wordt er nog guano gevonden, doch de belangrijkste lagen zijn uitgeput. Van 1840 af dateert het gebruik van chilisalpeter. In de eerste jaren diende de gedolven hoeveelheid zeker voor het grootste deel voor de bereiding van salpeterzuur en kaliumnitraat. Langzamerhand nam de vraag en daardoor de uitvoer uit Chili toe, zoowel tengevolge van meerder gebruik in de industrie als in den landbouw. Door de ervaring

¹⁾ Journal of Agricultural Science, I, 394.

geleid, dat de salpeter voor den landbouwer een verbazend belangrijke stof is, waardoor hij zijn oogsten sterk vermeederen kan, zien we het verbruik sterk toenemen, en thans is ongeveer $\frac{4}{5}$ van de salpeter voor den landbouw en $\frac{1}{5}$ voor andere doeleinden bestemd. In de jaren 1840—1845 bedroeg de gemiddelde hoeveelheid uitgevoerde chilisalpeter per jaar 14.5 millioen K.G., in 1900—1905 gemiddeld 1500 millioen K.G. Op de grafische voorstelling is de toename het duidelijkst te zien.

Ontwikkeling van den salpeteruitvoer van Chili.

Jaren.	Geheele uitvoer in K.G.	Gemiddelde jaarlijksche uitvoeren in K.G.
1840—44	73 232000	14 640000
1845—49	94 806000	18 961000
1850—54	149 960000	29 992000
1855—59	259 394000	51 879000
1860—64	327 034000	65 407000
1865—69	487 324000	97 405000
1870—74	1095 628000	219 125000
1875—79	1365 418000	273 083000
1880—84	2220 926000	444 185000
1885—89	3318 520000	663 704000
1890—94	4813 670000	962 734000
1895—99	6204 636000	1240 727000
1900—03 (4 jaar)	5537 396000	1384 349000

In aanmerking nemende, dat het salpeterverbruik in den landbouw slechts langzaam doordringt, kunnen we gerust aannemen, dat in de eerstvolgende jaren een jaarlijksche toename van ongeveer 10 % is te verwachten. De hoeveelheid in Chili is beperkt en volgens de nieuwste schattingen zal met een steeds toenemend gebruik de salpeter over een 30 à 40 jaren uitgeput zijn. ¹⁾ Blijft de stijging van 10 % aanhouden, dan is over 30 jaar de hoeveelheid nog verdrievoudigd en derhalve zal dan het verbruik ongeveer 4500 millioen K.G. per jaar bedragen.

Behalve in Chili wordt op andere deelen der aarde, zooals Egypte, Bengalen, ook nog salpeter gewonnen; het bedraagt echter een zeer klein deel der geheele productie.

In den Kaukasus bij Geok-Tepe komt nog een kleine voorraad salpeterhoudende aarde voor, die volgens de onderzoekingen van Nova-

¹⁾ Volgens F. V. VENGARA is slechts tot 1923 een voldoende hoeveelheid aanwezig; Chem. Industrie 1904, bl. 29.

KORSKI in 1888 ongeveer 30 millioen K.G. zou bedragen. In allen gevalle niet genoeg voor $\frac{1}{4}$ jaar. In Californië is voor een paar jaar aan den oever van een uitgedroogd meer, de Death Valley, salpeter ontdekt in de kleiheuvels, die het dal omgeven. Wellicht zullen deze mijnen den salpetervoorraad zóó kunnen vergrooten, dat de stikstofnood eerst eenige jaren later komt.

De productie van zwavelzure ammoniak is in de laatste jaren wel toegenomen, doch de quantiteit hangt geheel af van de gas- en cokesbereiding. Deze industrieën zullen zich niet in die mate kunnen uitbreiden, dat ze in den stikstofnood zullen kunnen voorzien. In 1903 werd over de voornaamste staten der wereld geproduceerd 576 millioen K.G.; gerekend tegen 20 % N., bedraagt dit 115 millioen K.G. N., terwijl de chilisalpeter, tegen 15.5 % N. berekend, 232.5 millioen K.G. bedraagt. De fabrikatie van zwavelzure ammoniak zou dus nog meer dan verdrievoudigd moeten worden, om de stikstof te leveren, die thans reeds gebruikt wordt, iets wat zeker onmogelijk is. Een bezwaar zou dan ook zijn, dat het deel, voor de industrie bestemd, eerst in salpeter moet omgezet worden; dit zou wellicht volgens de nieuwe onderzoekingen van MÜNTZ ¹⁾ geen bezwaar opleveren, daar volgens MÜNTZ een H.A. oppervlakte met een laag dierlijke kool van 2 M. dik en geënt met de nitrificeerende organismen, 16000 K.G. salpeterzuur per dag zou kunnen opleveren. Ook heeft men technische processen gevonden, om ammoniak in salpeterzuur om te zetten. ²⁾

De uitputting der salpetermijnen in de toekomst staat vast en er moet dus gezocht worden naar middelen, om de stikstofverbindingen op een andere wijze te bereiden.

We bezitten thans twee processen, die zeker bij verdere volmaking in staat zullen zijn, den hopeloozen toestand, die bij de uitputting van den salpetervoorraad in Chili ontstaan zou, te voorkomen.

Het eene proces is voor industrieele doeleinden, die salpeter noodig hebben, waardeloos; voor den landbouw echter van veel belang, hoewel de verbinding niet zulke goede resultaten bij de bemesting opleverd heeft als de salpeter.

Het tweede proces levert calciumnitraat en daardoor een volledig vervangingsmiddel voor chilisalpeter, zoowel in den landbouw als in de industrie.

Het eerste proces beoogde de luchtstikstof dienstbaar te maken

¹⁾ MÜNTZ ET LAINÉ, C. r. d. l'Acad. des Sciences, T 141, 861, 67.

²⁾ Patent van OSTWALD, Zwitsch. 25881; Fransch 317544, Engelsch 698.

aan de bereiding van cyaniden. Dit was geen nieuw gezichtspunt, maar zoo oud reeds als de bereiding van cyaankalium en bloedloogzout.

Reeds zeer lang geleden, ongeveer 1830, geeft DESFORGES aan, dat stikstof door een mengsel van houtskool en alkali bij hooge temperatuur wordt opgenomen onder vorming van een cyanide. Tot hetzelfde resultaat kwam FOWNES voor K_2CO_3 en suikerkool. Andere onderzoekers konden dit niet bevestigen en men meende, dat de cyaniden ontstaan waren uit de stikstofverbindingen, die in de gebruikte materialen aanwezig waren.

Later bewezen BUNSEN en PLAYFAIR evenals RIEKEN, dat het wel degelijk de stikstof der lucht was, die het cyanide vormde, wanneer n.l. de temperatuur maar hoog genoeg was en wel minstens even hoog als de reductie-temperatuur van het kalium.

Daar dit proces van groote praktische beteekenis was, zijn er onderzoekingen ingesteld om de omstandigheden voor het grootste rendement te vinden. MARGUERITE en SOURDEVAL verkregen in 1860 de beste resultaten met bariet.

In 1890 toonde BRENNEMANN aan, dat onder de alkalische aarden bariet wel de beste was, doch dat alkaliën betere resultaten leverden. Volgens HEMPEL verloopt de reactie onder hoogen druk veel energiekeker. Al deze onderzoekingen hebben geen praktisch resultaat gehad.

Eerst nadat het MOISSAN en WILSON gelukt was, de bereiding der carbiden van de alkalische aarden technisch uit te voeren, kon er aan gedacht worden, de luchtstikstof voor de cyanidbereiding te gebruiken.

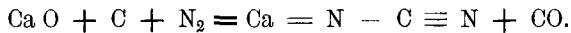
Het procédé der cyanidbereiding is geheel in handen van de duitsche „Cyanidgesellschaft”.

Op initiatief van SIEMENS en HALSKE te Berlijn werd met de Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt en Dr. FRANK de Cyanidgesellschaft gevormd. Het doel was uit de carbiden der alkalische aarden cyanide te bereiden.

Men gloeide in hermetisch gesloten moffels bariumcarbide met zuivere stikstof; de verkregen massa werd met soda omgesmolten, waardoor bariumcyanide gevormd werd. Door oplossing van het samengesmolten in water, werd $BaCO_3$ neergeslagen en cyaannatrium gevormd; het bariumcarbonaat werd na droging weer omgezet in bariumcarbide; de oplossing van cyaannatrium werd verder verwerkt op natriumferrocyaniden. Tegen verwachting had de reactie in hoofdzaak niet plaats volgens de vergelijking: $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$, maar werd er koolstof afgescheiden en had voor 70 % de reactie plaats volgens de vergelijking: $BaC_2 + N_2 = Ba + N - C \equiv N + C$.

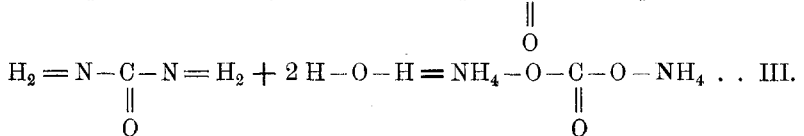
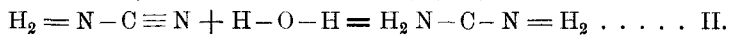
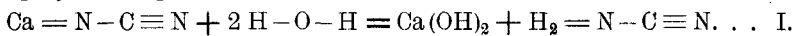
Het fijngemalen, ongeveer 80 % bariumcarbide, nam gemiddeld 90 % van de theoretische hoeveelheid stikstof op en leverde een stikstofhoudende massa met 11 % N.

Na eenigen tijd werd op voorstel van PHLEGER 't bariumcarbide vervangen door het veel goedkoopere calciumcarbide; het bleek dat hierbij uitsluitend calciumcyanamide verkregen werd. Het 80–90 % calciumcarbide neemt bij een goede regeling, zoowel bij verhitting op 800–1000° C. der moffels met gewoon vuur als met den elektrischen oven, een stikstof-kwantum van ongeveer 85–90 % der theoretische hoeveelheid op. Door verdere onderzoekingen van SIEMENS bleek het, dat de bereiding van het calciumcyanamide niet in twee afzonderlijke procédé's gesplitst behoefde te worden, doch dat de carbide- en cyanamidevorming in denzelfden elektrischen oven konden plaats vinden. Een mengsel van calciumoxyde en kool wordt in den elektrischen oven verhit onder doorvoering van gezuiverde stikstof; de reactie verloopt in hoofdzaak volgens de vergelijking:



Een overmaat van kool is steeds aanwezig; vandaar dat het product een zwarte kleur heeft. De temperatuur behoeft nu slechts 2000° C. te bedragen, dus lager dan de temperatuur voor de carbidevorming. De stikstof werd eerst verkregen door in groote sterkverhitte cilindres, gevuld met koperkrullen, lucht te voeren; de gevormde stikstof werd in den elektrischen oven geleid; het gevormde CO diende om koperoxyde weer te reduceeren tot koper.

Door het kleiner moleculairgewicht van calciumoxyde tegenover dat van bariumoxyde, is de hoeveelheid stikstof, die door een zelfde gewicht geabsorbeerd kan worden, veel grooter, zoodat men op het idee gebracht werd, ook de minderwaardige stikstofverbindingen, ammoniak, volgens deze methode te vervaardigen. Het bleek n.l. dat calciumcyanamide door water onder een druk van 10 atm. omgezet wordt in ammoniak. De reacties hebben ongeveer volgens de volgende vergelijkingen plaats:



Het ammoniumcarbonaat werd door koken ontleed en de gevormde ammoniak in H₂SO₄ opgevangen en omgezet in zwavelzure ammoniak.

De gemakkelijke omzetting in ureum en ammoniumcarbonaat deed het vermoeden rijzen, dat wellicht in den grond het calciumcyaanamid dezelfde omzetting zou ondergaan door de lagere organismen van den bodem. Proefnemingen, door Prof. WAGNER te Darmstadt en Dr. GERLACH te Posen 1901 verricht, bewezen, dat de veronderstelling juist was en dat de verkregen resultaten zoowel op het vrije veld als in cultuurpotten goed waren.

Het bleek bij voortgezette onderzoekingen, dat het calciumcyaanamid even goede resultaten leverde als zwavelzure ammoniak. Alleen moet men bedacht zijn op de giftige werking van de stof, zoodat men het calciumcyaanamid eenige dagen van te voren in den grond moet brengen, daar anders de kiemkracht van het zaad benadeeld kan worden. Voor zoover de resultaten thans verkregen zijn, schijnt een overbemesting met deze verbinding geen nadeelige gevolgen te hebben.

Het product wordt in den handel gebracht als een fijn blauwzwart poeder, onder den naam van kalkstikstof, met een stikstofgehalte van 14 - 22 %.

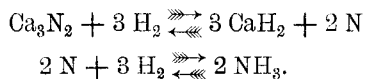
Aangezien de bereiding alleen met voordeel kan gedreven worden waar men over goedkoope kracht beschikken kan en in Duitschland de beschikbare watervallen nog te moeilijk waren te verkrijgen, is door medewerking van den minister van landbouw in Italië een groote fabriek opgericht te Piano d'Orta, waar vooreerst 5000000 KG. per jaar gemaakt wordt; deze fabriek zal uitgebreid worden tot 20000000 KG. per jaar, d.i. dus dan bij volle productie ongeveer het dertigste gedeelte van de zwavelzureammoniak-productie.

Behalve de elektrische verhittingsmethode bestaat er nog een patent van Dr. HERMAN MEHNER te Berlijn, die cyaniden uit kool, alkali en stikstof in een schachtoven maakt.

Het patent van de Cyanidgesellschaft is echter zóó alles omvattend, dat deze methode alléén door deze maatschappij kan verbeterd worden.

Nog bestaat er een methode, die feitelijk op hetzelfde neerkomt, n.l. het gloeien in een stikstofatmosfeer van carbiden der aardalkaliën met chloriden van alkaliën, aardalkaliën of andere metalen. Zoo b.v. worden 62 gr. CaC_2 met 18.7 gr. CaCl_2 in een stikstofatmosfeer tot roodgloei-hitte gebracht. Er heeft een sterke stikstofabsorptie plaats en men verkrijgt na korten tijd gloeien een product van ongeveer 100 gram met 19.3 % N. Deze stof wordt in den handel gebracht onder den naam van stikstofkalk, in tegenstelling met het calciumcyaanamide dat, zooals reeds gezegd, kalkstikstof heet.

Een andere manier om de stikstof der lucht in verbindingen om te zetten bestaat in het gebruik maken van de metaalnitriden, zoo b.v. Ca_3N_2 , verkregen door metallisch calcium in een stikstofatmosfeer te verhitten. Door verhitting van het nitrid in een atmosfeer van waterstof ontstaat het hydruur en stikstof, die zich dan bij een goede temperatuur met de waterstof tot NH_3 vereenigt:



Bezigt men mangaanuitrid, dan wordt bij ontleding met waterstof geen mangaanwaterstofverbinding gevormd. Alle bekende nitriden hebben echter een veel te hooge dissociatietemperatuur, wat tengevolge heeft, dat de ammoniakvorming slecht is. Praktisch bruikbare resultaten heeft deze methode tot nu niet gegeven.

De tweede manier om de luchtstikstof in een verbinding over te voeren, bestaat in de verbranding van de stikstof tot NO .

Hoewel de vorming der kalkstikstof en de cyanidvorming hoogst belangrijke processen zijn, geloof ik toch, dat de verbranding van de stikstof tot stikstofoxyd en hierdoor de bereiding van salpeterzuur een groote schrede in de goede richting is. Zoowel de landbouw als de industrie is meer gebaat met een salpeter, dan met een produkt, waaruit nog salpeter op de eene of andere manier gemaakt moet worden.

Zooals we zagen waren de pogingen om de cyaniden uit luchtstikstof te bereiden al zeer oud.

Bij de stikstofverbranding doen we nog een stap verder achteruit en vinden de eerste bereiding van salpeter uit de luchtstikstof bij **PRIESTLEY** en **CAVENDISH**.

De eerste heeft in 1785 het eerst waargenomen, dat bij het doorslaan van elektrische vonken door een luchtvolume, afgesloten door een vloeistof, die lakmoes bevatte, het lakmoes rood gekleurd werd. **PRIESTLEY** deelt mede, dat **WITHERING** aantoonde dat de gevormde verbinding salpeterzuur was.

CAVENDISH vervolgde de reactie en trachtte de hoeveelheid zuurstof te bepalen, noodig om het geheele luchtvolume te doen verdwijnen. Hij bezigde daarvoor twee glazen, met kwik gevuld, die door een met kwik gevulden hevel werden verbonden. Met pipetten bracht hij in den hevel de lucht, de zuurstof en het absorptiemiddel, water. Daarna werd het kwik van het eene glas met de eene pool, van het andere met de andere pool eener elektriseermachine verbonden en de vonken gingen dus door het gas in het bovenste hevelgedeelte. Hij vond, dat

voor volledige verbinding drie deelen gewone lucht en vijf deelen zuurstof samengevoegd moeten worden, dus bij benadering 1 volumedeel stikstof met 2 volumedeelen zuurstof. In 1787 hield CAVENDISH hierover een voordracht in de „Royal Society”.

Reeds in 1859 beproefde NEWTON in een apparaat, dat van verschillende platinadraden voorzien was, waartusschen elektrische vonken oversprongen en waarin de lucht en een absorptievloeistof voortdurend vernieuwd kon worden, grootere hoeveelheden salpeterzuur te maken. In 1882 werd door PRIM een apparaat geprojecteerd om stikstof te oxydeeren door vonkontlading en stille elektrische ontlading. Het bleef bij de patenten.

In 1894 beproefden SIEMENS en HALSKE de stille ontlading te bezigen voor de stikstofoxydatie; ze vermengden lucht met ammoniak. Hun methode bestond meer in de oxydatie van de ammoniak tot ammoniumnitraat dan wel in die van stikstof tot salpeterzuur. In 1895 vinden we een patent van NAVILLE en GUYE, die een stroom van lucht door een toestel voerden, doch geen volledige omzetting kregen, omdat ze niet konden beletten, dat de eenmaal gevormde nitreuse dampen voor de tweede maal de elektrische ontlading passeerden, waardoor verlies ontstond tengevolge van ontleding.

Lord RAYLEIGH bepaalde het eerst de elektrische energie, die noodig was om een bepaalde hoeveelheid salpeterzuur te vormen. Daar het meer te doen was zoo snel mogelijk de lucht te verwijderen voor de argonisatie, bezigde hij een mengsel van 9 deelen lucht en 11 deelen zuurstof, dus een mengsel in de volumeverhouding 1 vol. N_2 op 2 vol. O_2 . Voor de absorptie bezigde hij loog, als energiebron een wisselstroom van 100 Volt, die door een transformator op ongeveer 8000 Volt gebracht werd.

Bij een ballon van 20 L. inhoud kon met 800 Watt 49 gr. salpeterzuur per kilowattuur verkregen worden.

Door de onderzoekingen van Lord RAYLEIGH geleid, begonnen DOUGALL en HOWLES de veranderingen in het energiegebruik bij verschillende voorwaarden te bepalen. Ze bezigden een stroom van 12 ampères en 400 volt., die in een transformator op 16000 volt. werd veranderd. De vlam brandde tusschen platinadraden. Om haar te doen ontstaan, was een spanning van 7000 volt. noodig, om ze te onderhouden 1000 volt. De lucht passeerde met een snelheid van 10 L. per seconde en werd in een reeks waschflesschen gevoerd, waar de oxyden omgezet werden in salpeter- en salpeterigzuur. Ze vonden, dat bij 0.15 ampère bijna dubbel zooveel NO verkregen werd bij 0.3 ampère. Bij het

gebruiken van lucht kregen ze in maximo 33.6 gr. HNO_3 en met het mengsel van RAYLEIGH 65 gr. per kilowattuur.

Een uitgebreid onderzoek over de stikstofoxydatie werd in 1903 uitgevoerd door de twee Duitsche geleerden MUTHMANN en HOFER ¹⁾. Zij waren de eersten, die de waarschijnlijkheid aantoonde, dat niet de elektrische energie de verbinding tot stand bracht, doch dat de stikstof zich met de zuurstof verbond tengevolge van de hooge temperatuur. Ze gebruikten een stroom van 0.05 tot 0.15 ampère bij een spanning van 2 tot 4000 volt. Ze vonden per kilowattuur 63 gr. salpeterzuur.

Naar aanleiding van deze onderzoekingen heeft prof. NERNST een reeks van proeven uitgevoerd, waaruit duidelijk gebleken is, dat de hooge temperatuur de verbinding veroorzaakt. NERNST ²⁾ voerde door een iridiumbuis, die in een elektrischen oven op zeer hooge temperatuur gebracht werd, een stroom van lucht, daarbij zorg dragende dat de gassen snel uit de plaats van hooge temperatuur gevoerd werden en afgekoeld werden op een temperatuur lager dan 600° C.

Het is toch bekend, dat NO bij temperaturen boven 600° C. ontleed wordt en wel des te meer, naarmate de verhitting langer aanhoudt.

Met dezen iridiumoven, waarvan de temperatuur gedeeltelijk door thermoëlementen, gedeeltelijk photometrisch gemeten werd, vond NERNST de volgende waarden :

No.	T	t	cM ³ . NO per Liter.
1	2033	10	± 3.0
2	2033	23	6.4
3	2195	9.5	± 8.8
4	2195	12	9.6
5	2195	24	8.7
6	2195	26	8.0

t = aantal minuten noodig om 1 L. lucht door te zuigen.

Met een grooten iridiumoven verkreeg hij gelijksoortige getallen, hoewel niet te groote waarde gehecht moet worden aan deze cijfers, daar de nauwkeurigheid der bepalingen bij zulke hooge temperaturen te wenschen overlaat.

Om deze getallen eenigszins te verifieeren, kunnen we aannemen, dat de reactie een evenwichtstoestand bereikt heeft, wat uit de onderzoekingen bij 2195° C. wel valt af te leiden.

We hebben dan ook, daar de omzetting volgens de vergelijking $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$ verloopt :

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 438 (1903).

²⁾ Nachrichten K. Ges. Wiss. Göttingen, 1904, 261.

$\frac{(C_{NO})^2}{C_{N_2} \times C_{O_2}} = K$, en de konstanten voor twee verschillende temperaturen K_1 en K_2 noemende, volgens de bekende formule van VAN 'T HOFF:

$$\frac{d. \ln. K.}{dT} = - \frac{q}{RT^2}, \text{ of deze geïntegreerd:}$$

$\ln. \frac{K_1}{K_2} = - \frac{Rq (T_1 - T_2)}{T_1 T_2}$ dus $q = - \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2}$, of met gewone logarithmen:

$$q = - 2 \times 4.584 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log. \frac{K_1}{K_2}.$$

Bereken men nu eerst de waarden voor K_1 en K_2 volgens de vergelijking:

$$K = \frac{79.2 - \frac{x}{2}}{x^2} \left(20.8 - \frac{x}{2} \right),$$

waarin 79.2 het volumepercent N en 20.8 dat van de zuurstof der lucht voorstelt, terwijl x het volumepercent stikstofoxyd is. Voert men de gevonden waarden in voor K_1 en K_2 , behoorende bij de volgende gevonden waarden, dan verkrijgt men de vormingswarmte van twee grammoleculen NO.

Voor de waarden:

$$T = 2033 \quad x = 6.4 \text{ cm}^3. \text{ NO per L. en}$$

$$T = 2195 \quad x = 9.7 \text{ cm}^3. \text{ NO per L.}$$

wordt $q = -45600$ gr. cal. Dit getal stemt vrij goed overeen met het thermochemisch gevonden getal van -43200 gr. cal.

Dit geldt alléén als q praktisch onafhankelijk is van de temperatuur.

Dezelfde formule is nu tevens te gebruiken voor de berekening van het NOgehalte bij de verschillende temperaturen. De overeenstemming is dan bijzonder verrassend.

T	% NO gevonden	% NO berekend
273 + 1538°	0.37	0.35
273 + 1760	0.64	0.67
273 + 1922°	0.97	0.98
273 + 1927	± 5.-	4.4

Hoe hooger de temperatuur des te grooter wordt het rendement aan NO. De voortdurende temperatuurstijging is echter praktisch niets waard, daar de gassen snel moeten afgekoeld worden, aangezien zich anders het evenwicht te zeer verschuift. Hoe sneller de gassen, die den oven verlaten beneden 600° C. kunnen afkoelen, des te grooter het rendement. Hierin schuilt wel een zwak punt van de stikstofverbranding in het groot.

Volgens de onderzoeken van MUTHMANN en HOFER zou bij een temperatuur van 1800° , dus 2073° absol. temp., reeds 3.6 % NO verkregen worden. Dit is geheel in strijd met de onderzoeken van NERNST en de fout ligt bij MUTHMANN en HOFER in de bepaling der temperatuur, die op niet voldoende nauwkeurige manier is geschied.

Met de getallen, door NERNST gevonden, is de energie-balans voor de stikstofverbranding op te maken. Bij 3000° absol. temperatuur = 2727° C. (nemen we 2700° C.), werd gevonden 3.6 volume % NO.

Nemen we nu de verhouding van stikstof tot zuurstof in de lucht aan als 4 : 1, dan vinden we het volgende warmteverbruik:

1 ^o .	30 gr. stikstofoxyd verbruiken bij de vorming . . .	21600 cal.
2 ^o .	Voor de verwarming op 2700° C., daar de gemiddelde moleculaire warmte van NO, (evenals in O_2 en N_2) bij constanten druk tusschen 0 en 2700° C. = 9.0 cal. volgens formule $G = 6.5 + 0.001 t$ dus 2700×9.0 .	24300 cal.
3 ^o .	Het gelijktijdig verwarmen van $20 \times \frac{96.4}{3.6}$ gr. lucht 2700° C. Dit bedraagt 804 gr. lucht. Nemen we het gemiddelde moleculair gewicht van lucht gelijk 29, dan wordt het 27.7 mol. Deze verbruiken aan warmte $27,7 \times 24300$	673110 cal.
		<hr/> 719010 cal.

Wordt de warmte langs elektrischen weg voortgebracht, dan hebben we daarvoor noodig 0.865 kilowattuur. Met deze energiehoeveelheid kunnen we dus bij een temperatuur van 2700° C. 30 gr. NO, dus met één kilowattuur 34.7 gr. NO vormen en dit quantitief in salpeterzuur omzettend zou de hoeveelheid hiervan 73 gr. bedragen.

De installatie te Ankerlökken leverde met 1 kilowattjaar 500 tot 600 K.G. watervrij salpeterzuur, dit is dus per kilowattuur 70 gr. Wel werden soms belangrijk hogere bedragen verkregen. Volgens bovenstaande berekening wordt feitelijk slechts 3% der elektrische energie gebruikt voor de vorming van het salpeterzuur.

De praktische uitvoering in het groot werd in 1902 begonnen door oen Amerikaansche maatschappij, de „Atmospheric Products Co.” in Jersey City, die een groote fabriek stichtte met een kapitaal van 1 millioen dollars. Ze werkten volgens een methode van C. S. BRADLEY en R. LOVEJOY. Het principe hunner methode berust hierop, dat ze den lichtboog in zeer kleine deelen trachten te verdeelen, om de opper-

vlakke zodoende te vergrooten. De lucht passeert achtereenvolgens een rij van kleine vlammen, waardoor de omzetting tot NO vollediger zou worden. De toestel bestaat uit een vertikalen cylinder van ijzer, waarvan de lengteas uit een stalen as gevormd wordt, die door een elektromotor met een snelheid van 500 toeren per minuut wordt omgedraaid. Deze lengteas is met de positieve stroomgeleiding verbonden. Op de as zitten 23 messing hulzen bevestigd, van waaruit in horizontale richting 16 dunne staven uitgezonden worden, waarvan de einden van dunne platinanaalden voorzien zijn. Tegenover deze messing hulzen zijn in den buitencylinder goed geïsoleerde tegenelektroden geplaatst, eveneens voorzien van draden. Door draaiing van de lengteas nadert een draad er van een tegenelektrode totdat een vlam gevormd wordt, deze wordt vervolgens uitgetrokken tot een lengte van 100—150 mM. Aangezien op den omtrek van den cilinder 23 tegenelektroden in rijen van 12 aanwezig zijn, komen er bij één omdraaiing van één draad 12 ontladingen tot stand, dus van de 16 draden 192 ontladingen, dat bij een snelheid van 500 omwentelingen 96000 ontladingen per minuut tengevolge heeft. De stroom bestaat uit een gelijkstroom van 8000 volt en 0.75 ampère.

Door het snelle verbranden der electrodenuiteinden kon in het bedrijf geen voldoende zekerheid verkregen worden, en was de fabrieksprijs van de salpeter hooger dan die uit Chili, waardoor het mislukken onvermijdelijk was. De fabriek is ook in 1904 weder stop gezet.

Even ongelukkig liep het af met de fabriek van de Heeren Prof. KOWALSKI uit Freiburg en MOSCICKI. Zij gebruikten wisselstroom van zeer hoge spanning, tot 50000 volt toe.

In 1903 begonnen CHR. BIRKELAND, Prof. in de natuurkunde te Christiania, en de elektrotechnicus S. EYDE hun onderzoekingen, die ze langzamerhand uitbreidden en welke eindelijk tot een kleine installatie te Ankerlökken voerden.

Zooals uit de vertaling van de verhandeling van BIRKELAND ¹⁾ blijkt berust het systeem op het veranderen van den elektrischen lichtboog door een magnetisch veld in een vlam, die al naar gelang van de sterkte der elektromagneten meer of minder wordt uitgespreid. Bij de tegenwoordige ovens wordt de schijf ongeveer 2 M. middellijn. In elken oven wordt gewerkt met een hoeveelheid energie van 500—700 kilowatt, gelijkstaande met 700—1000 paardenkrachten.

1) Zie dit weekblad 1906, blz. 253.

De thans opgerichte fabriek te Notodden werkt met stroomen van 5000 Volt spanning in drie verticale ovens, die 1500 kilowatt of ongeveer 2000 H.P. gebruiken.

Dicht bij Notodden vormt de Tinelf een geweldigen waterval, de Tinfos, met een vermogen van 20000 H.P. Een gedeelte hiervan wordt thans gebruikt. Verder wordt door dezelfde rivier, 4 K.M. hooger in het gebergte, een waterval gevormd, de Svålgfos, die een energie van 30000 H.P. levert. Reeds is men begonnen, dezen als het ware door de natuur voor het doel gemaakten waterval geheel te benutten voor de salpetersynthese.

Behalve over deze beschikt de maatschappij nog over drie andere in Zuid-Noorwegen voorkomende watervallen, waarvan de 500 M. hooge val, die de Maanelf vormt en een vermogen van 300000 H.P. vertegenwoordigt, de belangrijkste is.

Sedert de uitvinding van BIRKELAND en EYDE in praktijk gebracht is, richten zich de oogen der technische wereld naar Noorwegen, dat de grootste waterkracht van Europa bezit.

Onderzoekingen, door het Noorsche Syndikaat verricht, hebben het resultaat gehad, dat de elektrische energie gemiddeld zal kosten ongeveer f 7,50 per P.K. en per jaar. Deze lage prijs maakt, dat de fabriek bij zelfs kleiner rendement, dan nu verkregen wordt, levensvatbaarheid heeft. Op het oogenblik worden 500 à 600 K.G. watervrij salpeterzuur per kilowattjaar verkregen of omgerekend is dit ongeveer 375 - 450 K.G. salpeterzuur per P.K.

Rekenen we 450 K.G. per P.K. en per jaar, dan wordt dit juist 100 K.G. stikstof, vertegenwoordigende een waarde als meststof van 90 gulden, gerekend tegen den tegenwoordigen prijs van de chilisalpeter.

Zooals we zagen komt in de nu jaarlijks uitgevoerde hoeveelheid chilisalpeter 232500000 K.G. stikstof voor; men zou derhalve, om dezen voorraad nitraat op kunstmatige wijze te maken, beschikken moeten over een energiehoeveelheid van ongeveer 2,5 miljoen H.P.

Het zal de vraag zijn of alle waterkrachten, in Europa aanwezig, voor dit doel voldoende zouden zijn.

Neemt echter het stikstofverbruik in den landbouw toe, zooals het in de laatste jaren is gebeurd, dan zal over een 20 jaar zeker het kwantum verdubbeld wezen en bij den dan uitgeputten salpetervoorraad in Chili zal de techniek over een energievoorraad van 5 miljoen P.K. moeten beschikken kunnen, alléén voor de salpetersynthese.

Andere energiebronnen, als stoommachines en gasmotoren, zullen niet gebezigd kunnen worden, omdat de prijs voor de salpeter te

hoog zal worden. Een stoommachine van 1000 P.K. van de nieuwste constructie, met oververhitten stoom werkende, verbruikt gemiddeld 0,8 K.G. steenkool per uur en per paardenkracht.

Stellen we den prijs van 100 K.G. steenkool van goede kwaliteit op f0,90 in de bergplaats, dan kost een P.K. bij bovengenoemde installatie 0,72 cent per uur en per P.K.; dit maakt in één jaar per P.K. f63.—.

Hiermede zou 100 K.G. stikstof als nitraat verkregen kunnen worden, dus per K.G. 63 cent. Een K.G. stikstof in den vorm van chilisalpeter kost op het oogenblik aan den landbouwer ongeveer 90 cent; twee jaar geleden nog 70 cent. Zelfs bij den hoogen salpeterprijs zou een salpetersynthese met stoomkracht onmogelijk zijn.

Het eenige mogelijke zou zijn, dat de zuiggasmotoren zoo zeer verbeterd werden, dat een ongestoord bedrijf verkregen kon worden met turf als brandstof. In dit geval is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat in ons vaderland salpeterfabrieken levensvatbaarheid krijgen.

De salpeter wordt voor den landbouw in den handel gebracht als calciumnitraat. Daar echter deze verbinding zeer hygroscopisch is, en daardoor niet geschikt voor vervoer in zakken of voor het uitstrooien met machines, is men te Notodden er toe overgegaan ze om te zetten in een basisch kalkzout. Het stikstofgehalte is hierdoor zeer sterk gedaald; in plaats van 17% bevat het in den handel gebrachte product slechts 12,6%.

Het spreekt bijna van zelf, dat de resultaten met deze salpeter bij de bemesting verkregen evengoed zijn als die met chilisalpeter.

De enkele bemestingsproeven, door de heeren SEBELIEN en BARTIEN LARSEN genomen, geven als gemiddelde waarden voor de werking 100 als die van chilisalpeter gelijk 100 gesteld wordt.

Eén voordeel vertoont de synthetische salpeter; zij is vrij van het schadelijke perchloraat.

De resultaten, in Noorwegen verkregen, zijn hoogst belangrijk, doch er moet getracht worden het procédé te verbeteren door het rendement te vergrooten. Men heeft al voorgesteld, de op den duur concurrerende fabrieken voor kalkstikstof en kalksalpeter te combineeren.

De kalkstikstof-fabrieken hebben zuivere stikstof nodig, die voor den kalksalpeter zuurstof. De stikstof wordt verkregen door de lucht

vloeibaar te maken en door zuurstof en stikstof te scheiden. Men zou nu deze zuurstof bezigen kunnen voor de vorming van NO. Zeker zou hierdoor het rendement stijgen.

We kunnen dit gemakkelijk berekenen:

in de vergelijking $K = \frac{(\text{CNO})^2}{\text{CN}_2 \times \text{CO}_2}$ hebben we bij de lucht gevonden

$$K = \frac{x^2}{\left(79,2 - \frac{x}{2}\right)\left(20,8 - \frac{x}{2}\right)}, \text{ waarin } x \text{ b.v. is } 3,6 \text{ \%}. \text{ Voeren we}$$

deze waarden in, dan vinden we voor K de waarde 0,885. Met deze waarde kunnen we omgekeerd het rendement uitrekenen, wanneer het zuurstofgehalte der lucht gebracht werd op 50 %.

We vinden dan:

$$0,885 = \frac{x^2}{\left(50 - \frac{x}{2}\right)\left(50 - \frac{x}{2}\right)}$$

hieruit volgt:

$$x = 4,4.$$

Door de zuurstof tot 50% op te voeren zou het rendement met 20% ongeveer stijgen.

Of deze methode voordeelig zou zijn voor de fabricatie is zeer te betwijfelen.

Betere resultaten zal men vinden door hoogere temperaturen toe te passen, hoewel hieraan ook groote bezwaren verbonden zijn, omdat de enorme warmtevoorraad van de gasmassa zeer snel moet worden weggenomen.

Ter verduidelijking van de fabricage der salpeterstikstof volgens BIRKELAND en EYDE dienen de volgende afbeeldingen:

Fig. 1 is een schematische voorstelling van de gebruikte ovens; de doorsnede is genomen loodrecht op de elektroden. Men denke zich dus de elektroden loodrecht staande op het vlak der tekening. De beide elektromagneten *a* hebben verbindingsschoenen, die aan den wand van den oven bevestigd zijn, *m* zijn de draadspoelen voor de magnetiseering, *b* is het verzamelkanaal der gassen. De loop der lucht is uit de pijlen duidelijk; door de fijne kanalen komt de lucht in de ruimte van ongeveer 8 cm. breedte, waarin de elektroden staan; door het sterke magnetische veld wordt de elektrische vonk getransformeerd in een schijf van ± 2 M. middellijn, zooals fig. 2 aangeeft. De eene elektromagneet is zichtbaar, en de twee elektroden zijn het eveneens. Deze bestaan uit koperen buizen van ongeveer 8 mm.

middellijn. Doordat de elektroden hol zijn kunnen ze door water gekoeld worden; hierdoor wordt de levensduur der elektroden tot eenige maanden verlengd. Fig. 3 geeft een aanzicht van een oven, die in aanbouw is; alléén de magneetschoenen ontbreken. In het midden is de eene elektrode aangebracht.

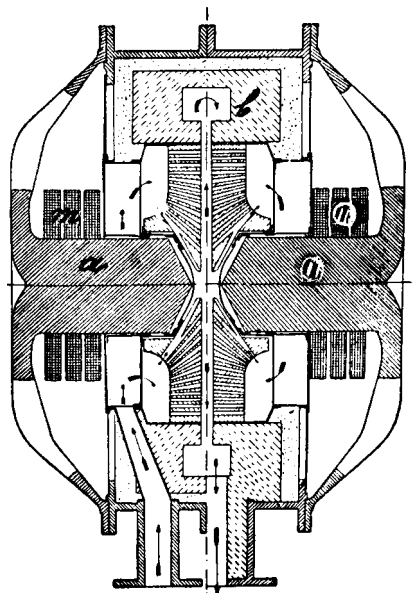


Fig. 1.

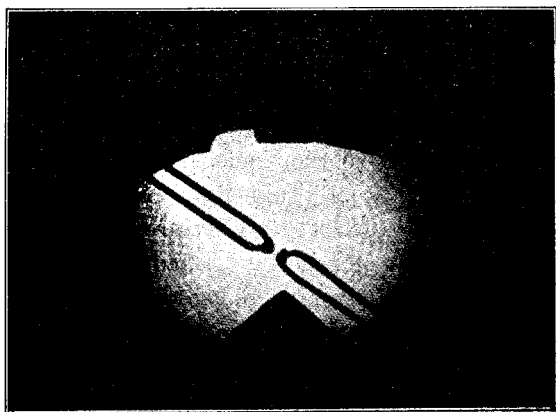


Fig. 2.

Zooals uit de door den Hoer JORISSEN vertaalde verhandeling blijkt, worden de gassen uit den elektrischen oven gewasschen door absorptietorens, gevuld met steenmateriaal, waarop voortdurend water gespoten wordt. Fig. 4 geeft op den achtergrond een granieten absorptietoren, op zijde worden

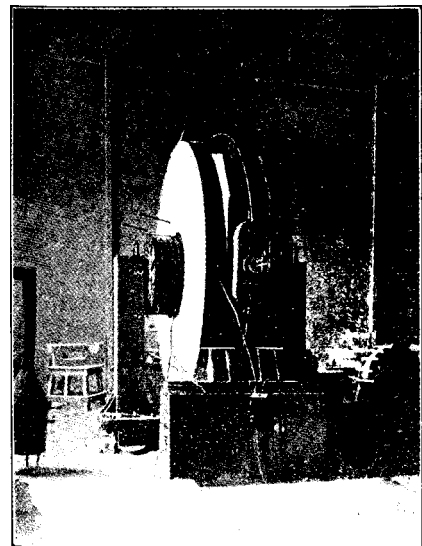


Fig. 3.

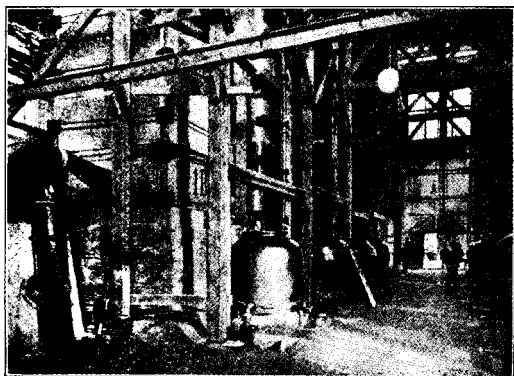


Fig. 4.

de gassen ingevoerd en aan den voorkant in steenen vaten afgetapt, van waaruit het verdunde salpeterzuur weer opgepompt wordt, ten-einde het weer in den toren te spuiten; hierdoor is het mogelijk geworden een zuur van $\pm 50\%$ HNO_3 te verkrijgen.

Ingezonden.

Naar aanleiding eener opmerking der Redactie op blz. 465 van dit Weekblad, veroorloof ik mij te verwijzen naar mijn opstel in het vorig nummer van het Geneesk. Tijdschrift, en bepaaldelijk naar eene daarin voorkomende, hier volgende, zinsnede:

„Bij mij ligt ter inzage een brief van prof. KOBERT ult. Maart 1905, waarin hij het gebruik der saccharine schadelijk of nadeelig („*schädlich*”) noemt, en dien ik in mijn vlugschrift onveranderd heb overgenomen. De schijnbare tegenspraak schuilt natuurlijk in de gestelde vraag. Ik heb — gelijk het vlugschrift dat zonneklaar aanwijst — naar zijn meening gevraagd over de saccharine in de huishouding, maar mijn tegenpartij vroeg: waar staan gedrukt uwe proefondervindelijke bewijzen „*für die grosse Giftigkeit des Saccharins!*””

Al heeft ook mij de nadere uitspraak van prof. KOBERT eenigszins verwonderd, zóó groot is de „tegenspraak” niet als men het laat voorkomen, en 't schijnt mij onnoodig die „aan te dikken” met de opmerking, dat KOBERT „zelfs saccharine aan zieken en zwakken geeft.” Doet hij dat werkelijk, wat mij niet bekend is, dan is het *als medicinaal gebruik*, en dat is door mij niet in 't debat gebracht, alleen het gebruik als suikersurrogaat in de huishouding. De medicus toch geeft vaak genoeg, om een nuttig doel te bereiken en onder eigen contróle en verantwoordelijkheid, zelfs „giftige” stoffen aan zieken en zwakken.

Het feit, dat prof. KOBERT kort en bondig saccharine *schädlich* heeft genoemd, behoudt zekere beteekenis. Wie denkt er bijv. aan marga-rine *schädlich* te noemen?

Wat betreft de opmerking der Redactie, dat prof. HAMBURGER „een uitvoerig onderzoek heeft verricht omtrent de beweerde schadelijkheid van het gebruik van saccharine”, mag wellicht de toelichting hier een plaatsje vinden, dat dit onderzoek alleen heeft bestaan uit digestie-proeven in vitro. Het is niet mijne bedoeling het debat over deze zaak te vernieuwen. Indien men het niet eens is met mijne

bestrijding der saccharine in de huishouding, dan heb ik er voor de goede zaak evenzeer vrede mede, als men 't dan maar eens is met de meening van mijn tegenstander Dr. L. HEIJERMANS, die zich in zijne Gezondheidsleer voor arbeiders als volgt uitspreekt: *daar het niet zeker is of langdurig gebruik onschadelijk is, moet saccharine-gebruik van de hand gewezen worden.*

Haarlem, 23 Juli 1906.

M. GRESHOFF.

Boekaankondiging.

GEORFREY MARTIN, Researches on the Affinities of the Elements and on the Causes of the Chemical Similarity or Dissimilarity of Elements and Compounds, J. & A. CHURCHILL, 7 Great Marlborough Street, Londen, W, 1005, 287 pag., 16 s.

De schrijver heeft een deel van zijne beschouwingen, in dit boek vervat, reeds vroeger elders medegedeeld.

Zoo verscheen het eerste hoofdstuk (Method of describing the properties of an element by means of a characteristic surface) reeds in 't kort in Chem. News **90**, 175 (1904), de hoofdinhoud van p.p. 69—78 (the causes of the analogy between fluorine and oxygen) in Chem. News **89**, 49 (1904), die van p.p. 107—123 (the connection between the volatility of compounds and the chemical forces at play within the molecule) in Chem. News **89**, 241 (1904). Hoofdstuk 3 verscheen reeds in hoofdzaak in het Journ. of Phys. Chem. **9**, 145 (1905) als: „A contribution to the theory of solution”; hoofdstuk 7 is samengesteld uit een reeks opstellen in Chem. News Oct. 14, 1904; Dec. 19, 1902; Febr. 13, 1903; April 3, 1903; Juni 29, 1900.

Er is echter ook veel nieuws in het boek en, bij vluchtige kennismaking, blijkt er zeer zeker veel werk aan het samenstellen besteed te zijn. Het resultaat is echter daarmee niet evenredig. En het kon dat ook niet zijn, want nauwkeurige waarden voor de „affiniteiten” der elementen zijn niet bekend en het hoofdgewicht van MARTIN's boek valt juist op de constructie van een „affiniteitsoppervlak” voor ieder element. Hij gebruikt nu voor de onderlinge vergelijking der affiniteiten de vormingswarmten van verbindingen bij gewone temperatuur, de ontledingstemperaturen van verbindingen en de reactie-temperaturen. Begrijpelijkerwijs zijn dus de verkregen resultaten niet meer dan schattingen en kunnen uit de verkregen „affiniteitsoppervlakken” geen vertrouwbare conclusies worden gemaakt.

Voor de constructie dier oppervlakken en voor de conclusies daaruit getrokken en de verdere phantasiën van den schrijver, zij men naar het werk zelf verwezen en naar de bovengenoemde literatuur; een overzicht van de „wave law” is verschenen in Chem. News **90**, 175 (1904).

Personalialia, vacatures, enz.

Door den gemeenteraad te Utrecht is, met ingang van 1 Sept. 1906, voor den cursus 1906-'07 aan het stedelijk gymnasium aldaar benoemd tot leraar in de scheikunde Dr. P. A. MEERBURG, leeraar aan de gemeente H. B. S. met 5 j. c. voor jongens aldaar.

* * *

Rijkslandbouwproefstations. Bij den dienst der Rijkslandbouwproefstations is, met 1 September a. s., te vervullen de betrekking van assistent, aanvankelijk met standplaats te Goes, tegen een aanvangsalaris van f1000 per jaar. Zij, die voor deze betrekking in aanmerking wenschen te komen, gelieven zich vóór 5 Augustus a. s. bij gezegeld adres, onder overlegging van hunne sollicitatiestukken en opgaaft van leeftijd, te wenden tot den directeur van het Rijkslandbouwproefstation te Goes, bij wien verdere inlichtingen omtrent deze vacature te verkrijgen zijn.

* * *

Nederlandsche boeken en tijdschriften voor België. Onderstaande circulaire is verzonden aan alle hoogleeraren, lectoren en privaattoecenten onzer universiteiten. „ . . . Nevens de gedicteerde „Cahiers” (dictaten) gebruiken de studenten gewoonlijk Fransche of in 't Fransch vertaalde Duitsche werken. Nederlandsche studieboeken kennen wij niet.

Elk professor geeft eenige boeken ter raadpleging op bij de studie. Nederlandsche werken worden nooit aanbevolen, en zijn dus niet gekend. Hollandsche geleerden worden bijna nooit genoemd.”

Tengevolge van bovenstaand schrijven en het verzoek in deze van verschillende zijden ontvangen, hebben de Studenten-Afdeelingen van het Algemeen Nederlandsch Verbond gemeend, dat het op hunnen weg lag de wetenschappelijke Vlamingen in hun streven te steunen, om ook bij de studie Nederlandsch te blijven.

Zij wenden zich daarom tot U met het beleefd verzoek om Uwe hulpen medewerking te verlenen bij het samenstellen van een lijst van hetzij oorspronkelijke Nederlandsche, en in het Nederlandsch vertaalde of bewerkte studieboeken, welke lijst onder de Vlaamsche studenten zal worden verspreid. Zij verzoeken U, zoover de door U aan de Universiteit onderwezen vakken betreft, hun opgave te willen doen van Nederlandsche studieboeken en tijdschriften, verdeeld in de navolgende afdelingen:

- I. *Standaardwerken;*
- II. *Uitstekende en aanbevelenswaardige Leer- en Studieboeken;*
- III. *Tijdschriften.*

Om de lijst niet al te uitgebreid te maken, zoodat een keuze daaruit moeilijk zou worden, verzoeken zij U alleen die werken te willen opgeven, welke Uws inziens zeker in aanmerking komen om op een dergelijke lijst te worden geplaatst.

Eenige biljetten ter invulling zijn hierbij gevoegd.


Met het verzoek deze te willen doen toekomen aan den schrijver van de Studenten-Afdeeling van het Ned. Verbond ter Uwer plaatse blijven wij, U bij voorbaat dankzeggend voor de te nemen moeite

Met de meeste hoogachting

Namens de verschillende Studenten-Afd. van het Alg. Nederl. verbond,
Uwe dienstwillige,

Voor de Stud. Afd. <i>Amsterdam</i> (G. U.)	C. M. KLEIPOOL, Amstel 49.
" " " " " (V. U.)	A. A. VAN SCHELVEN, Heerengr. 250.
" " " " " <i>Delft</i> (in oprichting)	D. W. VAN DAM, Oude Delft 70.
" " " " " <i>Leiden</i>	A. WELCKER, Haarlemmerstr. 53.
" " " " " <i>Utrecht</i>	A. LUGT, Jansveld 49.

Correspondentie.

 Het adres van Dr L. Th. REICHER blijft tot 15 Augustus 44 Groeneburgwal Amsterdam, dat van Dr. W. P. JORISSEN is van 4-14 Augustus Heemstede, Binnenweg D 16.