

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING EN VAN  
DE VEREENIGING VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE INDUSTRIE

*Hoofdredacteur:* Dr. W. P. JORISSEN, Leiden, Hooge Rijndijk 15, telefoon 1449, postrekening 3569.

*Redactie-bureau:* 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6, telefoon 774520.

*Redactie-Commissie:* Dr. A. Bloemen (secretaris), Dr. G. C. A. van Dorp, Dr. C. Groeneveld,  
Dr. Ir. J. A. M. van Liempt en Dr. T. van der Linden.

N.V. D. B. CENTEN's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam-C., O.Z. Voorburgwal 115, telefoon 48695,  
postrekening 39514.

**INHOUD:** Mededeelingen van het Secretariaat. — Gereduceerde contributie. — Ledenlijst. — Aan de Leden in Nederlandsch-Indië. — Bond voor Materialenkennis. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies enz. — Gevraagde betrekkingen. — Volontairsplaatsen. — Dr. C. Koningsberger, De synthese van rubber. — Jhr. W. F. Alewijn, Een noodmotorbrandstof. — Chemische Kringen. — Personalialia, enz. — Ter bespreking ontvangen boeken. — Correspondentie, enz. — Vraag en aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER  
NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING  
(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,  
postrekening 7680).

Den 5<sup>den</sup> dezer is op 60-jarigen leeftijd overleden Prof. G. Barger, Hon. D. Sc., Hon. M. D., LL. D., F. R. S., hoogleraar te Glasgow, eeredid der Nederl. Chem. Vereeniging.

### Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 19 November 1938 onder 56—68 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

### Candidaat-leden:

- 91: Goldschmidt (Prof. Dr. S.), Oss (N.-Br.), Beatrixlaan; voorgesteld door Dr. J. Lens te Nijmegen en Dr. T. v. d. Linden, den Haag.  
92: Rij (Ir. J. van), T. O. Bendorojo, Halte Kras, Java (N. O.-I.); voorgesteld door Ir. A. J. Ophof te Toeren (N. O.-I.), en Ir. P. Boone te Ngoenoet (N. O.-I.).  
93: Dikker (Ir. E.), Arnhem, Burgemeestersplein 15; voorgesteld door J. H. v. d. Meulen te Arnhem en Dr. W. P. Jorissen te Leiden.

### Veranderingen aan te brengen in de ledenlijst (incl. Supplement) 1937.

- Blz. 59: Künzel (F. H. H.), ap., Bandoeng, Java (N. O.-I.), Windoestraat 20, mil. ap. scheik. lab.  
" 67: Mulder (D.), chem. cand., Amsterdam-Z., Jasonstraat 4 II.  
" 69: Oosten (Dr. R. P. van), Heerenveen, Woltmanstraat 4.  
" 94: Wolf (Ir. I. G.), Dordrecht, Hotel Bellevue, scheik. b. d. N.V. Stikstofbindingsindustrie „Nederland“.

\* \* \*

De Secretaris is iederen Maandagmiddag van 1.30 tot 3 uur aan bovenstaand adres te spreken. Het Bureau is in den regel geopend iederen werkdag van 9—12 en van 2 tot 4.30, des Zaterdags van 9—12 uur.

Dr. T. VAN DER LINDEN,  
den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

### Gereduceerde contributie.

Krachtens besluit van de Algemeene Vergadering kan het Algemeen Bestuur de contributie voor 1939 van gewone leden, op hun verzoek, als volgt vaststellen:

- a. voor hen, die op 1 Januari *ongetrouwd* zijn:  
bij een **totaal-inkomen** kleiner dan f 1500.— op . . . f 5.—  
" " " " van f 1500.— tot beneden  
" f 1800.— op . . . " 10.—

Onder *inkomen* wordt hierbij verstaan het zuivere inkomen naar den laatst bekenden aanslag in de Rijksinkomstenbelasting, behoudens sindsdien ingetreden belangrijke wijzigingen.

- b. voor hen, die op 1 Januari *getrouwd* zijn:  
bij een **totaal-gezins-inkomen** kleiner dan f 2000.— op f 5.—  
" f 3000.— op " van f 2000.— tot beneden  
" f 3000.— op . . . " 10.—

Onder *gezinsinkomen* wordt hierbij verstaan het gezamenlijke inkomen van het lid, echtgenoot(e) en inwonende kinderen, die eigen inkomsten hebben.

De reductie moet *vóór 1 Maart a.s.* (door hen, die in den loop van het vereenigingsjaar als lid toetreden, binnen een maand nadat zij de kennisgeving van inschrijving hebben ontvangen) worden aangevraagd door middel van een formulier, dat op verzoek door het Secretariaat wordt toegezonden (**OOK DOOR HEN, DIE REEDS IN EEN VORIG JAAR REDUCTIE OP DE CONTRIBUTIE HEBBEN GENOTEN**). Het Algemeen Bestuur behoudt zich het recht voor, reductie te weigeren, indien deze niet op tijd is aangevraagd of indien de aanvrager — na daartoe te zijn uitgenoodigd — naar de meening van het Algemeen Bestuur niet voldoende aannemelijk maakt, dat de verstrekte gegevens juist zijn.

Een gereduceerde contributie van f 5.— moet worden voldaan binnen een maand, nadat de reductie is toegestaan, een gereduceerde contributie van f 10.— in ten hoogste 2 gelijke termijnen, waarvan de eene vervalt binnen een maand, nadat de reductie is toegestaan, de andere 3 maanden later.

Indien leden, aan wie reductie op de contributie is toegestaan, in den loop van het vereenigingsjaar in omstandigheden komen te verkeeren, waarin het betalen der normale contributie voor hen geen bezwaar meer oplevert, verwacht het Algemeen Bestuur, dat zij de betaalde contributie tot het normale bedrag zullen aanvullen.

De abonnementsprijs van het Recueil is voor alle gewone leden gelijk en bedraagt f 6.— per jaar. Dit bedrag moet in zijn geheel, tezamen met den eersten termijn der contributie, worden voldaan.

### Ledenlijst.

Binnen enkele maanden zal een nieuwe druk van het Chemisch Jaarboekje, deel I A (Personalialia) verschijnen. Den leden, wier naam, titel, adres of beroep niet, of niet meer, in overeenstemming zijn met de desbetreffende opgaven in de ledenlijst van 1937 en het daarop in 1938 verschenen supplement en die de aan te brengen veranderingen nog niet aan het Secretariaat hebben opgegeven, of ook zonder die opgave niet in het Chemisch Weekblad vermeld hebben gezien, wordt dringend verzocht, hiervan **zoo spoedig mogelijk, uiterlijk 1 Februari a.s.**, kennis te geven aan het Secretariaat, W. Witsenplein 6, den Haag.

### Aan de Leden in Nederlandsch-Indië.

Nu het briefverkeer met Nederlandsch-Indië door de vliegpost zulk een groote versnelling heeft ondergaan, heeft het Algemeen Bestuur der Vereeniging de mogelijkheid onderzocht ook het Chemisch Weekblad op deze snelle wijze aan de leden in Ned.-Indië te doen toekomen en daardoor de belangstelling van, en het medeleven door de Ned.-Indische leden te bevorderen. Helaas is dit van wege de hooge kosten nog niet mogelijk. Om in dezen echter toch aan mogelijk bestaande verlangens tegemoet te komen, heeft het Alg. Bestuur besloten bepaalde rubrieken uit het Chemisch Weekblad, zooals Personalía, Vraag en Aanbod, Ter bespreking ontvangen boeken. Aangeboden betrekkingen, kortom rubrieken van welke een snellere kennisneming door Ned.-Indische leden gewenscht kan zijn, op extra dun papier te doen afdrukken en deze per vliegpost te verzenden aan die leden in Ned.-Indië, die daartoe den wensch te kennen geven en hunnerzijds bereid zijn de portokosten, zegge f 6.— per jaar, daarvoor bij te dragen. Leden in Ned.-Indië, die hiervan gebruik wenschen te maken, word: verzocht hiervan opgave te doen aan het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging Willem Witsenplein 6, den Haag.

### Bond voor Materialenkennis.

(Kring voor verf, rubber, asphalt en andere plastische materialen).

Bijeenkomst op Woensdag 25 Januari 1939 om 7.30 uur n.m. in Hotel „Terminus“ te Utrecht. Agenda: 1. Opening. 2. Prof. Dr. A. H. W. Aten (Amsterdam),  $P_H$ -bepaling. (Korte inhoud: Beteekenis, grondslag, meting van  $P_H$  met waterstof-electrode en chinhydron-electrode (kort), glas-electrode in verband met nieuwere apparatuur, meetmethoden en glassoorten. Ijking, foutenbronnen, uitvoeringen). 3. Discussie. 4. Dr. A. van Rossem (Delft), Het systeem latex-kolloidale klei, zijne eigenschappen en toepassingen. (Korte inhoud: De toevoeging van kolloidale klei aan latex veroorzaakt veranderingen in eigenschappen van deze latex, welke zoowel uit wetenschappelijk als uit technisch oogpunt belangrijk zijn. a. Invloed van de viscositeit van de latex; b. Kolloidale klei als versterkende vulstof in latexmengsels (ongevulcaniseerde en gevulcaniseerde); c. Invloed van koll. kl. op de coagulatie van latex; d. Invloed van koll. kl. op het gevulcaniseerde latexmengsel. Wetenschappelijke verklaring. Toepassingen: a. Voor rubberhoudende kartons en dergelijke; b. Voor rubberpoeder; c. Voor gaskleeding). 5. Discussie. 6. Rondvraag en sluiting.

Dr. R. HOUWINK, Voorzitter,  
Dr. J. HOUKSTRA, Secretaris,  
Muntstraat 71, Tegelen (L.).

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

De Rijksrubberdienst te Delft zoekt een tijdel technoloog voornamelijk voor het verrichten van research-werk op rubbergebied. Zie verder de adv. in No. 53 van 1938.

Gevraagd door bekende chemische onderneming een jonge ongehuwde scheikundige (dipl. Delft of gelijkwaardige opleiding) voor overzeeschen werkkring (geen tropen). Zie verder de adv. in No. 1.

Naar het Batav. Nieuwsbl. vermeldt, heeft de Indische regering den minister van koloniën om uitzending verzocht van een leeraar ten behoeve van het middelbaar onderwijs in scheikunde. De uit te zenden chemicus dient in Juli a.s. in Indië te zijn.

*Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie.* De Wetenschappelijke Commissie der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie verzoekt studenten aan de Nederlandsche Universiteiten en Hoogescholen (met inbegrip van pas afgestudeerden), die in 1939 gedurende eenige maanden hunne studiën zouden wenschen voort te zetten in de Vereenigde Staten, zich, met opgave van hun tot dusver afgelegde studiën en met een omschrijving van hun studieplan in Amerika, onder overlegging van aanbevelingen, vóór 7 Febr. a.s. schriftelijk aan te melden bij Prof. Dr. H. A. Brouwer, Geologisch Instituut der Universiteit, Nieuwe Prinsengracht 130, Amsterdam. Aan een beperkt aantal wordt door de Fundatie steun verleend, welke in hoofdzaak uit vergoeding der reis-

kosten zal bestaan. Ook voor studeerenden, die geen subsidie verlangen, bestaat gelegenheid om van de aanbevelingen der Nederlandsch-Amerikaansche Fundatie gebruik te maken. In verband hiermede wordt verzocht tevens op te geven, of een uitzending al dan niet van het verlenen eener subsidie afhankelijk wordt gesteld.

### Gevraagde betrekkingen <sup>1)</sup>.

No. 470. Scheik. ing., diploma Delft 1927, met laboratorium- en fabriekspraktijk, 4 jaar i. d. petroleum-industrie, 1½ jaar in het gas- en 1½ jaar in het waterleidingbedrijf, 4 jaar in de olie-, vet- en margarine-industrie, zoekt verandering van betrekking.

No. 475. Scheik. ing., diploma Delft 1934, met ervaring op het gebied van zeepfabricage, wasscherijen, levensmiddelenchemie en wateronderzoek, zoekt werkkring.

No. 477. Dr. in de scheik., anorg. en electro-chemicus, 35 jaar, ook mathem. en phys. goed onderlegd, 2½ jaar practijk Ver. St. (petroleum), research-werker (kunstzijde, gloeilampen, photographie), alg. bedrijfserv., op de hoogte van octrooizaken, vlot correspondent moderne talen, zoekt verandering van betrekking (binnen- of buitenland).

No. 520. Chem. drs., m., 23 jaar, physico-chemicus met eenige analytische en organ. preparatieve ervaring en goede talenkennis (ook Russisch) zoekt betrekking, eventueel ook buitenland.

No. 522. Scheik. ing., met 10-jarige bedrijfs- en laboratorium-ervaring (anal. chemie, verf en email, insecticiden, emulsies en suspensies) zoekt verbetering van betrekking. Goede talenkennis, bereid.

No. 523. Drs. in de scheikunde, 32 j., physico-chemicus, grondig theoretisch onderlegd, practische ervaring in het werken met vloeibare gassen en in structuur-onderzoek met Röntgenstralen, 6 jaar werkzaam bij het middelbaar onderwijs, wenscht van betrekking te veranderen.

### VOLONTAIRSPLAATSEN DOOR BEMIDDELING DER COMMISSIE VOOR TEWERKSTELLING EN CRISISFONDS.

De Commissie voor Tewerkstelling en Crisisfonds, Willem Witsenplein 6, den Haag (spreekuur: iederen Donderdag van 1.30 tot 3 uur) maakt afstudeerende chemici opmerkzaam op de gelegenheid tot overleg met haar voor het vinden van een volontairsplaats in werk op door hen gewenscht gebied.

Verscheidene bestuurders van laboratoria hebben zich bereid verklaard volontairsplaatsen beschikbaar te stellen, vele andere zullen dit vermoedelijk doen, wanneer de Commissie daarom ten behoeve van een werkloozen chemicus zou verzoeken. Zoo noodig kan de Commissie in de door volontairs gemaakte onkosten bijdragen of zelfs een bescheiden tegemoetkoming in levensonderhoud geven.

In totaal waren in Nov. onder de auspiciën der Commissie werkzaam 6 personen, waarvan 3 in universiteits- of hogeschoollaboratoria en 3 in praktijk- of fabriekslaboratoria.

A. Microbiologisch Laboratorium der Landbouwhoogeschool te Wageningen; directeur Prof. Dr. Jan Smit; Onderwerp: in overleg te kiezen. Aanmelding bij Prof. Dr. Jan Smit en bij de Commissie T. & C.

B. Anorg.-chem. lab der Universiteit, Hugo de Grootstraat 27, Leiden. Directeur: Prof. Dr. A. E. van Arkel. Onderwerp: algemeene problemen der ionentheorie, speciaal niet-waterige oplossingen. Afdeling Dr. W. P. Jorissen; onderwerpen: explosieve reacties, autoxydatie, geïnduceerde (gekoppelde) oxydatie, biochemische katalyse. Schriftelijke aanmelding bij Prof. van Arkel, resp. Dr. Jorissen en bij de Commissie T. & C.

Zie voor de andere instellingen blz. 3 van dezen jaargang.

Aan leiders van laboratoria, die plaatsen voor practicanten beschikbaar hebben, wordt verzocht dit aan de Commissie te melden onder inzending van een bericht ter opneming in deze rubriek.

<sup>1)</sup> Plaatsing gratis voor leden.

Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, Willem Witsenplein 6 (met ingesloten porto voor doorzending).

Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.

\*\*\*) Men raadplege ook steeds de advertenties.

678.77  
DE SYNTHESE VAN RUBBER<sup>1)</sup>

door

C. KONINGSBERGER.

(Mededeeling van de Research-Afdeeling der  
Rubber-Stichting.)

*Inleiding.* Het vraagstuk van de bereiding van z.g. „synthetische rubber” is allerminst nieuw. Reeds ongeveer dertig jaren geleden werden pogingen in het werk gesteld, om langs technischen weg, uitgaande van verschillende di-olefinen als grondstof, producten in handen te krijgen, welke in eigenschappen natuurlijke rubber zouden evenaren.

Sinds dien tijd is zowel de wetenschappelijke, als de technische literatuur (octrooien) betreffende dit onderwerp zeer in omvang toegenomen, zoodat de daarmee samenhangende problemen van alle zijden belicht werden.

Is het voor niet-ingewijden praktisch uitgesloten, een overzicht op dit gebied te verkrijgen, ook voor den meer belanghebbende is het geen eenvoudige taak, voortdurend op de hoogte te blijven van den stand van zaken.

Ook in dit tijdschrift zijn in vroegere jaren verschillende malen bijdragen over dit onderwerp verschenen<sup>2)</sup>. De hieronder volgende verhandeling moge haar recht van verschijnen dan ook ontleenen aan het feit, dat nog steeds in snelle opeenvolging allerwege nieuwe mededeelingen verschijnen, zoodat een algemeen overzicht betreffende de tot nu toe bereikte resultaten zijn nut kan hebben.

Met het oog op de uitgebreidheid van het geheele gebied der synthetische producten, welke rubberachtige eigenschappen hebben, willen wij een zekere beperking van het te bespreken terrein vooraf vaststellen.

In de eerste plaats zij geconstateerd, dat een synthese van het natuurproduct, in engeren zin genomen, nog nooit gelukt is. Men is er nog niet in geslaagd, uitgaande van isopreen, een zuivere imitatie van plantagerubber te vervaardigen. Maar in het algemeen neemt men het begrip „synthetische rubber” veel ruimer. Zoo zullen hier besproken worden de

<sup>1)</sup> Als voornaamste literatuurbronnen mogen hier worden vermeld: R. Dittmar, „Die Synthese des Kautschuks”, Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1912; C. D. Harries, „Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten”, Berlin, Verlag von J. Springer 1919; R. Pummerer, „Organische Chemie”, Verlag von Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1923; S. P. Schotz D.Sc., „Synthetic Rubber”, London, Ernest Benn Ltd., 1926; R. Pummerer und A. Koch, „Synthese und künstlicher Kautschuk”, hoofdstuk B 8 uit „Handbuch der Kautschukwissenschaft”, herausgegeben von K. Memmler, Verlag von S. Hirzel in Leipzig 1930; G. S. Whitby en M. Katz, Ind. Eng. Chem. 25, 1204, 1338 (1933); Th. Midgley Jr., „Synthetic and substitute Rubber”, hoofdstuk XX uit „The Chemistry and Technology of Rubber” edited by C. C. Davis and J. T. Blake, Reinhold Publishing Corporation, New York 1937; R. E. Burk, H. E. Thompson, A. J. Weith and I. Williams, „Polymerization” Reinhold Publishing Corporation, New York 1937; W. J. S. Naunton, „Synthetic Rubber”, Mc. Millan & Co., Ltd., London 1937.

De verdere literatuur, voor zoover van belang, wordt in den tekst genoemd.

<sup>2)</sup> Zie: A. van Rossem, Chem. Weekblad 9, 268 (1912); S. C. J. Olivier, ibid. 18, 231 (1921); A. J. Wildschut, ibid. 33, 506 (1936).

producten, welke door polymerisatie van butadiëen-1,3,  $\beta$ -methyl-butadiëen-1,3 (isopreen) en  $\beta,\gamma$ -dimethylbutadiëen-1,3 ontstaan.

Buiten beschouwing blijven dus het z.g. *chloropreen* ( $\beta$ -chlor-butadiëen) en het daaruit bereide polymeer (*neopreen*, vroeger *dupreen* genoemd) en het z.g. *thiokol*, dat een polycondensatieproduct is van 1,2-dichlooraethaan en natriumpolysulfide. Het chloropreen staat, chemisch gesproken, nog wel in eenig verband met de natuurrubber (de bouwsteen draagt in het eene geval een  $\text{CH}_3$ -groep, in het andere geval een Cl-atoom, maar het thiokol is volgens een geheel ander principe ontstaan en nauwelijks meer als rubber te beschouwen. De eenige overeenstemming ermede is geheel uiterlijk: het bezit van een zekere rekbaarheid en elasticiteit. Maar op grond hiervan zouden nog meer stoffen in aanmerking komen voor de benaming „synthetische rubber” en dit zou ons zeer zeker te ver voeren. Derhalve beperken wij ons tot bovengenoemde categorie van 1,3-diolefinen.

In hoofdstuk I zal eerst een historisch overzicht gegeven worden tot  $\pm$  1925; in hoofdstuk II volgt dan een opsomming van de nieuwe polymerisatiemethoden, terwijl in de laatste capita respectievelijk bouw en eigenschappen van synthetische rubbersoorten in vergelijking met het natuurproduct en het algemeen verloop van polymerisatie-reacties aan een beschouwing zullen worden onderworpen.

### I. Historisch overzicht (tot $\pm$ 1925).

§ 1. *De tijd vóór 1910.* Reeds Williams stelde vast, dat isopreen, hetwelk hij door droge destillatie van rubber had verkregen, aan de lucht blootgesteld, van consistentie verandert<sup>3)</sup> en „dikvloeibaar” wordt. Bouchardat onderzocht dit verschijnsel nauwkeuriger en vond, dat isopreen na langen tijd staan in een rubberachtige massa overgaat<sup>4)</sup>.

Tilden kwam tot dezelfde conclusie<sup>5)</sup>, doch helaas zijn de opgaven van deze oude onderzoekers nogal vaag; ook wat betreft de door Tilden (loc. cit.) geconstateerde inwerking van droog HCl-gas is het moeilijk met zekerheid na te gaan, in hoeverre deze voor reproduceeren vatbaar zou zijn. Harries althans kon laatstgenoemde proeven niet met succes nabootsen<sup>6)</sup>.

Bij het beoordeelen van de resultaten van de drie eerstgenoemde schrijvers treedt de groote vraag op den voorgrond: „Wat verstaat men onder een rubberachtige massa?” Pas wanneer men in staat is, op grond van een welgefundeerd chemisch en fysisch onderzoek één of meer definities te geven van het begrip „rubberachtige massa”, kan men beoordeelen, of inderdaad sprake is van een product, dat met de natuurlijke rubber overeenstemt.

Harries was de eerste, die door toepassing van een consequent doorgevoerd chemisch onderzoek van het natuurproduct, de wetenschappelijke wereld in staat stelde, de verkregen resultaten met elkaar te vergelijken.

<sup>3)</sup> C. G. Williams, Proc. Roy. Soc. London 10, 516 (1860).

<sup>4)</sup> G. Bouchardat, Compt. rend. 80, 1446 (1875); 89, 1117 (1879); Bull. soc. chim. (2) 24, 108 (1875); Ber. 8, 904 (1875); Jahresber. Fortschr. Chem. 1879, 577.

<sup>5)</sup> W. A. Tilden, Chem. News 65, 265 (1892).

<sup>6)</sup> C. D. Harries, Ann. 383, 157 (1911).

In de eerste plaats dan berust deze mogelijkheid op de bereiding van het tetrabromide van de rubber. Men zie hiervoor de onderzoekingen van Gladstone en Hibbert<sup>7)</sup> en Budde<sup>8)</sup>. Hoewel van verschillende zijden, ook door Harries zelf, bezwaren tegen deze methode zijn aangevoerd, (Harries en Rimpel<sup>9)</sup>; Spence, Galletly en Scott<sup>10)</sup>; Hinrichsen en Kindscher<sup>11)</sup>), heeft deze onderzoeker toch steeds zich ervan bediend bij zijn werk.

Daarnaast maakte hij gebruik van het z.g. „nitrosiet” van rubber, dat ontstaat bij de inwerking van gasvormig salpeterigzuur op een benzenische oplossing. Dit nitrosiet heeft, wanneer men van zuiver materiaal uitgaat, een bruto-samenstelling en een goed reproduceerbaar ontledingpunt, waardoor het een goed middel ter identificatie van rubberachtige stoffen is<sup>12)</sup>.

Ten slotte nog de door Harries zelf uitgewerkte en zeker niet minst belangrijke werkwijze: de afbraak met ozon<sup>13)</sup>. De hierbij ontstane dioxoniden of di-oxozoniden werden of direct geanalyseerd, of na ontleden met kokend water onderzocht op de verkregen reactieproducten (aldehyden, ketonen, zuren). Maar ook de ontledingssnelheid van een ozonide of diozonide bij verwarming in waterig milieu is een bruikbaar criterium voor de samenstelling van het uitgangsmateriaal<sup>14)</sup>.

§ 2. *De tijd van 1910—1914.* Door de zoo juist besproken chemische onderzoekingsmethoden, aangevuld met een reeks fysische proeven, werd men omstreeks 1910 in staat gesteld het vage begrip „rubberachtige massa” een inhoud te geven. Vandaar ook, dat pas sinds dien tijd de „synthetische rubber” een rol kon gaan spelen. Harries roerde het onderwerp voor het eerst in het openbaar aan op een voordracht in Weenen (April 1910). Kort daarop verscheen een uitvoerige publicatie in de *Annalen der Chemie*<sup>15)</sup>.

Daarin beschrijft hij, hoe het hem gelukt was door verwarming van isopreen met ijsazijn in een gesloten buis op 100°, een rubbersoort te krijgen, die uiterlijk zeer veel overeenstemming vertoonde met het natuurproduct en ook bij chemische analyse (zie hierboven) een zeer groote gelijkenis ermede bleek te bezitten. Ook had hij ontdekt hoe door inwerking van metallisch natrium op zuiver isopreen polymerisatie optrad, welke echter een product opleverde, dat geheel andere eigenschappen vertoonde, o.a. ten opzichte van ozon en salpeterigzuur. Deze mededeelingen van Harries verwekten een levendige discussie, niet alleen in de vaktijdschriften, doch ook daarbuiten. Het bleek, dat men op verschillende plaatsen zich

reeds langeren tijd meer of minder in het geheim met de bereiding van kunstmatige rubber had bezig gehouden. Zoo hadden in Engeland Mathews en Strange<sup>16)</sup>, korten tijd vóór Harries met zijn mededeeling kwam, reeds de octrooiaanvraag ingediend voor hun methode om isopreen met behulp van natrium in een rubberachtige stof over te voeren. In Rusland was het Lebedev<sup>17)</sup>, die zich bezig hield met de bestudeering van de polymerisatie van verschillende diënen, terwijl Ostromyslenski<sup>18)</sup> meende in het polymerisaat van vinylbromide de oplossing van de rubber-synthese gevonden te hebben.

Kondakov, die in 1900 de veranderingen had bestudeerd en beschreven<sup>19)</sup>, welke dimethylbutadiën bij staan aan de lucht ondergaat, schreef in 1912 een boek over de synthetische rubber, waarin hij — naar aanleiding van dit feit — voor zich de prioriteit opeischte van alle ontdekkingen op dat gebied.

Ook de voordracht van Perkin Jr.<sup>20)</sup>, waarin hij de eer van de uitvinding wil geven aan Williams, Bouchardat en Tilden (loc. cit.) droeg niet weinig bij tot de onaangename sfeer, welke men ontmoet bij het doorlezen van de verhandelingen uit die dagen. Zonder eenigen twijfel is door verschillende onderzoekers in den loop der jaren zeer verdienstelijk werk verricht, doch dient geconstateerd, dat het werk van Harries toch den grondslag heeft gelegd voor onze kennis omtrent de chemische samenstelling van de natuurlijke en kunstmatige rubbersoorten.

Naast de polymerisatie onder invloed van ijsazijn of van natrium moet genoemd worden de methode van Fr. Hofmann (chemicus bij de toenmalige Elberfelder Farbenfabriken), die berust op de verwarming van isopreen zonder meer. Deze methode is vastgelegd in de octrooiliteratuur<sup>21)</sup> en de verkregen rubber heeft geheel de samenstelling van het natuurproduct, zoals Harries aantoonde<sup>22)</sup>.

Verder richtte men in die jaren ook reeds spoedig zijn aandacht op de grondstoffen butadiën en dimethylbutadiën. Bijna al de beschreven onderzoekingen hielden zich ook hiermee bezig. Het ligt evenwel voor de hand, dat men, in aansluiting op den bouw van het molecuul van de natuurlijke rubber, zich in de eerste plaats wijdde aan de bestudeering van isopreen en de daaruit verkregen stoffen.

Samenvattend kan men dus zeggen, dat omstreeks 1912 de grondslag is gelegd van de bereiding der kunstmatige rubbersoorten. Toen eenmaal de eerste octrooien daartoe verleend waren, volgden spoedig een heele reeks nieuwe aanvragen, welke alle voortbouwden op de verkregen resultaten en voor het meerendeel uitbreidingen of verbeteringen in de verschillende werkwijzen bevatten.

Zoo treft men voorschriften aan, waarbij opgeven wordt, de diënen te polymeriseeren met ozon,

<sup>7)</sup> J. H. Gladstone and W. Hibbert, *J. Chem. Soc. (Trans.)* 53, 682 (1888).

<sup>8)</sup> Th. Budde, *Gummi-Ztg.* 24, 4 (1909).

<sup>9)</sup> C. D. Harries und H. Rimpel, *Gummi-Ztg.* 23, 1370 (1909).

<sup>10)</sup> D. Spence, J. C. Galletly und J. H. Scott, *Gummi-Ztg.* 25, 801 (1911).

<sup>11)</sup> W. Hinrichsen und E. Kindscher, *Chem. Ztg.* 35, 329 (1911).

<sup>12)</sup> C. D. Harries, *Ber.* 34, 2991 (1901); 35, 3256, 4429 (1902); 36, 1937 (1903); 38, 87 (1905); vgl. O. Korneck, *Gummi-Ztg.* 25, 4, 42 en 77 (1910).

<sup>13)</sup> C. D. Harries, *Ber.* 37, 2708 (1904); 38, 1195, 3895 (1905).

<sup>14)</sup> C. D. Harries en M. Hagedorn, *Ber.* 45, 943 (1912).

<sup>15)</sup> C. D. Harries, *Ann.* 383, 157 (1911).

<sup>16)</sup> F. E. Mathews and E. H. Strange, *Br. P.* 24790.

<sup>17)</sup> S. V. Lebedev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 42, 949 (1910); 43, 1124 (1911).

<sup>18)</sup> J. Ostromyslenski, *Chem. Zentr.* 1912. (I), 1980—1982.

<sup>19)</sup> I. Kondakov, *J. prakt. Chem.* 62, 175 (1900); 64, 109 (1901).

<sup>20)</sup> W. H. Perkin Jr., *J. Soc. Chem. Ind.* 31, no. 31 (1912).

<sup>21)</sup> Fr. Hofmann, *D. R. P.* 250690 (1911).

<sup>22)</sup> C. D. Harries, *Ann.* 395, 241 (1913).

zuurstof of zuurstof-afsplitsende stoffen<sup>23)</sup>; verder door toevoegen van oplossingen van eier-albumine, zetmeel of gelatine of met bloedserum, ureum en glycerine<sup>24)</sup> en tenslotte zelfs door behandelen met reeds gepolymeriseerde producten<sup>25)</sup>. Een merkwaardige ontdekking hebben we te danken aan Holt, die isopreen met natrium in een CO<sub>2</sub>-atmosfeer behandelde en een rubbersoort kreeg, die, in tegenstelling tot de gewone „natriumcaoutchouc”, zich bij den afbraak met ozon geheel normaal gedroeg en zich in dat opzicht aansloot bij het natuurproduct<sup>26)</sup>. Echter is het nagenoeg onoplosbaar in meest gewone rubber-oplosmiddelen. Harries<sup>27)</sup> deelde mede, dat bij dit procédé sporen vocht geheel vermeden moeten worden, wil men niet toch de „abnormale natrium-caoutchouc” in handen krijgen.

§ 3. *De oorlogsjaren.* Bij het uitbreken van den wereldoorlog was men dus reeds in veel opzichten georiënteerd omtrent de mogelijkheden, die de syntheses van rubber opleverden. Maar tot praktische toepassingen was het nog lang niet gekomen, deels omdat de verkregen producten nog te slecht waren en deels omdat ze het natuurproduct in prijs verre overtroffen. Dit laatste was n.l. sinds 1910 voortdurend goedkooper geworden.

Het uitbreken van de vijandelijkheden en daarmee gepaard gaande isoleering van de centrale machten, bracht al spoedig hun voorziening van tropische grondstoffen in het gedrang. Al vrij gauw deed zich het gebrek aan rubber nijpend voelen, zoodat men zich in Duitschland ging bezig houden met de verwezenlijking der technische bereiding van het synthetische product. Om verschillende redenen koos men *dimethylbutadiën als grondstof*. In de eerste plaats is dit een gemakkelijk toegankelijk materiaal (bereiding uit aceton via pinakonhydraat); in de tweede plaats was men in die jaren niet in staat om de benodigde hooge druk-installaties voor het werken met andere grondstoffen (butadiën, isopreen), op te richten<sup>28)</sup>.

Drie methoden zijn in die jaren toegepast: de z.g. polymerisatie in de koude, waarbij men het diën bij gewone temperatuur in groote bussen gedurende 3 tot 4 maanden afgesloten liet staan. Als „polymerisatie-kernen” dienden stukjes reeds verkregen caoutchouc. Het aldus bereide materiaal was de z.g. H-rubber („Hart”-gummi). Daarnaast volgde men de methode, om dimethylbutadiën in gesloten ijzeren vaten op 70° te verhitten. Dit leverde de z.g. W-rubber („Weich”-gummi). Tenslotte vervaardigde men ook nog volgens het natrium-koolzuur-procédé de z.g. B-rubber.

De ervaringen, welke men in de praktijk opdeed met betrekking tot de artikelen, vervaardigd uit de synthetisch verkregen rubberachtige producten, waren geenszins bevredigend te noemen. Reeds vóór 1914, maar in nog sterker mate tijdens de oorlogsjaren, was men tot de ontdekking gekomen, dat het natuurproduct in alle opzichten superieur was aan

het kunstmatige materiaal<sup>29)</sup>; zowel de mechanische eigenschappen van het vulcanisaat, als de bestendigheid tegen de inwerking van lucht, licht en temperatuursverschillen, lieten veel te wenschen over. Vanzelfsprekend zocht men naar middelen om deze bezwaren op te heffen. Op deze wijze kwam men tot de ontdekking, dat bepaalde phenolen en aminen daartoe zeer geschikt zijn. Doch tevens is hiermede een begin gemaakt met de toepassing van anti-oxydantia, welke later ook in de techniek van de natuurlijke rubber een zoo groote rol zou gaan spelen. Bovendien bleken enkele van de genoemde producten zeer goed werkende versnellers te zijn (o.a. piperidine<sup>30)</sup>), zoodat ook de toepassing van dit soort agentia bevorderd werd door het zoeken naar een oplossing uit de moeilijkheden, waarmede de vervaardiging van synthetisch materiaal gepaard ging.

Een en ander neemt niet weg, dat na het sluiten van den vrede en het weder intreden van normaal handelsverkeer, dit product al spoedig geen rol meer speelde. De prijzen van de rubber begonnen weer te dalen, terwijl de kwaliteit van de daaruit vervaardigde artikelen steeds beter werd, dank zij talrijke verbeteringen bij de vervaardiging toegepast, zooals het gebruik van goede vulstoffen (gaszwart), organische versnellers en anti-oxydantia (zie boven).

Na het jaar 1925, toen de rubberprijzen weer omhoog waren gelopen, ontwaakte de belangstelling voor het synthetische product opnieuw. Dit valt het eerst op bij het doorlezen van de octrooiliteratuur. De I.G. Farbenindustrie, inmiddels vrijwel de universeele erfgename van al de groote, vroegere, Deutsche chemische bedrijven geworden, toonde de grootste activiteit op dit gebied. Zowel de bereiding van de grondstoffen, als het polymerisatieproces zelve, werden aan een grondige bestudeering onderworpen. Wat het eerste punt betreft, valt het op, dat de bereiding van *butadiën* als uitgangsmateriaal zeer verbeterd werd. Veel later gaf Konrad, thans leider van de rubber-afdeeling in Leverkusen te kennen, dat het de Deutsche industrie dan ook niet te doen was een slaafsche navolger van de natuur te worden. Aangezien men nu gevonden had, dat men uit isopreen of methylisopreen (dimethylbutadiën) geen betere rubbersoorten zou kunnen bereiden dan butadiën — eerder het tegendeel —, lag het voor de hand, dat men hoofdzakelijk aan dit laatste als grondstof zijn aandacht zou schenken<sup>31)</sup>. Het resultaat was, dat de butadiën-bereiding in het groot de eerste stap was op weg naar het beoogde doel.

Daarna kwam het polymerisatieproces aan de beurt. Het bleek, dat de polymerisatie met metallisch natrium van de andere procédé's werd uitverkoren en dat daarnaast een nieuwe weg werd ingeslagen, te weten: de polymerisatie in emulsienvorm. Een en ander moge in het volgende hoofdstuk uitvoerig behandeld worden.

## II. Moderne methoden van polymeriseeren.

§ 4. *Polymerisatie met natrium.* Het natrium-procédé, dat vroeger zooveel bezwaren opleverde, werd nu in de eerste plaats onder de loupe genomen.

<sup>23)</sup> A. Heineman, Br. P. 14.041.

<sup>24)</sup> F. Bayer & Co., D. R. P. 254.672 (1912).

<sup>25)</sup> F. Bayer & Co., Aanvraag 32.056 (1911) Duitschland

<sup>26)</sup> A. Holt, Chem. Ztg. 38, 188 (1914).

<sup>27)</sup> C. D. Harries „Kautschukarten”, pag. 190.

<sup>28)</sup> E. Hofmann, Mitt. schles. Kohlenforschungsinstitut Kaiser-Wilhelm-Ges. 2, 235 (1925).

<sup>29)</sup> K. Gottlob, Gummi-Ztg. 33, 508 (1919).

<sup>30)</sup> G. S. Whitby and O. J. Walker, Ind. Eng. Chem. 13, 816 (1921).

<sup>31)</sup> E. Konrad, Kautschuk 13, 7 (1937).

Een heele reeks verbeteringen was het gevolg; om te beginnen: een betere beheersching en contrôle van het verloop der polymerisatie met als gevolg een homogener eindproduct. Dit wordt bereikt door toevoeging van acyclische en cyclische onverzadigde aethers (vinyl-aethylaether, aethyl-propenylaether, *o*-phenyl-vinylaether)<sup>32</sup>). Ook acetalen van 1,2 en 1,3 glycolen in combinatie met crotonaldehyde, acroleïne, kaneelaldehyde in hoeveelheden van 0.5—5 % toegevoegd, worden als zoodanig genoemd<sup>33</sup>). Verder dioxaan en andere cyclische di-aethers<sup>34</sup>).

Bock en Tschunkur, twee medewerkers van de I.G. Farbenindustrie, voegden als regulatoren toe hoogmoleculaire hydroxy- of alkoxy-verbindingen, b.v. zetmeel of cellulose-aethers<sup>35</sup>). Kleine hoeveelheden onverzadigde en verzadigde halogeenverbindingen (vinylchloride, chloroform en tetrachloorkoolstof) worden genoemd en aanbevolen<sup>36</sup>), evenzoo ammonia en aminen<sup>37</sup>), terwijl laagkokende zuivere koolwaterstoffen in het bijzonder geschikt zijn om de polymerisatie „glad” te doen verlopen<sup>38</sup>). Deze laatste categorie houdt de gevormde producten meer in gezwollen toestand, waardoor ze plastischer en op de wals of in de mengmachine beter te behandelen zijn. Bovendien wordt het schadelijk effect van verontreinigingen, eventueel aanwezig in het oorspronkelijke diën, belangrijk verminderd.

Niet van belang ontbloomt lijkt ook de Engelsche methode, waarbij een mengsel van diolefinen door verwarmen met natrium gepolymeriseerd wordt. Hier hebben we feitelijk te maken met een natrium-mengpolymerisaat. Deze werkwijze is afkomstig van Hugh<sup>39</sup>). (Stand. Teleph. and Cables Co.).

Hebben we in het voorafgaande kunnen opmerken, dat men gezocht heeft naar stoffen, die toegevoegd moesten worden, om den regelmatigen gang van de reactie te verzekeren, we zullen thans zien, dat ook de vorm, waarin het natrium moet worden toegevoegd, is bestudeerd. Zoo bestaan er voorschriften om dit metaal vooraf in korrels van bepaalde gelijke grootte te brengen<sup>40</sup>), of geheel fijn te malen met droog keukenzout onder stikstof in een kogelmolen<sup>41</sup>). Tenslotte kan men het ook eerst fijn dispergeeren in een neutraal oplosmiddel voor het diën<sup>42</sup>) (b.v. hydro-aromatische of aromatische koolwaterstoffen); terwijl anderzijds het gebruik van natrium naast een kristalwaterhoudend zout van voordeel wordt geacht<sup>43</sup>).

Verschillende werkwijzen zijn ook opgegeven, waarbij het alkalimetaal in den vorm van een alliage, b.v. met kalium<sup>44</sup>), met alkalische aarden, of als amalqaam tot inwerking wordt gebracht. De com-

<sup>32</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 340.474 (1929); D. R. P. 575.439 (1933).

<sup>33</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 340.008 (1930); D. R. P. 532.455 (1931).

<sup>34</sup>) G. Ebert en F. A. Fries (voor I.G.F.I.) D. R. P. 520.104 (1929).

<sup>35</sup>) W. Bock en E. Tschunkur, D. R. P. 511.145 (1927).

<sup>36</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 347.802 (1931); D. R. P. 524.668 (1931).

<sup>37</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 326.869 (1928).

<sup>38</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 324.004 (1928) en 335.970 (1929).

<sup>39</sup>) W. E. Hugh, Br. P. 345.939 (1929).

<sup>40</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G. Br. P. 338.534 (1929).

<sup>41</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 342.107 (1929).

<sup>42</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 333.872 (1929).

<sup>43</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 357.488 (1929).

<sup>44</sup>) Th. Midgley, C. Hochwalt, C. A. Thomas and Gen. Motors U. S. P. 1.713.236 (1929).

binatie alkali-aardalkalimetaal, reeds genoemd door Mathews en Strange<sup>45</sup>) eenerzijds en Harries<sup>46</sup>) anderzijds, is niet nieuw, doch schijnt bepaalde voordeelen te bieden.

Dan zijn er nog een tweetal werkwijzen, waarin het gebruik van labiele natriumverbindingen wordt beschreven: een met NaH<sup>47</sup>) en een met alkali-alkylen (b.v. NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> en NaC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> enz.<sup>48</sup>).

Op het oogenblik worden in Duitschland twee soorten synthetische rubber uit butadiëen met behulp van Na als katalysator bereid, t.w. *Buna 85* en *115* (zie noot 37). De naam is afgeleid van butadiëen-natrium; de getallen staan in verband met den bereikten graad van polymerisatie. Het is niet bekend, hoe de bereiding van deze „Zahlenbunas” precies in haar werk gaat en evenmin is het mogelijk juiste gegevens omtrent de eigenschappen van beide materialen te verkrijgen.

Uit al het voorafgaande zou men kunnen opmaken, dat het natrium-procédé feitelijk uitsluitend in de laboratoria en fabrieken der I.G. Farbenindustrie op zoo groote schaal nader is uitgewerkt. Dit is echter niet juist: ook in Rusland, waar vanouds de belangstelling voor synthetische rubber groot is, heeft men in de laatste 15 jaren niet stil gezeten.

Men is ook daar vrijwel geheel op butadiëen als grondstof overgegaan. De daaruit verkregen producten dragen de kenteekenen SKA en SKB. Bij de eerste wordt het butadiëen gewonnen uit petroleumkoolwaterstoffen door thermische behandeling. Het schijnt echter, dat men met de verdere uitwerking van het procédé nog lang niet de experimenteele moeilijkheden te boven is<sup>49</sup>). Daarentegen is de bereiding van de z.g. SKB-rubber op technische schaal reeds aan den gang, zooals op verschillende plaatsen uitvoerig beschreven is (zie ook<sup>49</sup>). Het butadiëen wordt hierbij volgens een door Lebedev<sup>50</sup>) uitgewerkte methode uit aethylalcohol bereid. De polymerisatie geschiedt met metallisch Na in een autoclaaf, welke op  $\pm 30^{\circ}$  C verwarmd wordt, om de reactie op gang te brengen. In het kort gezegd, komt de bewerking op het volgende neer:

Een z.g. ijzeren „kam”, bevestigd aan het deksel van de autoclaaf, wordt van tevoren aldus geprepareerd: Na grondigen schoonmaak dompelt men dezen in gesmolten natrium; terstond daarna in gesmolten paraffine om de dunne laag van het alkalimetaal tegen oxydatie te beschermen. Nu wordt de kam in de autoclaaf bevestigd, waarna deze laatste met butadiëen gevuld wordt. Het apparaat is van een dubbelen wand voorzien, waarin men naar believen water of stoom kan leiden. Een zorgvuldige temperatuur- en drukcontrôle is noodzakelijk, daar bij de polymerisatie vrij veel warmte vrijkomt en de gebruikelijke hoeveelheid butadiëen (1700 liter per keer = 1000—1100 kg!) nogal groot is. De totale reactieduur is 4—5 etmalen, waarbij een periode van „narijping” gedurende 3—8 dagen moet worden geteld. In doorsnede zal men dus rekening hebben te houden met

<sup>45</sup>) F. E. Mathews and E. H. Strange, D. R. P. 249.868 (1912).

<sup>46</sup>) C. D. Harries, U. S. P. 1.058.056 (1914).

<sup>47</sup>) I. G. Farbenindustrie A. G., D. R. P. 522.090 (1928).

<sup>48</sup>) I. G. Farbenindustrie A. G., Br. P. 342.107 (1929), D. R. P. 592.096 (1934).

<sup>49</sup>) J. G. Akobzhanov, Rev. gén. mat. plastiques 10, 370 (1934); Rubber Chem. Tech. 8, 430 (1935); Chem. Ztg. 60, 313 (1936). Zie ook Sintet. Kauchuk 1934 (2) 15.

<sup>50</sup>) S. V. Lebedev, Br. P. 331.482 (1930).

ongeveer 10 dagen per charge van 1 ton butadiën, hetwelk onder optimale condities 800—850 kg polymerisatieproduct oplevert.

Het schijnt dat in Rusland volgens de zoo juist beschreven werkwijze op het oogenblik groote hoeveelheden synthetische rubber worden bereid. In de literatuur vindt men daarnaast nog andere methoden genoemd, zoo b.v. het werken met alkali- of aardalkalimetaal in kolloïdale oplossing of suspensie<sup>51</sup>), het gebruik van alkalimetalen met metaaloxyden<sup>52</sup>). Geen van beide zijn echter zoo belangrijk, wat hun toepassing betreft.

In het volgende zal de methode van Buizov<sup>53</sup>) genoemd worden, welke feitelijk niet in deze paragraaf thuis behoort, daar deze berust op de werking van tautomeer reagerende stoffen op diolefinen. Men krijgt den indruk, dat deze in Rusland wél van technische betekenis begint te worden.

§ 5. *Polymerisatie met andere katalysatoren.* Men ziet dus, dat alleen al voor de verbetering van het procédé met natrium een groote bedrijvigheid valt op te merken. Naast deze methode heeft zich in de laatste tien jaren de z.g. „polymerisatie in emulsievorm” een zeer belangrijke plaats veroverd. Doch alvorens onze aandacht geheel daaraan te wijden, mogen nog een paar voorbeelden genoemd worden van een derde richting, waarin men bezig is te zoeken en wel: de toepassing van andere katalysatoren dan natrium, doch met instandhouding van dezelfde manier, waarop daarmede gewerkt wordt. We vinden dan verschillende voorbeelden. Eén daarvan<sup>54</sup>) beschrijft het gebruik van de carbonylverbindingen van zware metalen (Fe, Ni, Co, Mo, W en Cr), een volgende dat van onverzadigde ketonen<sup>55</sup>). Een andere methode is het toevoegen van tautomeer reagerende stoffen, zooals diazoaminobenzol, acetylaceton, benzoylazijnester, enz. (loc. cit. zie<sup>53</sup>). Een uit Nederland stammende werkwijze is het toevoegen van aluminium samen met ammoniumchloride en nitrobenzol<sup>56</sup>). In bepaalde gevallen schijnt aluminiumchloride een zeer gunstige werking te bezitten<sup>57</sup>).

Het feit evenwel, dat van deze laatste categorie betrekkelijk weinig voorbeelden te vinden zijn in de nieuwe literatuur, wijst erop, dat deze weg vooralsnog vrij veel voetangels en klemmen oplevert. Toepassing op groote schaal schijnt van al de zoo juist genoemde procédé's nog geen enkele gevonden te hebben.

§ 6. *Polymerisatie in emulsievorm.* Geheel anders is het gesteld met de z.g. „emulsiopolymerisatie”. Hoewel haar groote betekenis in de techniek der synthetische rubberbereiding pas van de laatste jaren dateert, is haar oorsprong al in een verder verleden te zoeken. In het voorgaande is n.l. reeds sprake geweest van een Duits octrooi (No. 254.672 uit het jaar 1912), waarbij stoffen als zetmeel, eiwitten of gelatine aan de diënen vóór de polymerisatie werden

toegevoegd. Het resulterende product was daar een emulsie, welke veel op de natuurlijke latex geleek. Deze methode was de voorloopster van de moderne technische toepassingen. Het voordeel van deze is gelegen in het gemak, waarmee het proces verloopt. Bij toevoeging van geschikte katalysatoren vindt de reactie plaats bij lage temperatuur en met een bevredigende snelheid. De vorming van bijproducten wordt daardoor zeer beperkt. Daar men bovendien in de moderne rubberindustrie het directe gebruik van de latex steeds meer ziet toepassen, is het niet te verwonderen, dat de „synthetische latices” gunstig werden ontvangen, althans daar, waar men erop uit is, het gebruik van het kunstproduct te bevorderen.

Om een overzicht van de gevolgde werkwijze te krijgen, dient men onderscheid te maken tusschen de volgende agentia:

- a. emulgatoren,
- b. polymerisatie-katalysatoren,
- c. beschermende kolloïden,
- d. electrolyten, plasticieermiddelen,
- e. oppervlakte-actieve stoffen.

Verder is het gewenscht, de  $p_H$  van het medium in het algemeen ongeveer op 6 te houden (4—8.5), zoodat het gebruik van een buffer-oplossing alleszins aan te bevelen is.

Ad a: Tot deze categorie behooren een reeks sulfonzuren<sup>58</sup>) en zuur-amiden<sup>59</sup>), verder de gewone zeepen, afvalvloeistof van sulfiet-cellulose, gesulfoneerde minerale oliën<sup>60</sup>), galzuren en derivaten<sup>61</sup>) en magnesium oleaat<sup>62</sup>).

Ad b: De tweede reeks stoffen, de eigenlijke katalysatoren, bestaat deels uit een serie peroxyden en per-zouten. Voorbeelden zijn:  $H_2O_2$ , als zoodanig of in verbinding met ureum<sup>63</sup>), verder percarbonaat, perboraat<sup>64</sup>), persulfaat, peroxyden van metalen en organische verbindingen (b.v. benzoyl-peroxyde), perbenzoaten, perchloraten<sup>65</sup>), ozoniden<sup>66</sup>). Voor een ander deel zijn het onoplosbare of colloïdaal oplosbare organische of anorganische zouten van zware metalen, zooals cobalt, lood en mangaan, die in verschillende trappen van oxydatie voorkomen<sup>67</sup>). Van lateren datum zijn voorschriften, die het gebruik van ongeveer 5% halogeenverbindingen, zooals  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_6$ ,  $CCl_3-CH(OH)_2$  en  $CCl_3.COOH$  aanbevelen<sup>68</sup>). Het schijnt, dat ook de eigenschappen van het eindproduct gunstig worden beïnvloed door deze laatste categorie (plasticiteit en hechtvermogen).

Van Amerikaanse zijde is afkomstig de werkwijze, om organische zuuranhydriden in combinatie met anorganische peroxyden (zooals b.v. azijnzuur-

<sup>58</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 283.840 (1927); 318.115 (1928); 294.661 (1927).

<sup>59</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 330.272 (1928).

<sup>60</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 312.201 (1928); 313.188 (1928); 317.030 (1928).

<sup>61</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 301.515 (1927).

<sup>62</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G. Br. P. 307.928 (1928).

<sup>63</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 292.103 (1927).

<sup>64</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 312.949 (1928); 647.041 (1928).

<sup>65</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 312.949 (1928); 313.188 (1928).

<sup>66</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 312.201 (1928).

<sup>67</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 294.661 (1927); 318.296 (1928).

<sup>68</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 349.499 (1931); D.R. 532.271 (1930).

<sup>51</sup>) S. A. Vekskinskii, Russ. P. 32.723; N. A. Chayanov, Sintet. Kauchuk 1935 no. 1, 28.

<sup>52</sup>) B. E. Krawez, Sintet. Kauchuk 1935, no. 1, 5 en 36.

<sup>53</sup>) B. V. Buizov, D. R. P. 521.903 (1927); J. Applied Chem. U. S. S. R. 6, 1074 (1933); Foreign Petr. Techn. 2, 194 (1934).

<sup>54</sup>) I. G. Farbenindustrie A. G., Br. P. 340.004 (1929).

<sup>55</sup>) K. Meisenburg, U. S. P. 1.901.354 (1933).

<sup>56</sup>) Bataafsche Petr. Mij., Br. P. 358.068. (1931).

<sup>57</sup>) N. D. Zelinskii et al., Sintet. Kauchuk 1933 (4) 11.

anhydride en  $\text{BaO}_2$ ) toe te voegen aan een geëmulgeerd diën<sup>69</sup>).

Dat het gebruik van een katalysator ook bij deze manier van polymeriseeren van voordeel is, blijkt ten duidelijkste, wanneer men de verkregen resultaten vergelijkt met die, welke het gevolg waren van het weglaten daarvan<sup>70</sup>). Het komt hierop neer, dat het proces in het eerste geval 10—50 maal zoo snel verloopt!

Ad c: In de derde plaats hangt het gunstige effect van de polymerisatie in emulsie af van bepaalde kolloïdale stoffen, welke niet alleen de stabiliteit van de emulsies tijdens de verwarming verhoogden en daardoor den duur van het proces bekorten, maar die bovendien de uit de emulsie verkregen synthetische rubber in kwaliteit verbeteren.

Tot dit soort stoffen behooren: carrageen (Iersch mos)-extract, arabische gom, extract van lijnzaadmeel, bloedserum, gelatine, lijm, caseïne, eieralbumine, koemelk, zetmeel en dextrine<sup>71</sup>).

Ad d: Het gebruik van geschikte electrolyten en weekmakende middelen wordt weer in andere voorschriften vermeld. Onder de electrolyten worden genoemd: calciumcaseïnaat, natriumsulfaat, natriumbisulfiet, kaliumjodide, azijnzuur, zoutzuur, fosforzuur en malonzuur<sup>72</sup>). Genoemde zouten en zuren, in combinatie met eiwitten, schijnen ook de polymerisatiesnelheid te verhoogden<sup>73</sup>). Speciaal als plasticermiddelen worden genoemd gepolymeriseerde of geoxydeerde ricinusolie of lijnzaadolie, enz. Deze stoffen kunnen, in waterig ammoniakale oplossing gebracht, op zichzelf reeds emulsies van diënen vormen, zonder toevoeging van andere stoffen<sup>74</sup>). Verder schijnen onverzadigde ketonen van het type  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}:\text{CR}_3\text{COR}_4$  ook de plasticiteitsgraad van de synthetische rubber gunstig te beïnvloeden<sup>75</sup>).

Ad e: De categorie oppervlakte-actieve stoffen, waartoe vooral gerekend worden hoogere alifatische en aromatische alcoholen, diverse ketonen enz., welke de oppervlakte-spanning beïnvloeden, wordt genoemd als gunstig werkend bij de polymerisatie, vooral in aanwezigheid van toegevoegde kolloïden<sup>76</sup>).

§ 7. *Bijzondere combinaties en variaties van methoden.* Bij de verdere bestudeering van de verschenen literatuur komt men nog een aantal methoden tegen, waarbij de nadruk wordt gelegd op het gebruik van een mengsel van twee verschillende diënen, hetzij dat de menging plaats vindt vóór de polymerisatie<sup>77</sup>), hetzij dat men ze na het proces mengt<sup>78</sup>). Evenzoo past men bewerkingen toe in twee étappen, waarbij eerst de eene methode kan worden toegepast en vervolgens de andere<sup>79</sup>).

Van veel grooter belang zijn echter een aantal werkwijzen, die tegenwoordig in Duitschland toegepast worden, waarbij aan de gebruikelijke diënen een stof als styreen wordt toegevoegd<sup>80</sup>). Het merkwaardige is vooral hierin gelegen, dat styreen zelf ook een polymerisatieproduct levert, dat echter in 't geheel geen rubberachtige eigenschappen heeft en ook niet met rubber te mengen is. Maar wanneer de grondstoffen vooraf gemengd worden, leveren ze een homogeen eindproduct met behoorlijke rubber-eigenschappen. Behalve styreen kunnen ook andere stoffen toegevoegd worden, die op zichzelf polymeriseerbaar zijn. Zoo bij voorbeeld vinylnaphtaleen, vinylhalogeniden, acrylestere en acrylzuurderivaten (acrylonitril<sup>81</sup>)).

Er zijn nu twee producten van de Duitse industrie, welke hun ontstaan danken aan de methode der „mengpolymerisatie” en welke momenteel van ongemeen belang zijn, t.w. *Buna S* en *Buna N*. Het eerste is een mengpolymerisaat van butadiënen met styreen, het tweede een van butadiënen met acrylonitril. Van alle synthetische materialen staan deze wel aan de spits, wat hun eigenschappen als rubber betreft. Men krijgt den indruk, dat ze in beteekenis de „Zahlenbunas” verre overtreffen (zie ook noot<sup>87</sup>)).

Niet minder interessant, in het bijzonder voor de producten van plantagerubber, is de mogelijkheid, dat gewone latex samen met een of meer diënen gemengd wordt, waarna deze toegevoegde producten aan het polymerisatieproces worden onderworpen. Pogingen in die richting zijn inderdaad aangewend<sup>82</sup>) en niet geheel zonder succes. Een mengsel van butadiënen met een gelijk gewicht aan rubber in den vorm van latex werd bij 75° met behulp van waterstofperoxyde behandeld. Het resulterende product werd geocoaguleerd en de verkregen ruwe rubber ge vulcaniseerd. Het vulcanisaat scheen aan redelijke eischen te voldoen.

In dit verband zij nog verwezen naar een tweetal niet oninteressante octrooien, waarin enzymen, geïsoleerd uit Hevealatex<sup>83</sup>) of extracten van de bast van *Hevea Brasiliensis*<sup>84</sup>) als katalysatoren bij de polymerisatie van verschillende diënen worden genoemd.

§ 8. *De invloed van physische factoren.* Een reeks methodes is ook gepubliceerd, waarbij men de polymerisatie meer langs physischen weg trachtte te bevorderen. Men heeft kathodestralen<sup>85</sup>), electriche wisselstroommen van hooge frequentie<sup>86</sup>) en hoogen druk<sup>87</sup>) als middelen te baat genomen met meer of minder succes. In dit laatste geval kan men de uitgangproducten als zoodanig nemen, of ook in opgelosten, verdunnen, of geëmulgeerden toestand. Verder kan men ze „in statu nascendi” onder druk over een geschikten katalysator leiden<sup>88</sup>).

<sup>80</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 339.255 (1929); 342.314 (1929).

<sup>81</sup>) R. Pummerer, Z. angew. Chem. 47, 209 (1934).

<sup>82</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 313.188 (1928); Fr. P. 664.419 (1928).

<sup>83</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 325.831 (1929).

<sup>84</sup>) W. A. Gibbons en E. M. Mc. Colm (Naugatuck Chem. Co.), U.S.P. 1.953.169 (1934).

<sup>85</sup>) H. Plauson, Br. P. 299.735 (1927).

<sup>86</sup>) O. Arendt, Br. P. 303.822 (1928).

<sup>87</sup>) H. Plauson en J. A. Vielle, Br. P. 156.116 (1920);

H. O. Traun, D.R.P. 329.593 (1920).

<sup>88</sup>) H. Plauson, U.S.P., 1.436.819 (1922).

<sup>69</sup>) R. H. Gerke (U.S. Rubber Co.), U.S.P. 1.854.186 (1932).

<sup>70</sup>) R. P. Dinsmore (Goodyear Tire & Rubber Co.), U.S.P. 1.732.795 (1929).

<sup>71</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 292.103 (1927); 294.960 (1927); 318.115 (1928); 320.960 (1928).

<sup>72</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 286.272 (1927).

<sup>73</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 300.167 (1927).

<sup>74</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., D.R.P. 526.305 (1928).

<sup>75</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 349.976 (1931).

<sup>76</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 312.949 (1928).

<sup>77</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., D.R.P. 329.539 (1918); Fr. P. 689.404 (1930).

<sup>78</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Fr. P. 665.537 (1928); G. S. Whitby en M. Katz, Can. J. Research 6, 398 (1932).

<sup>79</sup>) I. G. Farbenindustrie A.G., Br. P. 307.308 (1928); 335.616 (1929); 302.733 (1927).



Het uitgesproken versnellende effect van hoogen druk is door Bridgeman en Conant<sup>89)</sup> vastgesteld. Conant en Tongberg<sup>90)</sup>, die het onderwerp vrij uitvoerig bestudeerden, vonden, dat ook bij toepassing van hoogen druk bepaalde katalytisch werkende agentia, zooals peroxyden en geoxydeerde organische stoffen (pineen!) een uitgesproken versnellenden invloed hebben.

In het bovenstaande werd een overzicht gegeven van het groote aantal methoden en de daarbij toegepaste middelen, welke betrekking hebben op de polymerisatie van koolwaterstoffen van het butadiëentype en welke tot doel hebben de bereiding van kunstmatige rubbersoorten. Zooveel mogelijk is naar volledigheid gestreefd, vooral wat de nieuwere literatuur en verleende patenten betreft, doch het was uitgesloten, in dit korte bestek, het geheele gebied anders dan in vogelvlucht te bestrijken.

In het volgende zullen daarom enkele punten, welke van algemeen belang zijn voor het onderwerp, naar voren worden gebracht en nader belicht worden.

III. Enkele eigenschappen van natuurlijke en synthetische rubber in verband met de moleculaire structuur.

Uit de technische literatuur is bekend<sup>91)</sup>, dat de eigenschappen van de natuurlijke rubber en de synthetische producten nogal uiteenloopen. Zoo staat het b.v. voor de Bunasoorten vast, dat ze in mengsels zonder versterkende vulstof (gaszwart) een geringe trekvastheid bezitten. Met gaszwart gemengd daarentegen evenaren of overtreffen ze zelfs soortgelijke mengsels uit natuurrubber bereid.

Van Buna-N is bovendien bekend, dat het praktisch niet zwelt in benzine en minerale oliën (alifatische verbindingen), zoowel met als zonder gaszwart gemengd. In andere organische oplosmiddelen zwelt het minder sterk, doch toch nog zeer goed merkbaar. Verder is in gaszwart-rijke mengsels de weerstand tegen slijtage belangrijk hooger dan die van de gewone rubber, eveneens de bestendigheid tegen temperatuurinvloeden en inwerking van zuurstof.

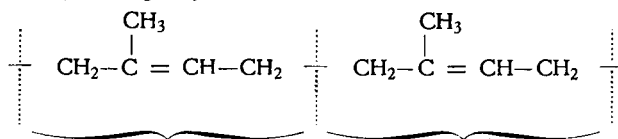
Buna-S munt uitsluitend uit door grooten weerstand tegen hooge temperatuur; de andere eigenschappen verschillen niet veel van die van natuurrubber. Wat de beide „Zahlenbunas” betreft, is reeds opgemerkt, dat die een veel minder belangrijke rol spelen. Blijkbaar bezitten die dus geen opvallend goede kwaliteiten.

Het is verder bekend, dat vele synthetische rubbersoorten veel stugger en moeilijker te plasticereen zijn, dan het natuurproduct.

In verband met een en ander moge het zijn nut hebben, de aandacht te richten op hetgeen bekend is over de samenstelling en den moleculairen bouw van de synthetische rubbersoorten in vergelijking met die van de plantaardige rubber.

§ 9. De moleculaire bouw van natuurlijke rubber. Zooals bekend verondersteld mag worden, is de tegenwoordige opvatting over de structuur van de moleculen van het natuurproduct, dat deze bestaan

uit lange ketens, opgebouwd uit  $\beta$ -methyl-butadiëen- of isopreen-groepen:

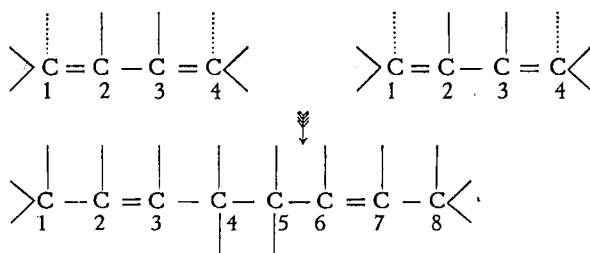


Het meest sprekende bewijs hiervoor is, dat het Pummerer, Ebermayer en Gerlach<sup>92)</sup>; door verbetering van de afbraakmethode met ozon volgens Harries, gelukte om 90 % van het in het molecuul aanwezige aantal koolstofatomen terug te vinden in den vorm van laevuline-aldehyde (resp. laevulinézuur). Daarmee is bewezen, dat het hierboven gegeven bouwschema in hoofdzaak juist is.

Verder is door een uitgebreide reeks onderzoekingen, waarin Staudinger en medewerkers het leeuwenaandeel hebben, zeer waarschijnlijk geworden, dat het aantal tot rechte ketens aangevoegde isopreenresten zeer groot is<sup>93)</sup>.

§ 10. De moleculaire bouw van synthetische rubbersoorten. Hoe staat het nu met de producten, welke door polymerisatie van diënen zijn ontstaan?

Reeds Harries<sup>94)</sup> heeft met vrij groote zekerheid kunnen aantonen, dat de door verwarming van butadiëen, isopreen en dimethylbutadiëen verkregen rubberachtige stoffen in hoofdzaak hetzelfde bouwschema bezitten als de natuurlijke rubber. Deze producten hebben dus moleculen, welke opgebouwd zijn uit de monomeren door z.g. 1—4 additie:



... stellen voor de „restvalenties” volgens Thiele).

Er ontstaat een dimeer, dat op de 1—8 plaatsen vrije valenties bezit, dit reageert met een volgende monomeer, enz.

Geheel anders is het gesteld met de polymerisatieproducten, welke onder invloed van natrium ontstaan zijn. Ook hier was het Harries (loc. cit.), die tot de conclusie kwam, dat deze stoffen een anderen moleculairen bouw hebben. Hij kwam tot deze gevolgtrekking in hoofdzaak door de resultaten met zijn ozon-afbraakmethode. Het is duidelijk, dat de additie hier niet uitsluitend in de 1—4 positie plaats grijpt. Midgley en Henne<sup>95)</sup> lieten isopreen onder invloed van natrium polymeriseeren, waarbij zij ervoor zorg droegen, door toevoegen van geschikte hoeveelheden aethylalcohol, de gevormde tusschenproducten vast te leggen. Zoo waren ze in staat ten minste drie verschillende dimere producten te isoleeren, die zich van elkaar onderscheidten door

<sup>92)</sup> R. Pummerer, G. Ebermayer en K. Gerlach, Ber. 64, 804, 809 (1931) zie ook R. Pummerer, Z. angew. Chem. 47, 209 (1934).

<sup>93)</sup> H. Staudinger, „Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose”, Berlin, J. Springer 1932.

<sup>94)</sup> C. D. Harries, „Kautschukarten”.

<sup>95)</sup> Th. Midgley en A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc. 51, 1294 (1929).

<sup>89)</sup> P. W. Bridgeman en J. B. Conant, Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 680 (1929).

<sup>90)</sup> J. B. Conant en C. O. Tongberg, J. Am. Chem. Soc. 52, 1659 (1930).

<sup>91)</sup> Zie noot 37 en verder: Gummi-Ztg. 51, 609 (1937).

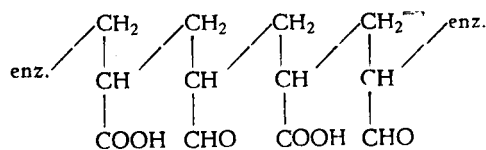
de plaats der methylgroepen. Uit de analyse bleek, dat additie was opgetreden op de 1—1, 1—4 en 4—4 plaatsen.

Dezelfde onderzoekers hielden zich ook bezig met dimethylbutadiëen<sup>96</sup>). Tengevolge van den meer symmetrischen bouw van het molecuul dezer stof, treedt hier slechts één dimeer op.

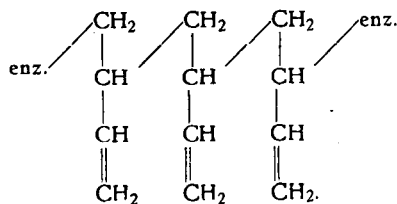
In beide bovenstaande gevallen heeft men te maken met de polymerisatie, welke tot de vorming van open ketens aanleiding geeft. De processen, waar bij gesloten ringsystemen ontstaan en welke producten opleveren, welke voor de practijk van geen belang zijn, worden voorloopig buiten beschouwing gelaten.

In het handboek van Davis-Blake: „The Chemistry and Technology of Rubber” (zie noot 1) heeft Midgley nog enkele andere resultaten medegedeeld van zijn onderzoek, welke nog niet elders gepubliceerd waren<sup>97</sup>). Daarin beschrijft hij, hoe hij door destructieve destillatie van een monster natriumrubber o.a. de drie verschillende isomere xylenen in handen kreeg. Nu geeft natuurlijke rubber bij dezelfde bewerking alleen meta-xyleen. Het voorkomen van de ortho- en para-isomeren wijst er volgens hem op, dat het oorspronkelijke polymeer geenszins uitsluitend uit rechte ketens kan hebben bestaan, doch dat vertakkingen en vermoedelijk zelfs verbindingen tusschen ketens onderling aanwezig waren. Bovendien geeft het natrium-polymer kleine hoeveelheden verzadigde paraffine-koolwaterstoffen, welke in het destillaat van gewone rubber niet optreden. Genoemde onderzoeker acht het zeer goed mogelijk, dat bij verdergaande polymerisatie behalve de dubbele bindingen op het eind van de moleculen ook de tusschengelegen aethyleenbindingen betrokken kunnen zijn.

Van het meeste belang echter in verband met de nieuwere technische resultaten is de vraag naar den opbouw van de butadiëen-polymerisaten. Ook hier zijn de producten, door inwerking van warmte bereid, regelmatig door 1—4 additie ontstaan, hetgeen blijkt uit de ozon-afbraak, welke barnsteendialdehyde, resp. barnsteen zuur als hoofdproduct oplevert. Daarentegen zijn de polymeren, door inwerking van natrium bereid, geheel anders van opbouw. Een zeer interessant onderzoek hierover vormt het onderwerp van een mededeeling van Pummerer<sup>98</sup>). Met zijn medewerker Matthaeus stelde deze vast, dat  $\pm 10\%$  van de te verwachten hoeveelheid barnsteen zuur gevonden werd bij de ozon-afbraak<sup>99</sup>). Doch daarnaast bleek een, in het begin lastig te analyseeren, hoogmoleculair aldehyd-carbonzuur op te treden, waarvan de structuur zeer waarschijnlijk als volgt is:



Het schijnt, dat de aldehydgroepen de carboxylgroepen in aantal eenigszins overtreffen, zooals uit de analyse blijkt. Het voornaamste, wat men uit het bovenstaande kan concluderen is evenwel, dat voor een deel de butadiëen-resten volgens 1—2 additie aaneen zijn gesloten:



Pummerer stelt het daarom zoo voor, dat zoowel 1—2 als 1—4 additie bij de polymerisatie van het butadiëen met natrium plaats vindt. Indien nu echter een zijdelings aan de hoofdketen geplaatste vinylgroep tengevolge van 1—2 additie ontstaat, kan deze opnieuw butadiëengroepen addeeren, enz. Het spreekt vanzelf, dat men dan verwachten moet een gecompliceerd netwerk van koolstofketens te krijgen, dat heel andere physische en chemische eigenschappen vertoont dan een samenstelsel van enkelvoudige rechte ketens.

Opgemerkt moge worden, dat soortgelijke beschouwingen reeds door Ziegler en Bähr zijn opgesteld naar aanleiding van hun onderzoek over de polymerisatie van butadiëen met phenyl-isopropylkalium<sup>100</sup>).

Voor de polymerisaten, welke met behulp van het z.g. „emulsie-procédé” zijn vervaardigd, is in de literatuur nog geen bewijs geleverd voor hun meer gecompliceerden moleculairen bouw, zooals dat voor de met natrium bereide producten hierboven is weergegeven. Maar indien men bedenkt, dat de technisch belangrijke synthetische rubbersoorten „mengpolymerisaten” zijn, ligt het zeer voor de hand, te veronderstellen, dat we hier naar alle waarschijnlijkheid te maken hebben met stoffen, bestaande uit „driedimensionale” complexen van koolstofatomen.

Het bestaan van een verband tusschen een dergelijke gecompliceerde structuur en verminderde zwelbaarheid in organische oplosmiddelen dringt zich dan vanzelf aan den beschouwer van dit probleem op. In aansluiting hierop is het zeer interessant, kennis te nemen van een onderzoek van Staudinger, Heuer en Husemann<sup>101</sup>), waarin deze door toevoegen van kleine hoeveelheden para-divinylbenzeen aan styreen, alvorens dit laatste te polymeriseeren, er in konden slagen, producten te krijgen, welke zoo goed als onoplosbaar zijn in organische oplosmiddelen en daarin slechts een beperkte zwelbaarheid vertoonen. De gewone polystyrenen zijn alle oplosbaar, zij het na voorafgaande meer of minder sterke zwelling. Genoemde onderzoekers zijn dan ook van meening, dat het para-divinylbenzeen door zijn twee onverzadigde groepen in staat is, „brugbindingen” tusschen de normale polystyreenketens te vormen en aldus beperkt zwelbare en onoplosbare macromoleculaire producten te doen ontstaan.

Aan den anderen kant mag men echter niet uit het oog verliezen, dat uit de „Zahlenbunus” nog

<sup>96</sup>) Th. Midgley en A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc. 52, 2077 (1930).

<sup>97</sup>) Pag. 684.

<sup>98</sup>) R. Pummerer en G. Matthaeus, Kautschuk 10, 149 (1934).

<sup>99</sup>) Zie ook: R. Pummerer, Z. angew. Chem. 47, 209 (1934).

<sup>100</sup>) K. Ziegler und K. Bähr, Ber. 61, 254 (1928); Ann. 473, 57 (1929); zie ook Z. angew. Chem. 49, 499 (1936).

<sup>101</sup>) H. Staudinger, W. Heuer en E. Husemann, Ber. 67, 1166 (1934) en Trans. Faraday Soc. 32, 323 (1936).

geen mengsels bereid konden worden, die beter tegen zwellingsbestand zijn, dan overeenkomstige producten uit natuurrubber. De graad van vertakking *alleen* zegt dus nog niets; deze kan echter onder bepaalde omstandigheden vorming van een driedimensionale netstructuur in de hand werken. En pas van deze laatste mag verwacht worden, dat zij aan het materiaal andere eigenschappen verleent, dan wanneer dit uit niet met elkaar verbonden keten-moleculen bestond.

Een sluitende bewijsvoering voor een en ander is dus nog niet te leveren. Het is echter wel zeer aannemelijk, dat het verschil in moleculaire bouw tusschen sommige synthetische rubbersoorten en het natuurlijke product, zooals dat in het bovenstaande duidelijk is gemaakt, de oorzaak is van het verschil in gedrag ten opzichte van organische oplosmiddelen.

Ook de stugheid van sommige synthetische materialen, hetgeen aan hun technische verwerking soms moeilijkheden in den weg legt, laat zich zeer wel in het kader van de zoojuist gehouden beschouwingen voegen.

Wat echter de verdere eigenschappen betreft, waarin Buna-N en -S zich ten opzichte van plantagerubber gunstig onderscheiden, valt op het oogenblik in het geheel nog niet aan een mogelijke verklaring te denken.

IV. Eenige algemeene beschouwingen over het verloop van polymerisatie-reacties met enkele voorbeelden op het gebied der butadiën-koolwaterstoffen.

Het spreekt vanzelf, dat men reeds spoedig na de ontdekking van het belang der polymerisatie-reacties voor de bereiding van synthetische rubber, het wezen hiervan trachtte te doorgronden. Dat dit geen gemakkelijke taak was, blijkt wel uit het feit, dat mededeelingen hierover in vroegere jaren slechts kwalitatieve aanduidingen bevatten, waaruit hoogstens geconcludeerd kan worden, dat de eene stof sneller polymeriseert dan de andere<sup>102</sup>). Maar ook in deze gevallen is groote reserve te betrachten bij de beoordeelingen der resultaten van verschillende onderzoekers. Het was immers toen nog niet zoo bekend, dat zelfs de geringste sporen verontreinigingen van den grootsten invloed kunnen zijn op het resultaat der reactie.

§ 11. *Kinetische beschouwingen.* Pas ongeveer tien jaar geleden begon men met meer succes dit gebied te bewerken. Op het in September 1935 te Cambridge gehouden symposium van de Faraday-Society, betreffende de verschijnselen van polymerisatie en polycondensatie, zijn een aantal zeer interessante mededeelingen gedaan betreffende het wezen en het verloop van polymerisatie-reacties. Reeds de inleidende voordracht van Rideal<sup>103</sup>) bevat een reeks waardevolle beschouwingen. Hieraan ontleenen wij het volgende:

Het polymerisatieproces verloopt in drie fasen:

1. Vorming van geactiveerde kernen.
2. Opeenvolgende additie van monomere moleculen aan de geactiveerde kern, die daardoor uitgroeit tot een polymeer (nog steeds geactiveerd) deeltje.

3. Stopzetting van de onder 2 genoemde additie tengevolge van het intreden eener „stabilisatie-reactie”.

Voor elk dezer drie punten bestaan factoren, die het al of niet intreden daarvan in hooge mate beïnvloeden. Zoo zijn voor het ontstaan van actieve kernen bepaalde, positief of negatief werkende katalytische agentia van het grootste belang. In heel veel gevallen zullen dergelijke agentia natuurlijk zowel de eerste als de derde phase beïnvloeden (zie ook hieronder).

Bij reactie 2 spelen een aantal verschillende omstandigheden een groote rol, zooals daar zijn:

- a. „Lineaire” groei of de vorming van „driedimensionale” macromoleculen.
- b. Vorming van isomeren van verschillend karakter door asymmetrischen bouw van het grondmolecuul. Sterische of energetische effecten hangen hier ten nauwste mee samen.
- c. De effectieve botsingskansen van een monomeer deeltje met de „actieve zone” van een reeds gevormd macromolecuul. Heeft dit laatste een zekere grootte bereikt, dan zal de effectieve botsingskans naar evenredigheid kleiner zijn geworden.
- d. Botsen de monomere deeltjes met een groote snelheid tegen het macromolecuul, dan kan ook „depolymerisatie” of „desintegratie” van dit laatste plaats hebben. Met dit verschijnsel dient men dus vooral bij hogere temperaturen rekening te houden.

Bij reactie 3 kunnen zich de volgende gevallen voordoen:

- a. Twee juist geactiveerde kernen botsen op elkaar; stabilisatie volgt en de omzetting gaat niet verder dan tot de vorming van een dimeer.
- b. Het groeiende, reeds gepolymeriseerde, deeltje, reageert met een pas gevormde kern, zoodat op deze wijze het groeiproces beëindigd wordt.
- c. Het polymere deeltje wordt op andere wijze gestabiliseerd, b.v. door reactie met een atoom of molecuul van een vreemde stof, welke als verontreiniging aanwezig is (of zelfs afkomstig uit den wand van het reactievat!).

Men ziet aan het voorgaande, dat het zeer lastig is, om de omstandigheden, waaronder polymerisatie-reacties plaats vinden, geheel in zijn macht te hebben. Niettemin gelukte het verschillende onderzoekers in bepaalde gevallen het mechanisme te ontleden en te beschrijven. Dostal en Mark<sup>104</sup>) deden dit o.a. voor de spontane reactie van styreen, indeen en dimethyl-butadiën. Het gelukte hun ook mathematische afleidingen te geven voor het verloop der omzettingen, waarbij weliswaar sterk vereenvoudigde voorstellingen tot grondslag gekozen werden, doch welke niettemin theoretische reactiekrommen gaven, die in het algemeen goed overeenstemden met de proefondervindelijk vastgestelde. Bovendien bleek uit hun proeven en beschouwingen, dat de activeerings-energie van de kernvorming veel grooter is dan die van den groei van het geactiveerde deeltje. Dit uit zich o.a. in het voorkomen van een „inductieperiode”.

Indien men daarentegen de publicaties van

<sup>102</sup>) Zie b.v. S. V. Lebedev, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 45, 1313 (1913).

<sup>103</sup>) E. K. Rideal, Trans. Faraday Soc. 32, 3 (1936).

<sup>104</sup>) H. Dostal en H. Mark, Trans. Faraday Soc. 32, 54 (1936); Z. angew. Chem. 50, 348 (1937); Ind. Eng. Chem. 29, 595 (1937).

Schulz<sup>105</sup>) en Schulz en Husemann<sup>106</sup>) bestudeert, komt men tot de conclusie, dat niet alleen de feiten blijkbaar verschillend kunnen worden geïnterpreteerd, maar dat ook de experimentele moeilijkheden aanleiding geven tot uiteenlopende resultaten. Laatstgenoemde onderzoekers beschouwen de z.g. „inductieperiode” als te zijn afkomstig van sporen verontreinigingen, welke de polymerisatie in een later stadium versnellen. Bovendien leidden zij uit hun gegevens, verkregen door zorgvuldig uitgevoerde analyses van gefractioneerd neergeslagen hoogmoleculaire producten af, dat de verhouding der snelheden van de onder 2) en 3) hierboven genoemde reacties constant is. Dit heeft tot gevolg, dat bij een bepaalde temperatuur de gemiddelde samenstelling van het polymerisat op elk moment van de reactie constant is. Tenslotte komen zij tot de conclusie, dat bij stijging van temperatuur de polymerisatiegraad in doorsnede lager wordt, welk effect eveneens optreedt bij toevoeging van katalysatoren. Deze laatste vermeerderen n.l. het aantal actieve kernen (reactie 1), waardoor echter ook reactie 3 positief wordt beïnvloed.

Verder moge nog verwezen worden naar een meer theoretisch overzicht van de hand van Flory<sup>107</sup>), die nog een vierde „mechanisme” ingevoerd wil zien, n.l. het overspringen van een „activiteitscentrum” van het eene polymere molecuul op een ander, waarbij het eerste gestabiliseerd wordt en het tweede geactiveerd raakt. Hij noemt dit „chain transfer”.

De meeste van de hier gememoreerde beschouwingen houden zich bezig met de polymerisatie van vinylderivaten. Betreffende de reacties van diolefinen mogen de volgende uiteenzettingen eenig inzicht verschaffen:

Abkin en Medbedev<sup>108</sup>) bestudeerden de polymerisatie van zuiver butadiën onder den invloed van metallisch natrium langs kinetischen weg. Zij komen tot de conclusie, dat hier geen sprake is van zuivere „katalyse”, maar veeleer van inwerking van zeer kleine hoeveelheden van het metaal op de koolwaterstoffen, waardoor uiterst actieve „kernen” worden gevormd, welke met groote snelheid nieuwe moleculen butadiën addeeren.

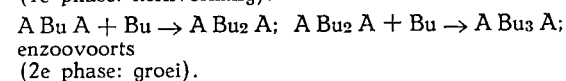
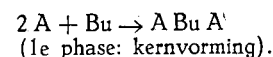
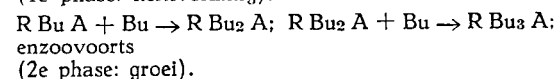
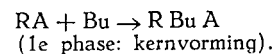
Verder vonden ook zij, dat een „incubatietijd” bestaat, gedurende welken de reactiesnelheid eerst langzaam, doch later in toenemende mate oploopt van 0 tot een bepaald bedrag. Deze tijd is ook te verklaren uit het eerst intreden van de langzame heterogene reactie van het alkalimetaal met butadiën.

Tenslotte vonden zij, dat zuurstof een sterk negatieve katalysator voor de reactie is, vermoedelijk tengevolge van haar inwerking op de primair gevormde organische metaalverbinding.

§ 12. *Organisch-analytische methoden.* Een mooie bevestiging van andere zijde verkregen deze onderzoekers door het werk van Ziegler c.s. In een reeks artikelen publiceerden dezen de resultaten van hun onderzoekingen over de inwerking van organische

alkalimetaalverbindingen en van alkalimetalen zelf op onverzadigde koolwaterstoffen<sup>109</sup>). Door toepassing van daartoe geschikte „afvangmiddelen”, naast analyse van producten van ten deele verloopen polymerisatie-reacties, konden zij aantoonen, dat in ieder geval de toegevoegde stoffen niet als katalysator werken, doch zelf deelnemen bij de eerste fase van de reactie. Het additieproduct, dat een labiel karakter heeft, reageert verder met de moleculen van het in overmaat aanwezige of steeds weer toegevoegde diën. Onderstaand schema moge het voorgaande verduidelijken:

R = org. radikaal, A = alkalimetaal, Bu = butadiën:



Door het isoleeren van de producten R Bu A en A Bu A was het bewijs geleverd, dat inderdaad het reactieverloop in eerste instantie bestaat uit de vorming van een additieproduct. Daarnaast konden ook de eerstgevoerde verbindingen van de tweede fase geïsoleerd worden, waarmee de juistheid van bovenstaand schema wel aangetoond is.

Wanneer reactie 1) nu veel minder snel verloopt dan 2), zal het „verbruik” van „katalysator” zoo gering zijn, dat men langs analytischen weg dit niet kan vaststellen. Dientengevolge wordt de indruk gewekt, dat men te doen heeft met een echte katalyse en niet met een „metall-organische Synthese”, zooals Ziegler dit noemt.

§ 13. *Bijzondere gevallen.* Naast deze fundamentele onderzoekingen over het wezen van de reacties, die tot de vorming van hoogpolymere producten aanleiding geven, mogen hieronder nog een paar opmerkingen volgen, welke betrekking hebben op speciale gevallen.

In de eerste plaats betreft het hier de snelheid van spontane kernvorming bij de butadiën-koolwaterstoffen. Staudinger<sup>110</sup>) geeft daaromtrent het volgende: butadiën en isopreen polymeriseeren beide gemakkelijk,  $\alpha$ -methylbutadiën daarentegen niet. Eirich<sup>111</sup>) merkt op, dat na nauwgezette studie is gebleken, dat isopreen aan de spits staat, boven butadiën en dimethylbutadiën. Daaruit kan men concluderen, dat asymmetrisch geplaatste substituenten, mits niet aan een der uiteinden van het geconjugeerde systeem verbonden, de polymerisatiesnelheid gunstig beïnvloeden (zie ook het verschil tusschen  $\alpha$ - en  $\beta$ -chlorbutadiën<sup>112</sup>).

In de tweede plaats is het goed, zijn aandacht te richten op die reacties, welke tot de vorming van dimere producten aanleiding geven en welke derhalve voor de synthese van rubberachtige stoffen vermeden

<sup>105</sup>) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30, 379 (1935); (B) 32, 27 (1936).

<sup>106</sup>) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 34, 187 (1936); (B) 36, 184 (1936); (B) 39, 246 (1938); Z. angew. Chem. 50, 767 (1937).

<sup>107</sup>) P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 59, 241 (1937).

<sup>108</sup>) A. Abkin en S. Medbedev, Trans. Faraday Soc. 32, 286 (1936).

<sup>109</sup>) K. Ziegler en H. Kleiner, Ann. 473, 57 (1929); K. Ziegler F. Dersch en H. Wollthan, Ann. 511, 13 (1934); K. Ziegler en L. Jakob, Ann. 511, 45 (1934); K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan en A. Wenz, Ann. 511, 64 (1934).

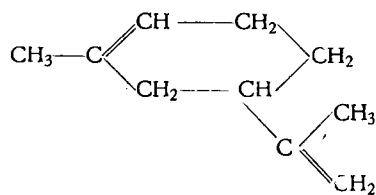
<sup>110</sup>) H. Staudinger, Trans. Faraday Soc. 32, 97 (1936).

<sup>111</sup>) F. Eirich, Oesterr. Chem.-Ztg. 1938, No. 13.

<sup>112</sup>) W. H. Carothers, Ind. Eng. Chem. 26, 30 (1934).

moeten worden of althans zooveel mogelijk beperkt.

Reeds Harries<sup>113)</sup> vond bij analyse van zijn isopreen-polymerisatieproducten stoffen met laag moleculair gewicht. Daaronder bevond zich het z.g. dipreen, waarvoor von Wagner-Jauregg<sup>114)</sup> en Whitby en Crozier<sup>115)</sup> de volgende formule opstelden:

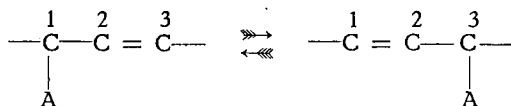


Nu blijkt het, dat bijna alle polymerisaties, welke bij hogere temperaturen verlopen, dergelijke dimere cyclische verbindingen opleveren. Ook Vaughan<sup>116)</sup>, die met butadiëen en isopreen werkte bij temperaturen van 300—400° vond dit en in zijn geval waren zelfs de dimeren vrijwel het hoofdproduct. Een opvallend verschijnsel is, dat zuurstof op het verloop van deze laatstgenoemde reacties geen invloed uitoefende. Dat op de vorming van dergelijke dimeren de gewone polymerisatie-katalysatoren geen invloed uitoefenen is later door Alder en Rickert nog eens naar voren gebracht<sup>117)</sup>.

Behalve door hoge temperatuur kan men blijkbaar ook met speciale katalysatoren een dergelijk effect bereiken. Savel'ev, Arbidan en Zlatogurskii<sup>118)</sup> lieten koperzouten van hoogmoleculaire organische zuren in de warmte op butadiëen inwerken en vonden in hoofdzaak een dimeer als reactieproduct.

Bawn<sup>119)</sup> bestudeerde de kinetica van verschillende moleculaire associatie-reacties vanuit theoretisch standpunt. In zijn betoog daaromtrent wijst hij op de beteekenis van den z.g. „sterischen factor” bij het polymerisatieproces. Deze grootheid kan in sommige gevallen de maximale afmeting der polymere deeltjes geheel bepalen.

Tenslotte zij er op gewezen, hoe er sprekende voorbeelden bestaan van den invloed van oogen-schijnlijk indifferente stoffen op het verloop van de polymerisatie onder invloed van natrium. Men denke slechts aan het verschil tusschen Na-koolzuurpolymerisaat en gewoon polymerisaat. Even frappant is een mededeeling van Ziegler<sup>120)</sup>, waarin hij vermeldt, dat de polymerisatie van butadiëen met Na in benzenische oplossing in hoofdzaak onder 1—2 additie verloopt, terwijl in aether veel meer 1—4 additie optreedt. Genoemde auteur denkt hierbij aan de mogelijkheid van het optreden van allyl-tautomerie:



welke tautomerie afhangt van het toegevoegde oplosmiddel.

Als men zijn gedachten laat gaan over alle factoren, welke een rol kunnen spelen bij de polymerisatie, dan wekt het geen verwondering meer, dat het vooralsnog heel moeilijk, zoo niet onmogelijk is, op grond van theoretische overwegingen het verloop van een willekeurige polymerisatie ook maar eenigszins te voorspellen. En dan is in het voorgaande nog niet eens sprake geweest van grootheden, zooals de z.g. „polyfunctionaliteit”. Hieronder verstaat men dus het aanwezig zijn van meer dan één functie in het monomere molecuul. Carothers heeft daarover een interessante beschouwing gegeven op het symposium der Faraday Society<sup>121)</sup>. Tenslotte zij ook nog gememoreerd de belangwekkende verhandeling van Farmer<sup>122)</sup>, die het fijnere mechanisme van de additie van het eene onverzadigd molecuul aan het andere of aan een polymeer deeltje aan een discussie onderwerpt.

Helaas is over het technisch zoo uiterst belangrijke gebied der polymerisatie in emulsie van het standpunt der chemische kinetica nog zoo goed als niets gepubliceerd, maar hier stapelen zich dan ook nieuwe groote moeilijkheden op, zoodat vooralsnog slechts de practische ervaring als leidster door dit gebied vol voetangels en klemmen zal kunnen aanvaard worden.

Samenvattend kan men dus zeggen, dat de theoretische beschouwingen op het gebied der polymerisatie nog maar een zeer bescheiden rol spelen en dat voorloopig slechts voor de eenvoudigste systemen een aannemelijk beeld is gegeven.

Schrijver dezes spreekt zijn dank uit aan den Raad van Bestuur der Rubber-Stichting voor de toestemming, bovenstaande literatuurstudie te publiceren. Hij betuigt tevens zijn erkentelijkheid jegens Dr. Ir. A. van Rossem, Directeur van de Research-afdeeling der Rubber-Stichting, voor de hulp en medewerking bij het tot stand komen van deze publicatie.

#### Summary:

A survey is given of the preparation of synthetic rubber-like materials from butadiene-1,3;  $\beta$ -methylbutadiene-1,3 (isoprene) and  $\beta,\gamma$ -dimethylbutadiene-1,3.

In chapter I the historic development of this matter to about 1925 is discussed.

In chapter II the most important modern methods of polymerisation are mentioned.

In chapter III differences in technological properties between natural rubber and the synthetic products (and their respective mixtures) are discussed in relation to variations in molecular structures of the polymers.

In chapter IV the mechanism of polymerisation is discussed. The most important theoretical views and experimental data are given.

Delft, 1 November 1938.

<sup>113)</sup> C. D. Harries, „Kautschukarten”, pag. 189.

<sup>114)</sup> T. von Wagner-Jauregg, Ann. 488, 176 (1931).

<sup>115)</sup> G. S. Whitby and R. N. Crozier, Can. J. Research 6, 203 (1932).

<sup>116)</sup> W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 54, 3863 (1932); 55, 4109 (1933).

<sup>117)</sup> K. Alder en F. Rickert, Ber. 71, 373 (1938).

<sup>118)</sup> A. I. Savel'ev, O. G. Arbidan en A. V. Zlatogurskii, Sintet. Kauchuk 1936 (4) 18.

<sup>119)</sup> E. Bawn, Trans. Faraday Soc. 32, 178 (1936).

<sup>120)</sup> K. Ziegler, Z. angew. Chem. 49, 499 (1936).

<sup>121)</sup> W. H. Carothers, Trans. Faraday Soc. 32, 39 (1936).

<sup>122)</sup> E. H. Farmer, Ann. Rep. Chem. Soc. 32, 250 (1936).

662.758

## EEN NOOD-MOTORBRANDSTOF.

In het Chemisch Weekblad No. 1829 van 15 October 1938, trof ik op blz. 733 een artikeltje aan, geschreven door J. J. H a n s m a en getiteld: „Een nood-motorbrandstof”.

H a n s m a beschrijft daarin de bereiding van een motor-brandstof, samengesteld uit gelijke deelen brandspiritus en benzine, ontwaterd met behulp van calciumcarbide, zoodat de dan verkregen absolute alcohol en de benzine volkomen in elkaar oplossen, terwijl het vrijkomende acetyleneegas in de vloeistof zou oplossen en zoo de brandstofwaarde van het mengsel versterken.

Deze mededeeling was voor mij aanleiding eenige proeven te nemen, om te trachten een dergelijk mengsel te bereiden.

Inderdaad loste na zekeren tijd inwerken van het carbide de benzine in de onderstaande alcohol (ruwe alcohol van 86 % werd gebruikt) op; het acetyleneegas bleek evenwel zoo goed als geheel te ontwijken.

Ook een mengsel van aerogine — d. i. lichte benzine, welke misschien meer overeenkomt met de benzine uit de oorlogsjaren — en alcohol van 86 %, behandeld met carbide, bleek hetzelfde verschijnsel te vertoonen, n. l. oplossen van beide vloeistoffen in elkaar en ontwijken van bijna al het gas.

Daarnaast werd nagegaan, of acetyleneegas gemakkelijk oplost in benzine, aerogine of absolute alcohol, hetgeen niet het geval bleek te zijn. Zelfs in acetone — het bekende oplosmiddel voor acetylene in „acetylène dissous” — werd bij atmosferischen druk en kamertemperatuur (30° C) een niet groote oplosbaarheid gevonden \*).

Het grootste deel der brandstofwaarde van het gebruikte carbide ontwijkt dus en is bovendien als gas verzadigd met de lichtste fracties der benzine, wat ook weer een verlies beteekent, afgezien van het gevaar, dat een ontwijkend brandbaar gas kan veroorzaken.

Nemen wij het voorbeeld uit H a n s m a 's mededeeling, dan hebben wij 100 liter benzine en 100 liter alcohol van 85 %. De alcohol weegt (bij 30°) 82.2 kg en bevat 12.33 kg water. Om dit water te verwijderen, zijn noodig ongeveer 22 kg carbide, waarbij meer dan 8 m<sup>3</sup> acetylene ontstaan. Per liter vloeistof zou dus meer dan 40 liter acetylene opgelost moeten blijven, hetgeen lang niet het geval is.

Ontwateren van den spiritus met ongebluschte kalk is goedkooper; bovendien kan men een gedenatureerde alcohol van hooger gehalte dan 85 % gebruiken.

Het werken met carbide is m. i. verre van economisch en bovendien niet zonder gevaar.

Pasoeroean, 6 December 1938.

W. F. ALEWIJN.

## CHEMISCHE KRINGEN.

*Amsterdamsche Chemische Kring.* Op Vrijdag 27 Januari 1939, des avonds te 8 uur precies, zal in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734 te Amsterdam, Prof. Dr. A. H. W. A t e n spreken over: „Principe van den polarograaf en eenige toepassingen”.

Daarna vindt de jaarlijksche algemeene vergadering plaats.

\* \* \*

\*) In de literatuur wordt vermeld, dat in 1 liter waterrijge acetone bij 25° 15.2 g acetylene oplost bij gewone druk.

*Haagsche Chemische Kring.* Vergadering op Maandag 23 Januari 1939, des avonds te 8 uur, in „Diligentia”, Lange Voorhout 5. Spreker: Dr. G. T i e r i e, scheik.-bact. b. d. Ver. v. Zuivelind. en Melkhygiëne. Onderwerp: *Melkcontrôle*.

Hieraan gaat vooraf een huishoudelijke vergadering. Ingevolge de reglementswijzigingen, aangenomen op de vergadering van 13 December j. l., is het voorzitterschap van Dr. J. Blomberg met één jaar verlengd (datum afr. 1940) en is Dr. J. J. Hofman opnieuw benoemd tot lid v. d. Raad van Overleg (datum afr. 1943).

Introductie tot deze vergadering aan te vragen bij Mej. Ir. C. S. van Gernerden, 2e secretaresse, Laan van Meerdervoort 13, den Haag.

\* \* \*

*Rotterdamsche Chemische Kring.* Op Maandag 9 Januari 1939 sprak de heer A. J. d e J o n g (Schiedam) over: „Parfums”.

Spreker begint met op te merken, dat zijn lezing moet worden opgevat als een causerie van iemand, die als toiletzeep- en parfumerie-fabrikant parfumberuiker is.

Na een korte inleiding over het reukzintuig en zijn gevoeligheid en adaptatievermogen, worden, onder toelichting door lantaarnplaatjes, verschillende pogingen tot classificatie van geuren besproken (Beaunis, Zwaardemaker, Piesse, Henning). Al deze classificaties zijn kwalitatief, het reukprisma van Henning stelt een continuum voor, waarin alle geurnuances zouden kunnen worden samengevat, als een quantitative bepaling van de intensiteit der geurcomponenten mogelijk ware.

Na enkele grepen uit de historie van het gebruik van parfumerieën, worden de verschillende mechanische, physische en chemische methoden voor het winnen van reukstoffen uit planten en dieren in details besproken; vervolgens de prestaties van de organische chemie op het gebied van de synthese der reukstoffen en ten slotte de taak van den parfumeur. Langer wordt stilgestaan bij de classificatie van geuren volgens Crocker en Henderson (1927). Door een groot aantal reukmonsters wordt deze theorie toegelicht.

Vervolgens demonstreerde spr. met behulp van een groote collectie monsters, voor het merendeel welwillend ter beschikking gesteld door de firma Polak & Schwarz te Zaandam, reuknuances van koolwaterstoffen, alcoholen en aliphatische aethers, phenolen en phenolaethers, aldehyden, ketonen, zuren, esters en lactonen, halogeenvbindingen, stikstofverbindingen, zwavelverbindingen, natuurlijke etherische oliën, harsen en dierlijke stoffen.

Na bespreking van het probleem der fixage van parfums werd het componeeren van parfums voor toiletzeep door eenige praktische voorbeelden toegelicht (eugenol en anjelierzeep, eikenmos en zeep van het type „Fougère”, „Chypre”, e. d., santalol- en sandalwood-toiletzeep, echte rozenolie en synthetische rozenparfums in zeep).

Hierna behandelde spr. het verband tusschen parfums en associatievoorstellingen, wat hij met een aantal voorbeelden van reclames en advertentiën van meerendeels Fransche parfums toelichtte. Tenslotte kwam het verband tusschen geur en chemische samenstelling ter sprake. Verbindingen, die chemisch niets met elkander te maken hebben, hebben vaak ongeveer dezelfde geur, isomeren toonen soms groote verschillen, soms groote overeenkomst. Gedesubstitueerde benzolderivaten zijn meestal practisch reukloos, daarentegen 1:3:4-tri-gesubstitueerde benzolderivaten, o. a. vaniline, eugenol, safrol, piperonal, de krachtigste reukstoffen. Dieper wordt ingegaan op den selderijgeur van een aantal phthaliden, op de reukvariatiën van alcoholen en aldehyden van homologe alifatische reeksen en op den geur van sommige thiazolen en selenazolen.

Na afloop van de lezing ontstond een levendige discussie over de mogelijkheid van quantitative reukbepaling en over het verband tusschen geur en chemische samenstelling. Ook werd de meening geuit, dat het reukzintuig veel gecompliceerder is dan meestal wordt aangenomen, en dat daarom zoowel de quantitative reukbepaling als het vaststellen van verband tusschen chemische samenstelling, physische eigenschappen en geur wel nimmer bevredigend zullen kunnen geschieden.

\* \* \*

*Twentsche Chemische Kring.* Op 11 Januari 1939 sprak mejuffrouw Dr. Ir. A. E. Korvezee (Delft) over: „Eenige toepassingen van radioactieve isotopen”. Voor een verslag van deze interessante lezing moge verwezen worden naar het Chem. Weekblad van 29 October 1938.

Op Donderdag 16 Februari 1939 spreekt Dr. Ir. H. v a n d e r V e e n ('s-Gravenhage) over: „De corrosie van metalen en de bescherming hiertegen”. De plaats van samenkomst wordt nog bekend gemaakt.

## PERSONALIA, ENZ.

Prof. Dr. G. Barger †. Ter gelegenheid van de lezingen, door Prof. Barger in de week van 7 tot 12 November 1938 in ons land gegeven, is een korte mededeeling over zijn werk in dit Weekblad verschenen (1938, 779). Wij hopen spoedig een „in memoriam” te kunnen opnemen.

\* \* \*

G. A. IJssel de Schepper †. In den ouderdom van 67 jaar is te Velp overleden de heer G. A. IJssel de Schepper, commissaris der N.V. Betonfabriek De Meteor in De Steeg. De heer IJssel de Schepper heeft bijna dertig jaar in de tropen vertoefd, waar hij zijn loopbaan aanving als chemicus bij de Nederlandsche Handelmaatschappij. Later was hij achtereenvolgens werkzaam als administrateur van de suiker-ondernemingen Soerawimangoen en Poewodabi en super-intendent van verscheidene suiker-ondernemingen der Nederlandsche Handelmaatschappij.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Verband tusschen smaak en structuur van eenige derivaten van metanitriline”, de heer P. W. M. van der Weyden, geboren te Oss.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Leiden is geslaagd voor het kandidaats-examen wis- en natuurkunde L mejuffrouw C. Scholte.

\* \* \*

Aan de Universiteit te Utrecht is geslaagd voor het doctoraal-examen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer J. J. Donkers (met lof).

\* \* \*

Aan de Universiteit te Groningen is bevorderd tot apotheker de heer T. L. Brouwer.

\* \* \*

*Chemische industrie in Nederl.-Indië.* Aan mededeelingen door Prof. van Iterson, directeur der Staatsmijnen in Limburg, aan de pers verstrekt, ontleent de N. R. Ct. het volgende:

De chemische industrie vereischt groote kapitalen en zij geeft op den duur aan slechts een gering aantal menschen werk. Toch mag zij niet buiten beschouwing blijven. Zij levert in sommige gevallen de grondstoffen, waardoor andere industrieën kunnen worden opgericht. Zoo is bijv. natronloog noodig voor kunstzijde en de zeepindustrie en dergelijke bedrijven zouden misschien eenige uitkomst kunnen bieden: Java is daarenboven een bij uitstek agrarisch gebied, dat reeds veel kunstmest gebruikt; ook aan de bereiding van kunstmest kan dus worden gedacht. Het verhoogen van de productiviteit van den grond is het beste middel ter bestrijding van de gevaren van een dreigende overbevolking.

Nu is het algemeen bekend, dat de Staatsmijnen van de basis-industrieën op chemisch gebied een studie hebben gemaakt en dat zij op het gebied van de fabricage van kunstmest, zwavelzuur, salpeterzuur, ontplofbare stoffen enz. haar sporen heeft verdiend. De staatsmijnen hebben voorts besloten een groot centraal laboratorium te stichten om hun fabricagemethoden verder te ontwikkelen en te volmaken en om haar spurdienst uit te breiden. Zowel in Nederland als in de overzeesche gebieden gelden dezelfde octrooirechten.

Gezien al deze omstandigheden rekenen de Staatsmijnen het zich tot een plicht haar apparaat en haar ervaring aan het Indische gouvernement ter beschikking te stellen.

\* \* \*

*Afdeling voor Gezondheidstechniek van het Kon. Instituut van Ingenieurs.* Het bestuur is voor 1939 als volgt samengesteld:

W. F. J. M. Krul, directeur van het Rijksbureau voor Drinkwatervoorziening, Frankenslag 345, 's-Gravenhage, voorzitter; Prof. Ir. A. J. ter Linden, hoogleeraar aan de Technische Hoogeschool, Julianalaan 3, Delft, ondervoorzitter; Ir. C. A. E. van Leeuwen, oud-hoofd van den Dienst der assainering in Ned.-Indië, Regentesselaan 9, 's-Gravenhage (tel. 333228), secretaris; Ir. N. C. Winkel, hoofd-inspecteur van den Arbeid, Mauvestraat 4, 's-Gravenhage, penningmeester; Jhr. M. J. I. de Jonge van Ellemeest, voorzitter van het Nederlandsch Instituut voor Volkshuisvesting en Stedebouw, Mecklenburglaan 39, Rotterdam, Ir. H. J. N. H. Kessener, directeur van het Rijksinstituut voor zuivering van afvalwater, Jan Pietersz. Coenstraat 1, 's-Gravenhage, Ir. H. W. de Kruijff, directeur van den Keuringsdienst van Waren, Deventerweg 97, Zutphen, Prof.

Dr. J. J. van Loghem, hoogleeraar aan de Universiteit van Amsterdam, Mauritskade 57, Amsterdam (O) en A. H. van de Velde, hoofdinspecteur van de Volksgezondheid, van Diepenburchstraat 108, 's-Gravenhage, commissarissen. Het adres van het secretariaat is Mauritskade 7, 's-Gravenhage.

## TER BESPREKING ONTVANGEN BOEKEN

(aanvragen te richten tot de redactie).

- F. G. Mann and B. Ch. Saunders, Practical organic chemistry; London, Longmans, Green and Co., 1938, 418 pp., 21.5 × 14 cm, 8/6.
- J. H. Reedy, Theoretical qualitative analysis; London, Mc Graw-Hill Publ. Comp., 1938, 451 pp., 20 × 14 cm, 18 s.
- J. F. Norris and R. C. Young, A textbook of inorganic chemistry for colleges; London, Mc Graw-Hill Publ. Comp., 1938, 803 pp., 20 × 14 cm, 21 s.
- Vereeniging tot exploitatie eener proefzuivelboerderij te Hoorn; verslag over het jaar 1937; Hoorn, firma A. Houdijk, 1938, 304 pp., 24 × 16.5 cm.
- K. Bechert and Chr. Herthsen, Atomphysik. I. Allgemeine Grundlagen; II. Theorie des Atombaus. Sammlung Göschen Bd. 1009 en 1123. Walter de Gruyter & Co., Berlin 1938, 11 × 16 cm, 149 en 174 pp., 52 en 23 Abb., elk RM. 1.62.
- A. Berthoud, Précis de chimie physique. Gauthier-Villars, Paris, 1939, 17 × 25 cm, 498 pp., 133 fig., frs., 155.—.
- H. Biltz, Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie, 22. und 23. Aufl., bearbeitet von W. Klemm and W. Fischer. Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35, 1938, 15 × 23 cm, 174 pp., 24 Fig., 1 Tafel, RM. 5.80.
- K. Brandt, The German fat plan and its economic setting. Fats and oils studies No. 6, September 1938. Food Research Institute, Stanford University, California, 1938, 15 × 23 cm, 344 pp., \$ 3.—.
- Bulletin of the Colonial Institute of Amsterdam, Vol. II, No. 1, November 1938. J. H. de Bussy, Amsterdam, 1938, 16 × 24 cm, 82 pp.
- N. J. A. Taverne en L. M. van der Sluys, Handleiding voor de kennis van Luchtgevaar en Luchtbescherming. G. B. van Goor Zonen's Uitgeversmij., N.V., 's-Gravenhage, 1939, 16 × 21 cm, 84 pp., f 0.90.

## CORRESPONDENTIE ENZ.

*Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.* De December-afl levering bevat de volgende verhandelingen (pp. 1313—1476):

- F. M. Jaeger, E. Rosenbohm and A. J. Zuithoff, XI. The exact measurement of the specific heat and other physical properties of solid substances at high temperatures. (The specific heat, electrical resistance, thermoelectrical behaviour and thermal expansion of electrolytic iron).
- H. C. S. Snethlage, On the influence of the solvent and the temperature on the velocity of decomposition of chromic acid.
- J. J. Hermans, The orientation of suspended particles in an ultrasonic field.
- J. J. Hermans, The diffusion potentials in electrolytic mixtures. (I. The formula of Henderson).
- J. Böeseken avec la collaboration de MM J. H. Gonggrijp et A. E. A. van Rhijn, L'influence de la saligénine (o-hydroxyméthylphénol) et de la 4-méthylsaligénine (4-méthyl-2-hydroxyméthylphénol) sur la conductibilité électrique de l'acide borique.
- P. J. Wuis und D. Mulder, Bis-arylmethanderivate IV. (Einige Eigenschaften des Bis-*a*-naphthylmethylradikals- und -ions).
- A. Turfrees, J. P. Wibaut and T. Y. Kingma Boltjes, The green fluorescent pigment of Pseudomonas fluorescens.
- I. J. Rinkes, Ueber die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf 3,6-Dinitro-5-brompseudocumen.
- A. Emmerie and Chr. Engel, Colorimetric determination of *α*-tocopherol (vitamin E).

*Leden der Nederlandsche Chemische Vereeniging betalen f 6.— (buitengewone leden f 4.—) voor een geheelen jaargang van het Recueil. (De gewone abonnementsprijs is voor Nederland f 15.—, voor het buitenland f 16.50).*

\* \* \*

Prof. Dr. O. Meyerhof (Heidelberg) deelt ons mede, dat zijn adres thans is: Institut de biologie physico-chimique, 13, Rue Pierre Curie, Paris Ve.

## VRAAG EN AANBOD \*).

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie zendt alleen brieven door, waarvoor men porto insluit.

## Ter overneming gevraagd:

Chem. Weekblad 1918, 1920, 1924.

## Ter overneming aangeboden:

- J. Newton Friend, An introduction to the chemistry of paints, 1910, 204 pp.  
 A. H. Church, The chemistry of paints and paintings, 1915, 388 pp.  
 Wilh. Ostwald, Malerbriefe (Theorie und Praxis der Malerei), 1904, 165 pp.  
 G. van der Sleen, Nettoyage des tableaux de Frans Hals, 1922, 49 pp.  
 W. Bertelsmann, Die Technologie der Cyanverbindungen, 1906, 332 pp.  
 F. Muhlert, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen, 1915, 278 pp.  
 H. Hovestadt, Jena Glass and its applications, 1902, 419 pp.  
 J. Tyndall, Heat considered as a mode of motion, 1863, 468 pp.  
 J. J. Bootsgezel, Steenkolen, haar ontstaan en ber. tot marktproducten nevenprod.  
 Sidney Young, Stoichiometry, 1918, 363 pp.  
 E. E. Slosson, Creative chemistry, 311 pp.  
 H. E. Howe, Chemistry in industry, I, 372 pp., II, 392 pp.  
 B. L. Murray, Standards and tests for reagent and C. P. chemicals; 1927, 560 pp.  
 W. H. Waggaman and H. W. Easterwood, Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers; 1927, 370 pp.  
 Report of the Nation. Research Council Comm. on the construction and equipm. of chem. lab., 1930, 340 pp.  
 R. Kremann, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe; 1928, 598 pp.  
 A. H. Hiorns, Mixed metals, 1912, 469 pp.  
 C. H. Desch, Intermetallic compounds, 1914, 116 pp.  
 W. C. McLewis, A system of phys. chemistry I, II, III, 1920.  
 R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, 1922.  
 E. u. B. Strömgern, Lehrb. der Astronomie, 1933.  
 E. Mach, Die Principien der Wärmelehre, 1900.  
 R. Arditte, Les théories quantiques, 1936.  
 H. A. Lorentz, De theorie van Maxwell, 1925.  
 R. K. Duncan, Moderne wetenschap, 1912.  
 G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, 1932.  
 J. von Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, 4. Aufl., I, 1122 pp. (1927), II, 1131 pp. (1928).  
 Gesammelte Abhandlungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie 1920 bis 1922 (1923).  
 J. Stark, Atomstruktur und Atombindung; Berlin, 1928, 198 pp.

## Economische Berichten.

Nadere inlichtingen verstrekt het Bureau der Vereniging van de Nederlandsche Chemische Industrie, Laan Copes van Cattenburch 16, Den Haag 1).

## België.\*

*Caustische potasch.* Bij Kon. besluit van 6 Januari j.l. is de invoer van caustische potasch (tariefpost 308) en loog van caustische potasch (tariefpost 309) afhankelijk gesteld van een invoervergunning. Dit besluit trad 9 Januari j.l. in werking.

## Denemarken.

*Geneesmiddelen.* Volgens „Archiv for Pharmaci og Chemi“ zijn de navolgende specialiteiten door den gezondheidsdienst toegelaten: raphabil (dragées) Sandoz; pylorus siccatus „orthana“ (tabletten) Orthana; ventriculus siccatus „orthana“ (tabletten) Orthana.

## Frankrijk.\*

*Plantaardige oliën.* In een kennisgeving, geplaatst in het Journal Officiel van 4 dezer, wordt er de aandacht op gevestigd, dat invoer van niet vluchtige oliën en wel grondnoten-, katoenzaad-, olijf-, sesam- en sojaolie, niet bestemd voor bereiding van eetbare vetten, voor de zeepfabricage of de bereiding van verf en vernis slechts kan plaats hebben binnen de vastgestelde contingenten.

\*) Wie uitvoeriger mededeeling wensch, plaatse een advertentie.

1) De met \* gemerkte berichten zijn ontleend aan gegevens, verstrekt door den Economischen Voorlichtingsdienst van het Departement van Economische Zaken.

Echter kan de invoer van deze oliën voor de industrie onbeperkt geschieden, mits deze van te voren gedenatureerd worden met een der onderstaande middelen in de aangegeven hoeveelheid:

carbolzuur	1 p. 1000.
nitrobenzol	1 p. 1000.
kamferolie	1 p. 1000.
petroleum	1 p. 100.

## Griekenland.\*

*Invoerregiem le halfjaar 1939.* Bij ministerieel besluit van 2 Januari 1939, No. 290, is afgekondigd de invoerreglementering voor het eerste halfjaar 1939. Deze is in het algemeen gelijk aan de tot nu toe geldende regeling. Slechts enkele wijzigingen zijn aangebracht. Voor Nederland is wellicht van eenig belang de overbrenging naar de vrije lijst A van vaseline (tariefno. 161 d. 9); insectenverdelgingsmiddelen (161 d. 13) en roet (167 h).

Verder zijn overgebracht van lijst B (invoer uit Nederland niet mogelijk) naar lijst D, glazen bollen voor de vervaardiging van gloeilampen, zoodat in het vervolg de invoer kan plaats vinden met een vergunning van den minister voor nationale economie.

## Letland.

*Verven.* Volgens een in het Staatsblad van 2 Januari j.l. gepubliceerd decreet van den minister van financiën kunnen scheepsbodemverven voor schepen van de marinevloot, de Industrie A.G. Vairogs en de Tosmare vrij van rechten worden ingevoerd.

## Nederland.\*

*Bedrijfsvergunningenwet.* Met ingang van 12 Januari 1939 zijn bij beschikkingen van den minister van economische zaken van 11 Januari 1939, opgenomen in de Nederl. Staatscrt. van 11 Januari 1939, No. 8, onder werking van bovengenoemde wet gebracht de navolgende drie chemische bedrijven, t.w.:

- bedrijven, waarin *natriumhypochloriet* (natronchlorbleekloog) wordt vervaardigd;
- bedrijven, waarin *chloorgas*, al dan niet gecompriëerd of in vloeibaren vorm, wordt vervaardigd;
- bedrijven, waarin *kaliloog en bijtende- of caustische potasch* worden vervaardigd.

De vestiging of uitbreiding van laatstgenoemde bedrijven is derhalve zonder vergunning van den minister van economische zaken verboden.

*Verlenging van invoercontingenten.* Met ingang van 1 Jan. j.l. is de invoercontingenteering voor chloorkalk, natriumhypochloriet, chloor en kaliumhydroxyde (vast en in oplossing) voor den duur van 12 maanden verlengd. De grootte van de contingenten is onveranderd gebleven en bedraagt voor chloorkalk 60% van den gemiddelden bruto-invoer in 1932 en 1933, voor natriumhypochloriet en chloor 60% van den netto-invoer in 1933, voor kaliumhydroxyde 100% van den gemiddelden bruto-invoer in 1932, 1933 en 1934. De in handelsverdragen opgenomen extra contingenten vallen hierbuiten.

## Tunis.

*Certificaten van oorsprong.* Met ingang van 15 Januari 1939 is de invoer van een groot aantal producten, w.o. vele chemische, afhankelijk gesteld van een certificaat van oorsprong. Na genoemden datum zullen artikelen, welke niet voorzien zijn van een merk, duidende op den oorsprong van het artikel, niet meer ten invoer worden toegelaten.

Tot de betreffende producten behooren *zeepen* (toilet- en gewone zeepen) en andere chemische producten, t.w. *zwavelzuur*, *natriumsulfide*, *kaliumbichromaat*, *natriumbichromaat*, *kaliumhydroxyde* (vast en in oplossing), *organische kleurstoffen*, *beenderlijm*, *gelatine*.

## Uruguay.\*

*Verhooging pesokoers.* De Uruguayaansche regeering heeft bij decreet van 1 Januari 1939 den wisselkoers voor importeurs verhoogd van 8.50 pesos tot 9.50 pesos per £, hetgeen neerkomt op een extra-belasting van den invoer van 11¼%.

## Zwitserland.\*

*Dibutyl-aether, triaethylcitraat.* Volgens een onlangs genomen beslissing worden de oplosmiddelen dibutylaether en triaethylcitraat bij invoer belast volgens post 1059 (3 frs. per 100 kg bruto).