

DE ONTDEKKING VAN NIKKELCARBONYL.

DOOR

Dr. G. DOIJER VAN CLEEFF.

Menige ontdekking op het gebied der natuurwetenschappen, en dikwijls eene ontdekking van verreikende gevolgen op het gebied der praktijk, is te danken geweest aan wat men »eene kleinigheid" zou noemen. Rookende waskaarsen op een bal in het paleis der Tuilerieën werden de aanleiding tot een onderzoek, waardoor het onhoudbare werd aangetoond van de elektrochemische theorie van BERZELIUS, gedurende tientallen van jaren de heerschende theorie op scheikundig gebied. Eene verkleuring van eene anilinehoudende vloeistof, door PERKIN Sr. waargenomen, leidde dezen af van den weg van het onderzoek, dat hij zich voorstelde te volbrengen, en voerde hem in eene andere richting, waar hij dien ten gevolge de grondslagen legde van de zich nog steeds uitbreidende toepassingen van steenkoolenteer. LUDWIG MOND gaf uit zijne ervaring onlangs een nieuw voorbeeld. Zoo wordt ook hier bij herhaling het recht bevestigd van de vraag, die door den israëlitischen profeet werd gesteld: »Want wie veracht den dag der kleine dingen?"

De strijd tusschen tweeërlei bereidingen van soda houdt ook de aandacht van LUDWIG MOND bezig. De nu ruim gedurende eene eeuw uitgevoerde sodabereiding volgens LEBLANC¹ vond in de tweede helft der negentiende eeuw een krachtige mededingster in de ammoniak-sodabereiding. De laatste gebruikt veel goedkooper grond- en hulpstoffen dan de eerste; deze heeft daarentegen het voordeel, dat zij

¹ Over NICOLAS LEBLANC, *Album der Natur* 1886, 102.

behalve soda, het voornaamste voortbrengsel, ook bijtende soda, zwavel en zoutzuur aan de markt brengt. Vooral de laatste stof is van groot belang; chloorkalk, die in de engelsche katoendistricten in ontzachtlijk groote hoeveelheden bij de bewerking van het ongebleekt katoen wordt gebruikt, wordt met het uit zoutzuur bereide chloorgas bereid. Vooral in Engeland heeft zich daarom de LEBLANC's soda-bereiding kunnen handhaven, al verliest zij ook langzamerhand daar van haar terrein. Dr. H. WICHELHAUS noemde in 1893 in zijne brochure *Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit* de hoeveelheden soda, die in 1882 en in 1886 in Groot-Brittannië, Frankrijk, Duitschland, Oostenrijk, België en in de Vereenigde Staten waren gemaakt. In Engeland werd in 1882 12 pct. en in 1886 22 pct. van de soda volgens het ammoniakproces gemaakt; voor de andere vijf landen, die genoemd worden, zijn de cijfers, die de verhouding van de ammoniaksoda tot de geheele hoeveelheid soda voorstellen, voor 1882 en 1886: 45 pct. en 60 pct., 44 pct. en 75 pct., $2\frac{1}{2}$ pct. en 47 pct., 100 pct. en 100 pct., en 100 pct. en 100 pct. Deze cijfers getuigen dus van een belangrijken vooruitgang van de ammoniaksoda in alle landen; toch is de geheele hoeveelheid van de LEBLANC-soda vrij wat grooter dan die van de geheele hoeveelheid ammoniaksoda, omdat, terwijl België en de Vereenigde Staten betrekkelijk geringe hoeveelheden bereiden, Engeland meer soda voortbrengt dan alle andere landen te zamen.

Bij dezen stand van zaken was het te voorzien, dat het zwaartepunt van de sodafabrieken volgens LEBLANC langzamerhand in deze richting zou worden verplaatst, dat chloorkalk en andere blekende stoffen het voornaamste voortbrengsel zouden worden, terwijl de soda tot den rang van tweede product zou afdalen. In den laatsten tijd heeft de elektriciteit zich ook van dit gedeelte der scheikundige technologie trachten meester te maken en op den duur zal waarschijnlijk de strijd tusschen LEBLANC-soda en ammoniaksoda niet de zwaarste strijd zijn, waarvan men hier de gevolgen bespeurt. Hoe dit worden moge, LUWIG MOND, belanghebbend in eene ammoniaksodafabriek, zocht middelen om uit afval van zijne fabriek blekende stoffen te maken.

Andere pogingen hiertoe, die door PECHINEY in Frankrijk met goed gevolg werden uitgevoerd, bestaan hierin, dat het noodige koolzuur niet door het branden van kalksteen (koolzure kalk of calciumcarbonaat) maar door het branden van magnesiet (koolzure magnesia of magnesiumcarbonaat) wordt gemaakt. Hierbij ontstaat magnesiumoxyde.

Dit wordt gebruikt om uit het bij eene voorafgaande bewerking als afval gevormde ammoniumchloride weder ammonia vrij te maken in even groote hoeveelheid als bij de eerste bewerking noodig was; deze bereiding van ammonia gaat gepaard met de vorming van magnesiumchloride, waaruit op vrij goedkoope wijze het chloor voor chloorkalk en andere bleekende stoffen kan verkregen worden, (Zie *Wetensch. Bijblad* 1888 bladz. 87.)

MOND zocht een korteren en goedkooperen weg om het ammoniumchloride dienstbaar te maken voor de bereiding van ammonia en van chloor. Den damp van dat ammoniumchloride brengt hij in aanraking met oxyden van metalen (ook wel met zouten); behalve ammonia, die weder voor de bereiding van soda geschikt is, ontstaat hierbij eene chloorverbinding van een metaal. Wanneer de laatste in aanraking met lucht verhit wordt, verschaft zij chloor en een oxyde van het metaal, dat op nieuwe hoeveelheden damp van ammoniumchloride werken kan. Hierin was dus een nieuw middel gevonden om de soda-bereiding van LEBLANC van haar voordeelen te berooven. Als metaal-oxyde voldeed nikkeloxyde het best en daarna magnesiumoxyde, vermengd met kaliumchloride.

Toen middelen werden verzonnen om de verdamping van ammoniumchloride in het groot uit te voeren, stuitte men hierbij op het bezwaar, dat ook het metaal van de pijpen door den damp werd aangetast. IJzeren buizen werden daarop van binnen met verglaasde steenen bekleed, zoodat de buizen voldoende konden worden beschermd. Van metaal moesten echter zijn de kleppen, die geopend en gesloten moesten worden om eerst het metaal-oxyde in een stroom van damp van ammoniumchloride te kunnen verhitten en om daarna dezen damp af te sluiten en in plaats daarvan lucht te voeren door de buizen, waarin nu nikkelchloride was in plaats van nikkeloxyde. Welk metaal voor deze kleppen gebruikt moest worden, moest nader onderzoek leeren. Nikkel bleek door den damp van ammoniumchloride weinig of niet te worden aangetast. *Dus de kleppen moesten van nikkel zijn.*

Voor zoover de arbeid van MOND hier thans genoemd is, werd hij bij wijze van proefneming in het scheikundig laboratorium uitgevoerd. De proefnemingen hadden zóódanig gevolg, dat er besloten werd de zaak in het groot in eene fabriek uit te voeren. Nu bleek er spoedig iets aan de werking der kleppen te haperen. Spoedig sloten zij niet meer. Zij waren langzamerhand met eene zwarte korst bedekt geraakt, die zich bij de proeven in het laboratorium nooit had vertoond.

Wat kon hiervan de reden zijn? De damp van ammoniumchloride was nu en vroeger van denzelfden aard; de lucht die daarna naar binnen gelaten werd, kon ook de oorzaak van het verschil niet zijn. Voor dat echter deze lucht naar binnen gelaten werd, werd door een stroom van koolzuur het gasvormig ammoniumchloride geheel verwijderd; dit koolzuur was bij de proeven in het laboratorium zuiver koolzuur geweest en werd bij de bewerking op groote schaal door verhitting van kalksteen in kalkovens gemaakt, waarbij het met een weinig koolmonoxyde of kolendamp vermengd was.

Waarschijnlijk was de aanwezigheid van dit koolmonoxyde in het koolzuur de oorzaak van de zwarte korst, waardoor de kleppen van nikkel bedekt worden. Dat dit inderdaad zoo was en dat koolmonoxyde met het metaal nikkel eene eigenaardige vloeistof vormde, het nikkelcarbonyl, werd bij nader onderzoek gevonden. Bij temperaturen, die lager zijn dan 100° , ontstaan dampen, die bij verbranding eene lichtende vlam vertoonen; houdt men eene koude porceleinen plaat in de vlam, dan zet zich hierop een spiegelende vlek van nikkel af. Het nikkelcarbonyl werd later tot eene vloeistof verdicht, die bij 48° kookt en bij -25° tot naaldvormige kristallen stolt; wanneer men de dampen laat strijken door verhitte buizen wordt het nikkelcarbonyl weder in nikkel en koolmonoxyde gesplitst. De buizen behoeven daartoe slechts zóó sterk te worden verhit, dat de dampen van nikkelcarbonyl in die buizen eene temperatuur van 150° krijgen.

Zoo leidde eene "kleinigheid", op het terrein van den strijd der beide sodabereidingen waargenomen, tot de ontdekking van het merkwaardige nikkelcarbonyl, de voorlooper van eene groep van verbindingen van metalen en koolmonoxyde.

In een vroeger opstel in *Chemical News*, waarop in het *Wetensch. Bijblad* 1891 bladz. 89 de aandacht gevestigd is, sprak MOND, behalve over de bereiding en de eigenschappen van de door hem ontdekte vloeistof, over de toepassingen, die zij op het gebied van de bewerking van het nikkel zou kunnen opleveren.

Daaromtrent hadden destijds proefnemingen in het laboratorium plaats. Thans vernemen wij, dat ook deze zaak haar proeftijd achter den rug heeft en dat zij op groote schaal uitgeoefend wordt.

Bij Birmingham staat de fabriek van MOND, waarin uit nikkelerts op de nieuwe wijze nikkel verkregen wordt; wekelijks wordt hier anderhalve ton van dit metaal gemaakt.

Het uit Canada aangevoerd erts, dat ongeveer 40 pct. nikkel,

ongeveer eene gelijke hoeveelheid koper en verder vooral zwavel bevat, wordt in tegenwoordigheid van lucht verhit. Uit de zwavel ontstaat gasvormig zwaveldioxyde, dat met de stikstof van de gebruikte lucht weggevoerd wordt. In plaats van het nikkelhoudend erts heeft men een mengsel van oxyden van nikkel en koper verkregen.

Dit mengsel wordt overgebracht in den *reducer* en daar verwarmd, maar zóó, dat de temperatuur nooit hooger dan 400° wordt, terwijl de *reducer* gevuld blijft met watergas of een ander gas, dat bij verhitte de zuurstof van de oxyden van nikkel en van koper wegneemt. De oxyden worden dus tot metalen gereduceerd.

Zonder dat het mengsel van metaalachtig nikkel en koper met de lucht in aanraking kan komen, brengt men het boven in een ijzeren cilinder (*volatiliser*), die door tusschenschotten in een groot aantal afdeelingen is verdeeld, en waarin het langzaam van boven naar beneden gaat. Ondertusschen wordt een gas, dat zoo rijk mogelijk aan koolmonoxyde moet zijn en gemaakt wordt door zuiver koolzuur over gloeiende cokes te voeren, onder in den ijzeren cilinder gelaten. Het strijkt tusschen de tusschenschotten door en dus over het mengsel van nikkel en koper naar boven. Daar de temperatuur in den *volatiliser* zorgvuldig beneden 60° gehouden wordt, kunnen nikkel en koolmonoxyde hier het nikkelcarbonyl vormen, dat gasvormig blijft en waarvan de dampen aan het boven einde den ijzeren cilinder verlaten.

Evenals in de diffusietoestellen in de beetwortelsuikerfabriek het versche water, dat dus de grootste hoeveelheid suiker kan oplossen, in aanraking komt met dat gedeelte van de geraspte beetwortelen, waarin nog slechts weinig suiker is, kan hier het koolmonoxyde onder in den *volatiliser* eerst werken op het mengsel van koper en nikkel, waarin slechts weinig nikkel meer voorhanden is, daar de metalen op hun weg naar beneden steeds in aanraking waren met het aangevoerde gas, dat dus op zijn weg naar boven hoe langer hoe armer aan koolmonoxyde wordt. Zoo bereikt men eene voldoende verwijdering van het nikkel uit het mengsel der metalen en een zoo voordeelig mogelijk gebruik van het aangevoerde gas.

Toch blijft er nog koolmonoxyde over. Dit verwijderd zich te gelijk met de dampen van het gevormde nikkelcarbonyl uit den *volatiliser* aan het boven einde daarvan. Samen doorloopen deze gassen vervolgens eene reeks van buizen of kamers, die tot 180° worden verhit. Deze verwarming doet nikkel en koolmonoxyde ontstaan; het metaal blijft in de kamers achter en het koolmonoxyde geraakt onder de werking

van pompen, die het weder naar den *volatiliser* persen, waar het nieuwe hoeveelheden nikkel van koper scheiden kan. Dezelfde hoeveelheid koolmonoxyde zou onophoudelijk kunnen dienen, wanneer lekkages volkomen vermeden konden worden.

Daar het mengsel van metalen, dat onder aan den *volatiliser* opgevangen wordt, nog nikkel bevat, wordt het nog eens in den *reducer* gereduceerd en weder boven in den *volatiliser* uitgestort, om nog eens aan de werking van het koolmonoxyde te worden blootgesteld. Deze bewerking herhaalt men, totdat er weinig meer van het nikkelscarbonyl ontstaat. Maar nog is men niet tevreden. Men verhit nog eens aan de lucht, neemt een deel van koper door behandeling met zwavelzuur weg, en laat het overblijvende weder den weg afleggen door den *volatiliser*. Loont de hoeveelheid nikkel, die ontstaan kan, de moeite en kosten niet meer, dan vermengt men hetgeen nu nog overgebleven is met nieuwe nikkelertsen.

Wanneer de temperatuur in de ruimten, waar het nikkelscarbonyl door verwarming ontleed wordt, nauwkeurig is geregeld, zet het nikkel zich als een gelijkmatige laag over den wand van een voorwerp af, dat in die ruimte opgehangen is, en is het daarmee vast verbonden. Natuurlijk moet het voorwerp, dat men op deze wijze vernikkelen wil, zonder schade eene temperatuur van 150° kunnen verdragen.

MOND verwacht van deze nieuwe bewerking van het nikkel, een zijdelingsch uitvloeisel van den strijd tusschen tweeërlei bereiding van soda, een belangrijken invloed op de toepassingen van dat metaal. De kosten toch zijn zeer gering, zoodra de zaak maar op groote schaal wordt gedreven.
