

CHEMISCH WEEKBLAD

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

Redactie-Commissie: Dr. C. A. Lobry de Bruyn, voorzitter, Dr. T. van der Linden, secretaris, Dr. C. Groeneveld,
Dr. J. A. A. Ketelaar, M. D. Rozenbroek en Prof. Dr. J. P. Wibaut.

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.

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

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

INHOUD: Mededeelingen van het Secretariaat. — Agenda van Vergaderingen. — Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging. — Dr. Ir. R. Houwink, De oxydatie van rubber en haar kolloidchemische gevolgen. — Dr. Ir. P. M. Heertjes en J. P. W. Houtman, Laboratoriummededeeling: Een magnesiumperchloraat explosie. — Personalie. — Bond voor Materialenkennis (Kring voor verf, rubber, asfalt en andere plastische materialen). — Sectie voor organische chemie. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod. — Economische berichten.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Willem Witsenplein 6, 's-Gravenhage, telefoon 774520,
postrekening 7680).

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 14 December 1940 onder 79 en 80 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1940.

- Blz. 24: Abma (drs. R. R.), Utrecht, Burgemeester Reiger-
straat 58bis.
" 27: Beljaars (Dr. M. M. H. T. Eug.), Maastricht, Hooge
Kanaaldijk 2, adj. dir. v. d. Keuringsdienst v. waren.
" " Bes (Ir. K. R.), Appingedam, Hotel Kraaima.
" 29: Boehmer (Dr. J. W.), Rotterdam-Z., Randweg 144a,
leeraar 1e en 2e Chr. H.B.S.
" 40: Duin (drs. M. C. van), Utrecht, van Alphenstraat 11.
" 48: Hammen (Dr. J. P. van der), den Haag, Nassau Dillen-
burgstraat 2, scheik. b. h. Ned. Octrooibureau.
" 49: Hellendoorn (drs. E. W.), Soest, Soesterbergsestraat
158, scheik. b. d. Ned. Fotografische Ind. N.V.
" 61: Lamme (drs. N.), Voorburg, Rusthoflaan 19.
" 65: Maal (drs. W. v. d.), Baarn, Nassaulaan 28, scheik.
b. Lever Brothers & Unilever N.V.
" 68: Micheels (drs. H. J.), Leiden, Nieuwsteeg 5.
" 72: Oosterhoff (drs. L. J.), Leiden, Zeemanlaan 16A, scheik.
b. d. B.P.M.
" 73: Ouweltjes (drs. J. L.), Marken-Binnen 46, post Wor-
merveer, ass. a.h. Prop. Anorg. Chem. lab. der Gem. U.
te Amsterdam.
" 76: Raamsdonk (Dipl. Ing. G. van), Kassel (Duitschland),
Pettenkoferstrasse 51, (b. Schmidt), chem. b. Winters-
hall A.G.
" 80: Rijnders (drs. G. W. A.), den Haag, Okkernootstr. 16.
" " Sarluy (Dr. A.), Hilversum, Elzenlaan 45.
" 83: Sillevius (drs. M. P.), Haarlem, Koninginneweg 75.
" 84: Smit (P. L.), chem. cand., Amsterdam-C., Wetering-
schans 80hs.
" 86: Strobos (Dr. J. F.), Amsterdam-W., Bilderdijkkade 12,
scheik. b. h. „Chemisch en Verf-technisch lab. en
Adviesbureau", Haarlem.
" 91: Verhoef (Ir. M.), den Haag, v. d. Parrastraat 4.

* * *

In verband met de brandstofschaarschte is het Bureau tot nader aankondiging des Zaterdags gesloten. Op de overige werkdagen is het Bureau geopend van 10 u.—12 u. 30 en van 13 u. 30—17 u.

De Secretaris is in den regel dagelijks op het Secretariaat na gemaakte afspraak, zoowel over Vereenigingszaken als over die, de Commissie T. en C. betreffende, te spreken.

De vaste spreekuren op Maandag en Donderdag (Commissie T. en C.) van 13.30—15 uur zijn vervallen.

Dr. T. VAN DER LINDEN.

den Haag, telefoon 721636 (na 6 u. n.m.).

Agenda van Vergaderingen.

- 18 Februari. Koninklijk Inst. v. Ingenieurs, Afd. Gezondheids-
techniek ('s-Gravenhage): Woninghygiëne in Ne-
derland en Nederlandsch-Indië. Zie Chem. Week-
blad, pg. 58.
19 " Bond voor Materialenkennis (Utrecht): Vervanging
van materiaal. Zie Chem. Weekblad, pg. 68.
22 " Nederl. Natuurk. Ver. (Amsterdam): K. de Boer,
Stereofonie. W. de Groot, Het verband tusschen
fluorescentie en fosforescentie bij zinksulfide fos-
foren. Zie Chem. Weekblad, pg. 73.
1 Maart. Secties voor Phys. Chemie en Bedrijfschemie
(Utrecht): Symposium „Destillatie en rectificatie”.
Zie volledig programma Chem. Weekblad, pg. 62.

Nederlandsche Natuurkundige Vereeniging.

Wetenschappelijke vergadering op Zaterdag 22 Februari 1941
om 15 uur in het Zeeman-Laboratorium, Plantage Muidergracht 4,
Amsterdam.

Dagorde:

K. de Boer, Stereofonie.

W. de Groot, Het verband tusschen fluorescentie en fosfores-
centie bij zinksulfide fosforen.

Het is de bedoeling de eerstvolgende vergaderingen te houden
resp. op Zaterdag 22 Maart te Leiden en op Zaterdag 26 April
in het Van der Waals-Laboratorium te Amsterdam. Nadere
convoceering in volgende afleveringen van het Nederlandsch
Tijdschrift voor Natuurkunde en Chemisch Weekblad.

G. P. ITTMANN, 2e Secretaris.
Eindhoven, Boschdijk 433.

Voor de leden van de *Nederlandsche Chemische Vereeniging*
is het mogelijk, zich tegen den *gereduceerden prijs van f 4.50* te
abonneeren op het *Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde*
Opgaven voor gereduceerde abonnementen moeten geschieden
bij het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging.

547.91.02 : 678.012.3 : 542.943

DE OXYDATIE VAN RUBBER EN HAAR
KOLLOIDCHEMISCHE GEVOLGEN *)

(Mededeeling No. 22 van de Rubber-Stichting, Delft)

door

R. HOUWINK.

§ 1. *Inleiding.* Er bestaat een zeer omvangrijke literatuur over de oxydatie van rubber, doch bij bestudeering daarvan vindt men bij verschillende auteurs talrijke tegenstrijdige waarnemingen. Aangezien daarop vroeger — in een tijd, toen men in de kolloidchemie van rubber nog slechts een summier inzicht had — weinig critische interpretaties zijn opgebouwd, is het geen wonder, dat er thans zoo talrijke strijdige opvattingen op dit gebied bestaan.

Een cardinale fout, welke daarbij dikwijls gemaakt werd, is, dat men bij vele proeven beschreven vindt, dat O_2 afwezig was. Nu is het uiterst moeilijk gebleken om rubber volkomen zuurstofvrij te maken en bij de meeste dier vroegere proeven moet men dan ook wel aannemen, dat er, zij het soms ook slechts geringe, sporen O_2 aanwezig geweest zijn ¹⁾. Nu is het juist een der resultaten van de latere ontwikkeling der kolloidchemie, dat gebleken is, dat bij opbouw en afbraakprocessen van hoogmoleculaire stoffen zeer geringe sporen van een verontreiniging aanzienlijken invloed kunnen hebben op hun fysische eigenschappen. Een zeer bekend voorbeeld daarvan vindt men bij het oplosbare polystyreen dat, indien er 0.003 % *p*-divinylbenzeen aan toegevoegd wordt, onoplosbaar kan worden als gevolg van een op enkele plaatsen tusschen de lange ketenmoleculen optredende brugbinding ²⁾. Omgekeerd kan bijv. de viscositeit van rubber door sporen zuurstof sterk verlaagd worden, indien de O-atomen de lange rubberketens in het midden in tweeën breken. Immers volgens den viscositeitsregel van Staudinger ³⁾:

$$\eta_{sp} = K M c \quad \dots \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \text{spec. viscositeit} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

 η = viscos. oplossing η_0 = viscos. oplosmiddel K = constante, M = mol. gew., c = conc. aan grondmoleculen (structuureenheden),

is de viscositeit evenredig met de gemiddelde ketenlengte (uitgedrukt door M). Bestaat een stof uit weinig lange ketens, dan is er minder zuurstof voor halveering van elk dezer noodig, dan wanneer ze uit vele kleine ketens bestaat. In het eerste geval is dus de uitwerking per gram O_2 veel grooter.

*) Voordracht gehouden op 26 Juli 1940 te Utrecht, voor de Sectie voor Kolloidchemie. Figuren zijn verstrekt door den schrijver.

¹⁾ Zoo geven Kemp en Peters ²⁴⁾ aan, dat men bij de keuze der oplosmiddelen voor rubber uiterst voorzichtig moet zijn, aangezien er vele zijn, die aanleiding geven tot het vormen van peroxyden.

²⁾ H. Staudinger und W. Heuer, Ber. 67, 1164 (1934).

³⁾ H. Staudinger, Die hochmol. organ. Verbindungen, Berlin 1932.

Zoo zou bij een mol.gew. van 150.000 voor rubber voor halveering volgens schema 1b uit tabel II reeds 0.002 % zuurstof voldoende zijn ⁴⁾, terwijl bij een mol.gew. van 150 er 2 % O_2 noodig zou wezen. In dit licht bezien moeten bijv. de experimenten van Asano ⁵⁾, waarin bij rubber, die „in een zuurstofvrije atmosfeer behandeld was” toch nog 3.35 % zuurstof gevonden werd, als zeer suspect worden aangemerkt. Het is immers zeer aannemelijk, dat in dit percentage voldoende vrije O_2 aanwezig geweest is om sterk afbrekend te werken.

Gezien de groote uitwerking van slechts sporen zuurstof wordt het begrijpelijk, waarom van Rossem ⁶⁾ vroeger tot de conclusie kwam, dat de oxydatie een secundair proces is, dat voorafgegaan wordt door een depolymerisatie. Bij de toenmalige scherpste der onderzoekingstechniek ontsnapten de kleine spoortjes O_2 , die juist in het begin een zeer groote η -verlaging (d.i. de depolymerisatie) veroorzaken, aan de waarneming, terwijl in een verder stadium — wanneer er grootere, analytisch waarneembare zuurstofhoeveelheden in het spel kwamen — de η -verandering relatief veel geringer was.

In de genoemde omvangrijke literatuur mist men naar opvatting van schrijver gefundeerde pogingen om de gevolgen der oxydatie van rubber in het licht van de moderne kolloidchemie te bezien. Wel bestaan er zeer uitvoerige recente samenvattingen over het oxydatievraagstuk ⁷⁾, doch schrijver betwijfelt, of die auteurs zich wel voldoende scherp rekenschap gegeven hebben tot welke kolloidchemische gevolgen opbouw- en afbraakprocessen bij hoogpolymere stoffen kunnen leiden.

Onderstaand zal een poging gedaan worden om een dergelijke beschouwing te geven. De invloed van ozon is daarbij buiten beschouwing gelaten, omdat deze tot allerhande complicaties voert ⁸⁾.

Het is niet de bedoeling om van de bestaande literatuur een volledig overzicht te geven; hiervoor zij verwezen naar bestaande bronnen ⁷⁾.

§ 2. *Structuur van ruwe en ge vulcaniseerde rubber.* Alvorens den invloed van de oxydatie nader te bespreken is het gewenscht onze huidige gezichtspunten over de structuur van rubber hier in het kort weer te geven. Het is genoegzaam bekend, dat men veelal in ruwe rubber ketenmoleculen, opgebouwd uit isopreen-groepen volgens fig. 1, aanwezig veronderstelt.

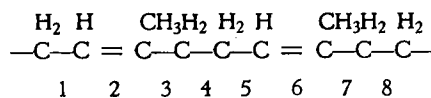


Fig. 1. Gepolymeriseerd isopreen (natuurrubber).

⁴⁾ Zie hierover H. Staudinger, Kunststoffe 30, 159 (1940).

⁵⁾ K. Asano, India-Rubber J. 10, 307, 347, 389 (1925).

⁶⁾ A. van Rossem, Meded. Rijksrubberdienst, 2e Serie, Delft, 1919, p. 465.

⁷⁾ Zie de samenvattingen van W. Gallay, van Ch. Dufr  sse en van F. H. Cotton in C. C. Davis and J. T. Blake, The Chem. and Technol. of Rubber, New York 1937.

⁸⁾ Vgl. A. van Rossem en H. W. Thalen, Kautschuk 7, 79 (1931).

Staudinger neemt aan, dat zulke ketens een polymerisatiegraad van bijv. 2000, met dus een mol.-gew. van 136.000 hebben; soms vindt men nog hogere waarden, bijv. een mol.-gew. van 400.000 opgegeven⁴⁵⁾.

Een karakteristiek punt voor onze beschouwingen is, dat men per isopreengroep één dubbele binding aantreft en verder is van groot belang, dat de C—C-binding, aangeduid met no. 4 als de zwakste in het molecuul verondersteld wordt. Hierover kan men een voorspelling doen op grond van den zgn. „Doppelbindungsregel” van Schmidt⁹⁾, waarin wordt uitgesproken, dat in een olefine de op de dubbele binding eerstvolgende enkele binding versterkt, de daarop volgende verzwakt wordt. Past men dezen regel toe op de isopreenketen uit fig. 1, dan ziet men, dat de C—C-binding no. 4 zoowel ten gevolge van de dubbele binding no. 2, alsook van no. 6 verzwakt wordt. Er is dus een superpositie van twee verzwakingen en er is dan ook geen twijfel aan, dat inderdaad deze binding 4 de zwakste schakel in de keten vormt. Dit komt bijv. duidelijk tot uiting bij droge destillatie van rubber, waar Midgley en Henne¹⁰⁾ tot de conclusie kwamen, dat men voor de verschillende bindingen de volgende verhoudingsgetallen voor breuk krijgt:

	binding 1	binding 2	binding 3	binding 4
destillatie zonder toevoeging	0.7	0	0.6	100
destillatie bij toevoeging van Mg, MgO of ZnO	12.1	0	12.7	100

Een verdere vraag is nu, hoe deze ketens gezamenlijk de stof rubber opbouwen en een zeer aannemelijke voorstelling¹¹⁾ daarvan vindt men in fig. 2. Hierin

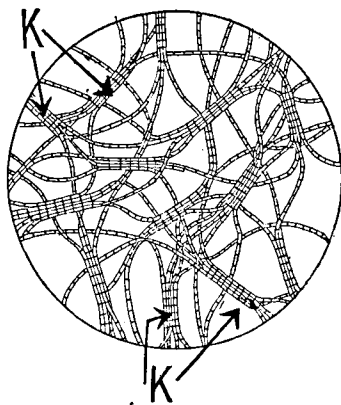


Fig. 2. Opbouw van rubber uit ketenmoleculen (vgl. voor een gewijzigde voorstelling fig. 13). K = kristalliet.

liggen de ketens willekeurig door elkaar heen geslingerd, terwijl ze hier en daar min of meer parallel lopen, zoodat zij plaatselijk kristallieten *K* vormen.

⁹⁾ O. Schmidt, Z. Elektrochem. 42, 175 (1936).

¹⁰⁾ Th. Midgley and A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc. 53, 203 (1931).

¹¹⁾ Ontleend aan K. Herrmann und O. Gerngross, Kautschuk 8, 181 (1932).

Samenhang in deze kristallieten heeft dan plaats door zwakke van der Waalsche bindingen met een energie-inhoud, welke op enkele kg/cal per mol. geschat wordt, zoodat door verwarming deze kristallieten gemakkelijk smelten. Straks zullen wij de opvatting ontwikkelen, dat deze structuurvorm o.i. vermoedelijk in de practijk slechts in heel enkele gevallen voorkomt, doch dat er vermoedelijk bijna steeds complicaties door netvorming optreden (zie fig. 13).

Bij ge vulcaniseerde rubber neemt men tegenwoordig algemeen aan, dat de zwavelatomen aan de dubbele bindingen geaddeerd zijn en daarbij zgn. brugbindingen tusschen de rubberketens vormen.

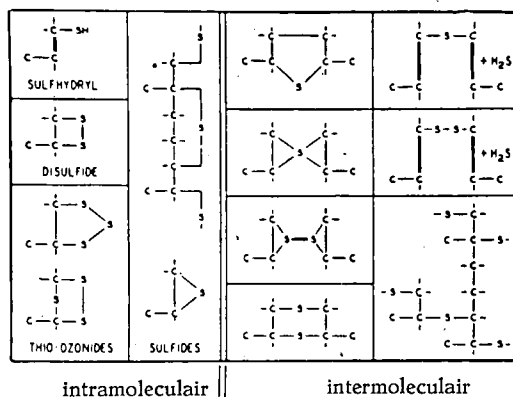


Fig. 3. Eenige mogelijkheden voor brugverbinding door zwavel als gevolg van vulcanisatie.

Fig. 3 geeft hiervoor verschillende mogelijkheden, die in twee groepen zijn te splitsen, nl. in de intramoleculaire brugbindingen (links in de fig.) en de intermoleculaire (rechts in de figuur). Misschien is het zoo, dat beide soorten naast elkaar kunnen voorkomen, doch dat de intermoleculaire steeds aanwezig zijn. Met deze laatste veronderstelling kan men nl. vele der bij de vulcanisatie optredende veranderingen op elegante wijze verklaren. Wij noemen de verhooging der trekvastheid, hardheid, temperatuursbestendigheid en de vermindering der plasticiteit bij vulcanisatie. Al deze veranderingen worden begrijpelijk, indien men bedenkt, dat de energierijke intermoleculaire brugbindingen het van elkaar afschuiven der ketens zullen tegengaan.

§ 3. Factoren die bij de oxydatie een rol spelen; beoordeelingscriteria. Wanneer men een volledige studie van ons onderwerp wil maken, zal men zoowel ongevulcaniseerde als ge vulcaniseerde rubber te beschouwen hebben. Het is gebleken, dat de oxydatie niet alleen sterk van de temperatuur, maar ook in zeer aanzienlijke mate van den lichtinvloed afhangt. Bij experimenten, waar men getracht heeft om den invloed van het ultraviolette licht alléén, dus onder uitsluiting van zuurstof, te onderzoeken, heeft men een gebied betreden, waar dikwijls de in § 2 genoemde onzekerheid over de betrouwbaarheid der experimenten bestaat.

Men kan als hoofdcriterium ter beoordeeling van de optredende veranderingen kiezen de viscositeit in oplossing, welke immers blijkens (1) zeer gevoelig is voor de molecuullengte (zie fig. 4).

Ook is belangrijk om na te gaan, in hoeverre rubber al of niet geheel oplosbaar is. Immers, onoplosbaar-

heid kan wijzen op een brugvorming tusschen ketenmoleculen, waardoor agregaten van macroscopische dimensies ontstaan zijn. Zoo wordt ruwe rubber door vulcanisatie onoplosbaar. Ook kan ze echter wijzen op de aanwezigheid van zeer lange ketenmoleculen, zooals zich uit den regel van Brönsted¹²⁾ laat afleiden. De hoeveelheden oplosmiddel, welke zich tusschen 2 fracties, waarvan de polymerisatiegraad respectievelijk P en p bedraagt ($P > p$), laten verdeelen, verhouden zich als:

$$\frac{C_P}{C_p} = e^{(P-p)\varepsilon/RT} \quad (2)$$

c = concentratie.

ε = overgangsenergie per grondmol.

De specifieke rol van het oplosmiddel komt in den factor ε tot uitdrukking. Zoo lossen¹³⁾ by polybuteen alleen de laaggepolymeriseerde fracties op in dioxaan, de middelfracties ook in ethyleenchloride en alle fracties, tot de hoogste toe, in benzeen.

In den vasten toestand geldt als criterium de *trek-
vastheid* $\sigma_{\max}$, aangezien men ruwweg kan zeggen, dat de cohaesie tusschen twee ketenmoleculen evenredig met de ketenlengte, l , zal toenemen.

$$\sigma_{\max} = Kl \quad (3)$$

K = Konstante

Dat daarbij een maximum bereikt wordt (zie fig. 4) kan zijn oorzaak vinden in het feit, dat boven een bepaalde ketenlengte de moleculen niet meer langs elkaar afschuiven, doch zelf kapot breken. Ook toenemende nettenvorming zal de trekvastheid vergroten, omdat de onderlinge samenhang der ketens daardoor verstevigd wordt.

Verdere criteria in den vasten toestand zijn de *rek bij breuk*, die in het algemeen met stijgende ketenlengte toeneemt¹⁴⁾, evenals de *hardheid*, wat op grond van de beschouwing, gegeven bij (3) begrijpelijk is. Vooral echter bij netvorming¹⁵⁾ zal de hardheid toenemen, omdat speciaal daardoor het van elkaar wijken van ketens zal worden bemoeilijkt.

Dan is ook het *pekkig* worden van onge vulcaniseerde rubber bij oxydatie een gewichtig criterium. Blake en Bruce¹⁶⁾ toonden aan, dat de inwerking van licht en van zuurstof daarvoor noodzakelijk zijn; ultraviolet licht en ozon zijn niet nodig.

Als voorbeeld¹⁷⁾ van de verandering van sommige der genoemde eigenschappen bij toenemende polymerisatie zij gewezen op figuur 4, welke geldt voor een vinylpolymerisaat.

Omgekeerd mag men nu uit fig. 4 concluderen, dat bij ketenafbraak zowel de viscositeit als de trekvastheid achteruit zullen lopen. Wij willen veronderstellen, dat, indien men in plaats van ketens net-

fragmenten heeft, men ongeveer hetzelfde beeld zal krijgen als in fig. 4. Voor de viscositeit volgt dit uit de straks te behandelen vergelijking (4); voor de

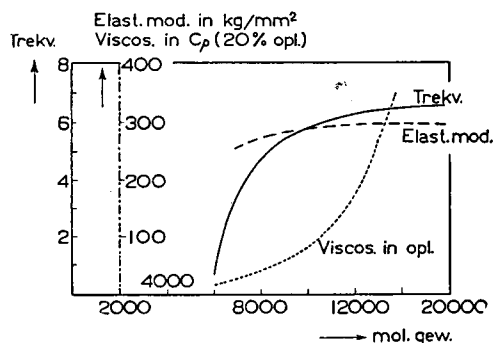


Fig. 4. Verandering van eenige fysische eigenschappen van een vinylpolymerisaat bij toenemende ketenlengte.

trekvastheid kan men een analoge beschouwing over de afnemende cohaesie opstellen als bij de bespreking van vergelijking (3) werd gehouden.

Een moeilijkheid bij de interpretatie der waarnemingen over ge vulcaniseerde rubber is, dat men feitelijk goed georiënteerd zou moeten zijn over het verband tusschen de hoeveelheid gebonden zwavel en de eigenschappen van het vulcanisaat bij zulke mengsels, waarbij zekerheid bestaat, dat geen zuurstof aanwezig is. Metingen hierover zijn er vanwege de groote experimentele moeilijkheden bijna niet, zoodat de uitgangsbasis voor eventuele verklaringen van zuurstofinvloeden bij ge vulcaniseerde rubber niet altijd onaantastbaar is. Men kan echter op grond van analogieën toch verschillende beschouwingen met een redelijke mate van zekerheid ontwikkelen.

Om in ruwe trekken een beeld te geven van de gevolgen der oxydatie diene tabel I. Hierin staat vermeld in welke richting in het algemeen de eigenschappen van rubber veranderen voor de volgende gevallen:

- indien geen zuurstof of zwavel aanwezig is;
- onder invloed van alléén zuurstof;
- onder invloed van zwavel (vulcanisatie) en bij aanwezigheid van eenige zuurstof, nl. die, welke onder de condities van het experiment in rubber opgelost is geweest.

Voorloopig is de belangrijkste conclusie uit die tabel, dat de viscositeit in oplossing onder invloed van vrije zuurstof steeds daalt en dat ook meestal de trekvastheid en de hardheid verminderen. Dit is hierom zoo belangrijk, omdat onder invloed van zwavel (vulcanisatie) in den regel het tegenovergestelde wordt waargenomen, zoodat men min of meer kan zeggen, dat de zoo verwante elementen zuurstof en zwavel tegengestelde uitwerking hebben.

Wij komen op die kwesties en ook op de andere details uit tabel I nog nader terug.

§ 4. *Polymerisatie- en depolymerisatiemogelijkheden van rubber onder invloed van zuurstof.* Uit tabel I blijkt reeds, dat zwavel in het algemeen de rubber in zoodanige richting verandert, als met het vormen van intermoleculaire brugbindingen gepaard gedacht kan worden. De toeneming der viscositeit,

¹²⁾ J. N. Brönsted, Z. physik. Chem., Bodenstein Festband (1931), 279.

¹³⁾ W. J. Sparks e.a. Ind. Eng. Chem. 32, 731 (1940).

¹⁴⁾ Voor cellulosederivaten wordt dit bijv. aangetoond door H. Staudinger und A. W. Sohn, J. prakt. Chem. 155, 177 (1940).

¹⁵⁾ H. Mark, IVe Congres intern. chim. Madrid, 1934.

¹⁶⁾ J. T. Blake and P. L. Bruce, Proc. Rubber Techn. Conf. 1938, pg. 736.

¹⁷⁾ Ontleend aan G. O. Curme and S. D. Douglas, Ind. Eng. Chem. 28, 1123 (1936).

Tabel I.

Oriënteerend overzicht over de veranderingen, die rubber onder invloed van vrije zuurstof en zwavel ondergaat.

Eigenschap	Conditie	In het donker	In het licht
Viscositeit in oplossing	Zonder O ₂ of S	Blijft practisch constant ¹⁸⁾	Stijgt; rubber wordt onoplosbaar ¹⁹⁾ 20)
	Met O ₂	Daalt ²¹⁾ 22) 23)	Daalt, doch veel sneller dan in het donker. Blijft oplosbaar ¹⁹⁾ 24) 22) 20)
	Met S	Stijgt bij vulcanisatie, wordt onoplosbaar.	Stijgt, wordt onoplosbaar ²²⁾
Trekvastheid in vasten toestand	Zonder O ₂ of S	Blijft constant	Stijgt
	Met O ₂	Daalt; kan echter onder bep. condities stijgen ²⁰⁾	Als in het donker
	Met S	Stijgt → daalt (O ₂ invloed?) → stijgt ²⁵⁾	Als in het donker
Hardheid en pekkigheid	Zonder O ₂ of S	Blijft practisch constant ²⁶⁾	Wordt hard en niet pekkig ⁵⁾
	Met O ₂	Wordt kaasachtig, daarna soms hard, soms pekkig ²⁷⁾	Wordt zacht en pekkig ²⁸⁾
	Met S	Wordt harder ²⁶⁾	Wordt harder ²⁶⁾

welke al zeer spoedig tot onoplosbaarheid voert, de stijging der trekvastheid bij vulcanisatie (zie fig. 12) en de toenemende hardheid, wijzen in deze richting.

Zuurstof echter heeft sterk de neiging om genoemde eigenschappen in tegenovergestelde richting te veranderen en dit leidt tot de gedachte, dat zuurstof juist meer een neiging tot depolymerisatie, tot molecuulafbraak, bezit, ofschoon de mogelijkheid om polymeriseerend te werken niet uitgesloten mag worden.

In tabel II zijn eenige schema's gegeven van reacties met zuurstof, die men op grond van verschillende ervaringen met hoog-gepolymeriseerde stoffen als aannemelijk kan veronderstellen.

Wij treffen dan onder 1a²⁹⁾ en 1b schema's aan van *zuurstof-depolymerisatie*, welke bestaat in het doorknippen der ketenmoleculen, hetzij op de in fig. 1 aangegeven zwakste plaats 4, hetzij bij de dubbele binding. Beide processen zouden, indien zij in het midden van het molecuul plaats vonden, tot halveering van de viscositeit leiden en zullen vaste rubber vloeibaarder maken. Beide reacties bezitten een groote mate van

¹⁸⁾ O. de Vries, Estate Rubber, Batavia 1920, pag. 573 en 623.

¹⁹⁾ T. L. Garner, Trans. Inst. Rubber Ind. 4, 413 (1928/29).

²⁰⁾ D. Spence and J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 59, 1648 (1937).

²¹⁾ Zie voor een literatuuroverzicht: P. Dekker, Meded. Rijksrubberdienst, Delft, 2e Serie 1916, pg. 480.

²²⁾ G. Bernstein, Kolloid-Z. 11, 185 (1912); 12, 193, 273 (1913).

²³⁾ C. O. Weber, Ber. 33, 779 (1900).

²⁴⁾ A. R. Kemp and H. Peters, J. physik. Chem. 43, 1063 (1939).

²⁵⁾ R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden 1938, pg. 186.

²⁶⁾ K. Memmler, Handb. der Kautschukwiss., Berlin 1930, pag. 199—211.

²⁷⁾ G. T. Kohman, J. physik. Chem. 33, 226 (1928).

²⁸⁾ V. Henri, Caoutchouc & gutta percha 7, 4371 (1910).

waarschijnlijkheid, wat in de classificatie der tweede kolom tot uiting komt. Onder no. 2 vinden wij een voorbeeld van *ware depolymerisatie*, welke dus zonder zuurstof verloopt en welke neerkomt op een kapotbreken van het molecuul op zijn zwakste plaats 4 zonder meer.

De schema's 3a en 3b stellen *dehydrogenatiereacties* voor, welke onder samenkoppeling van twee moleculen plaats hebben. Het zal geheel afhangen van den sterischen vorm, dien het eindproduct aanneemt, of de viscositeit in het begin daalt (schema 3a; hier worden twee ketens feitelijk tot één dikkere samengevoegd^{29a)}) dan wel stijgt (schema 3b). Uiteindelijk zal η in beide gevallen toenemen, omdat toenemende brugvorming tenslotte tot onoplosbaarheid voert. Er is hier dus een minimum in de η -polymerisatiegraad curve te verwachten. De processen 3a en 3b zullen beide leiden tot een vaster worden van vaste rubber, omdat de ontstane brugbindingen tusschen de ketens de afglijding der moleculen zullen bemoeilijken.

In schema 4 zien wij, hoe ook aan zuurstof een brugvormende werking toegedacht kan worden op dezelfde wijze als dat voor zwavel wordt verondersteld. Indien deze reactie verloopt, zal het eindeffect vergelijkbaar zijn met dat bij vulcanisatie. Evenals bij schema 3a is ook hier misschien aanvankelijk een daling, daarna een stijging der viscositeit te verwachten.

Schema 5 geeft weer de *cyclisatie-reactie*, welke eveneens tot brugbinding tusschen de ketenmoleculen voert en daarom in zijn physische uitwerking te vergelijken is met schema no. 4.

²⁹⁾ Dat er bij de oxydatie H₂O kan ontstaan is o.a. aangetoond door F. Kirchhof, Kolloid-Z. 13, 49 (1913).

^{29a)} Aangezien 2 l overgaat in l, en de dikte d in formule (1) niet voorkomt, mag men hier η -verlaging verwachten.

Tabel II. Eenige mogelijkheden voor afbraak en opbouw van rubbermoleculen; verwachtingen aangaande de fysische gevolgen.

Schema	Orde van waarschijn- lijkheid	Veronderstelde reactie	Mechanisme	Fysische gevolgen	
				op vaste rubber	op rubber in oplossing ($\eta_{sp} = KMc$)
1a	1	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{R}_1 \quad \quad \quad \text{R}_2 \end{array} + 3 \text{O} \rightarrow \text{R}_1\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} + \text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \text{C}-\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O}$ zuurstof-depolymerisatie	doorknippen van het molecuul door O_2	wordt zachter	viscositeits- verlagend
1b	1	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} + 2 \text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ -\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \\ \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} + \text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array}$ zuurstof-depolymerisatie	id	id	viscositeits- verlagend
2	3	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{R}_1 \quad \quad \quad \text{R}_3 \end{array} \rightarrow \text{R}_1-\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{R}_3$ ware depolymerisatie	doorknippen van het molecuul zonder O_2	"	viscositeits- verlagend
3a	3	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} + \text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ dehydrogenatie	brugvorming tusschen 2 moleculen onder invloed van O_2	wordt harder	viscositeits- verlagend *) in het begin, daarna verhoogend
3b	3	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ dehydrogenatie	id	wordt harder	viscositeits- verhoogend
4	2	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} + 2 \text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array}$ brugvorming door zuurstof	brugvorming tusschen 2 moleculen door O_2	wordt veel harder	viscositeits- verlagend *) in het begin, daarna verhoogend
5	1	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ cyclisatie (polymerisatie)	brugvorming tusschen 2 moleculen zonder O_2	wordt veel harder	viscositeits- verlagend *) in het begin, daarna verhoogend

*) Indien de moleculen verkoppeld zouden worden als in schema 3b, zou de viscositeit voortdurend stijgen

Wij willen thans onderstaand enkele der meest markante verschijnselen, welke men bij vulcanisatie en oxydatie kent, beschrijven en aan de hand van tabel II en van eenige op te stellen werkhypothesen trachten daarvoor een plausibele verklaring te geven. Schrijver is er zich van bewust, dat deze werkhypothesen nog lang niet in alle details gefundeerd en afgerond zijn.

§ 5. Werkhypothesen.

a. De mogelijkheid wordt open gehouden, dat in de latexbolletjes in den boom de rubbermoleculen den vorm van vrijliggende *ketenmoleculen* gehad hebben, ofschoon dit naar meening van schrijver nog geenszins bewezen is. Het is o.i. even goed denkbaar, dat reeds in het latexbolletje moleculaire netten aanwezig waren.

b. Zoodra echter latex eenigen tijd den boom verlaten heeft (misschien echter reeds in den boom) wordt de *aanwezigheid van netten* verondersteld, welke bijv. volgens schema 5 uit tabel II ontstaan kunnen zijn ³⁰⁾. Lichtinwerking of verhitting zonder

³⁰⁾ Dat hier werkelijk de dubbele binding een overheersende rol speelt — een argument ten gunste van de cyclisatietheorie — moge blijken uit het feit, dat hydorrubber, polystyreen (Kautschuk 10, Nov. 1934) en polybuteen ¹³⁾ bij bestralen niet in onoplosbare producten overgaan.

aanwezigheid van O_2 bevordert deze cyclisatie. O_2 -inwerking kan onder invloed van zeer bepaalde oxydatiemiddelen tot brugvorming, volgens schema 4, misschien volgens 3 of 5, voeren.

c. Bij in de techniek voorkomende werkzaamheden als plasticereen en verhitten in tegenwoordigheid van zuurstof wordt het molecuul gemakkelijk *afgebroken*, bijv. volgens schema 1a uit tabel II. Is geen zuurstof aanwezig, dan werkt het plasticereen slechts in zeer geringe mate afbrekend (schema 2?).

Is bij lichtinwerking zuurstof aanwezig, dan overheerscht de molecuulafbraak door zuurstof over den sub b genoemden molecuulopbouw door netvorming. Zelfs is het waarschijnlijk zoo, dat licht en zuurstof gezamenlijk sterker afbrekend werken dan zuurstof alleen; mogelijk wordt de zuurstof in zijn afbrekende werking door het licht sterker geactiveerd dan de dubbele binding bij zijn cycliseerende werking.

d. Zwavel heeft, in tegenstelling tot zuurstof, steeds een molecuul-opbouwende werking. In § 7b zal echter de mogelijkheid geopperd worden, dat zwavel na overvulcanisatie afbrekend kan werken.

³¹⁾ Vgl. ook F. C. van Heurn, Meded. Rijksrubberdienst, 3e serie 1916 (pg. 448).

§ 6. *Het toetsen van deze werkhypothesen.* Thans zal getracht worden deze werkhypothesen aan feitenmateriaal uit de literatuur te toetsen.

ad a. *De aanwezigheid van ketens in latex.* Men vindt aangegeven ¹⁸⁾ ³¹⁾, dat plantagerubber niet volkomen oplosbaar is. Desondanks kunnen er van huis uit grootendeels losse ketens in de latexbolletjes aanwezig geweest zijn en moet misschien het onoplosbare deel op rekening geschreven worden van de eiwitten of andere verontreinigingen. Het is echter even goed mogelijk, dat er netten geweest zijn, die bij het waschproces op de plantage — dat ook een soort van plasticieren is — met behulp van O_2 nog niet volledig afgebroken zijn. Immers Spence en Ferry ³²⁾ vinden in latex, die direct na het tappen in dichtgesoldeerde blikken gesteriliseerd werd, tot bijna 20 % aan gel, welke blijkens hun onderzoek niet tengevolge van de sterilisatie ontstaan is. In handelslatex vinden zij ± 40 % aan gel. Wij tasten er dus in feite nog over in het duister, of er in de latex in den boom ketens aanwezig geweest zijn, en zolang het tegenwoordig niet bewezen is, willen wij dus deze mogelijkheid openhouden.

ad b. *De vorming van netten bij bewaren.* Het is een bekend verschijnsel ²⁶⁾, dat rubber bij bewaren steeds verder onoplosbaar wordt. In het bijzonder uit onderzoekingen van Kemp en medewerkers ³³⁾ is gebleken, dat er na indrogen van latexfilms in den regel slechts een zeer klein percentage van de rubber oplosbaar is in die organische oplosmiddelen, welke in het dagelijksch gebruik toch als zoodanig bekend staan (bijv. benzeen). Eerst wanneer de ingedroogde rubber meer of minder geplasticeerd wordt (zooals bijv. op de plantage bij het wasschen geschiedt) gaat een groot deel in oplossing. Ook kan men dit doel bereiken door op andere wijze zuurstof te laten inwerken, bijv. door verwarmen van dunne vellen aan de lucht of door beschijnen met zonlicht bij aanwezigheid van zuurstof. Fig. 5 geeft hiervan een beeld ³³⁾.

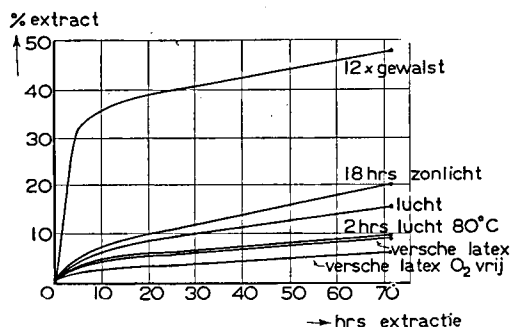


Fig. 5. Door diverse behandelingen bij aanwezigheid van O_2 kan het oplosbare deel van ruwe rubber toenemen.

Men kan nu, op grond van de beschouwing, gegeven naar aanleiding van betrekking (2), de vraag stellen of het onoplosbaar worden bij bewaren zijn oorzaak vindt in een nettenvorming dan wel in een lineair aangroeien der ketenmoleculen. Ons inziens bestaat daar weinig twijfel over; het verder lineair aangroeien van lange ketenmoleculen is bij kamertemperatuur nauwelijks mogelijk te achten, alleen reeds op grond van het feit, dat de botsingskans

³²⁾ D. Spence and J. D. Ferry, J. Soc. Chem. Ind. 58, 346 (1939).

³³⁾ A. R. Kemp and H. Peters, Sol and Gel in Hevea Latex and crude Rubber, J. physik. Chem. 43, 923 (1939).

tusschen twee uiteinden zeer gering zal zijn. Wij zullen dus uitgaan van de gedachte, dat het onoplosbaar worden van rubber op netvorming berust en hiermede is goed in overeenstemming, dat de kristallen van „gel-rubber” elastische, die van „sol-rubber” plastische eigenschappen bezitten, terwijl ze na vulcanisatie (netvorming) een gelijk elastisch gedrag vertoonen ³⁴⁾.

Het in natuurlijke rubber bijna steeds aanwezige onoplosbare deel heeft vooral in de oudere literatuur een overstelpende hoeveelheid onderzoekingen uitgelokt, waarbij dikwijls tegenstrijdige resultaten naar voren kwamen ²¹⁾. Soms vindt men, dat bij verhitten van rubber het onoplosbare deel toeneemt, in andere gevallen vindt men een afneming, soms ook vindt men eerst een toenemen, dan een afnemen. Waarschijnlijk zijn deze tegenstrijdigheden voor een groot deel te wijten aan het feit, dat er twee tegengestelde reacties tegelijkertijd plaats vinden. Eenerzijds de afbraak door zuurstof (schema 1), anderzijds de opbouw door cyclisatie (schema 5 van tabel II). Zeer duidelijk komt dit tot uiting in een onderzoek van Garner ¹⁹⁾, waar bestraling bij aanwezigheid van O_2 tot een viscositeitsverlaging leidt, bij afwezigheid van O_2 echter tot gelvorming (en dus een toeneming der viscositeit).

Wanneer men nu bedenkt, dat vele onderzoekers zich noch den in § 1 geschetsten invloed van kleine sporen zuurstof, noch den invloed van licht voldoende gerealiseerd hebben, dan zal het duidelijk zijn, dat het veelal moeilijk is om tot een doorzichtige interpretatie der waargenomen verschijnselen te komen.

Ook schijnt men door zuurstof onder invloed van bepaalde oxydatiemiddelen als benzoylperoxyde en nitrobenzeen een netvorming te mogen veronderstellen. Spence en Ferry ²⁰⁾ beschrijven zulk een „zuurstofvulcanisatie”, o.a. voor naphtachinon, p-benzochinon en kaliumferricyanide, indien geen te groote overmaat zuurstof aanwezig is ³⁵⁾, anders gaat de afbrekende werking der zuurstof (schema 1?) weer overheerschen, zooals duidelijk uit tabel III blijkt.

Tabel III.
Molecuulopbouw en -afbraak door zuurstof onder invloed van kaliumferricyanide.

$K_3Fe(CN)_6$	Behandeling	oplosbaar in 14 dagen	Zwellsings-index.
0 0/0	onbehandeld	75 0/0	120
0 „	5 h 100°, lucht afwezig	73 „	110
0.3 „	5 h 100°, lucht afwezig	22 „	26
0 „	5 h 100°, lucht aanwezig	92 „	oplosb.
0.3 „	5 h 100°, lucht aanwezig	89 „	oplosb.

In fig. 6 ³²⁾ is weergegeven, hoe de zwelling en de oplosbaarheid van een rubbervlies bij aanwezigheid van 1.2 % naphtachinon-1,4 door bestraling afnemen,

³⁴⁾ W. H. Smith and Ch. P. Saylor, Research Paper Bur. Stand, Washington no. 719 en 720.

³⁵⁾ De auteurs spreken zelfs van „in the absence of air”. Naar meening van spreker is echter bij de beschreven experimenten zeker vrije zuurstof aanwezig geweest.

de trekvastheid daarentegen zeer sterk toeneemt. De uiteindelijk bereikte waarde der trekvastheid van circa 140 kg/cm² is zeer redelijk ten opzichte van die

reeds na 10—15 min bestralen tot gelatineering en na 40 min was een hoeveelheid van 2.56 % aan chemisch gebonden zwavel aanwezig.

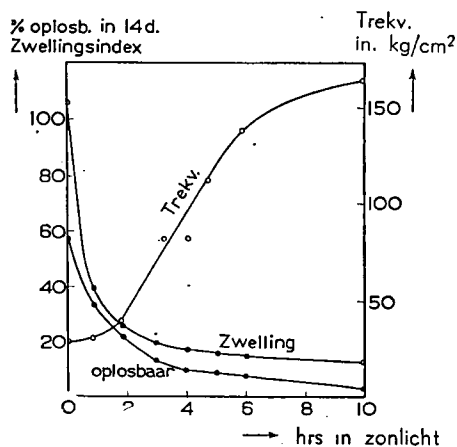


Fig. 6. Molecuulopbouw door zuurstof onder invloed van oxydatiemiddelen (naphtachinon).

van ge vulcaniseerde rubber, welke bij vellen ca. 300 kg/cm² kan bedragen ³⁶⁾.

ad c. *De afbraak van rubbermoleculen door zuurstof.* Om te laten zien, hoe de viscositeit in oplossing door verhitten, respectievelijk plasticeeren en bestralen bij aanwezigheid van zuurstof beïnvloed wordt, zij gewezen ²²⁾ op figuur 7. In alle drie de gevallen

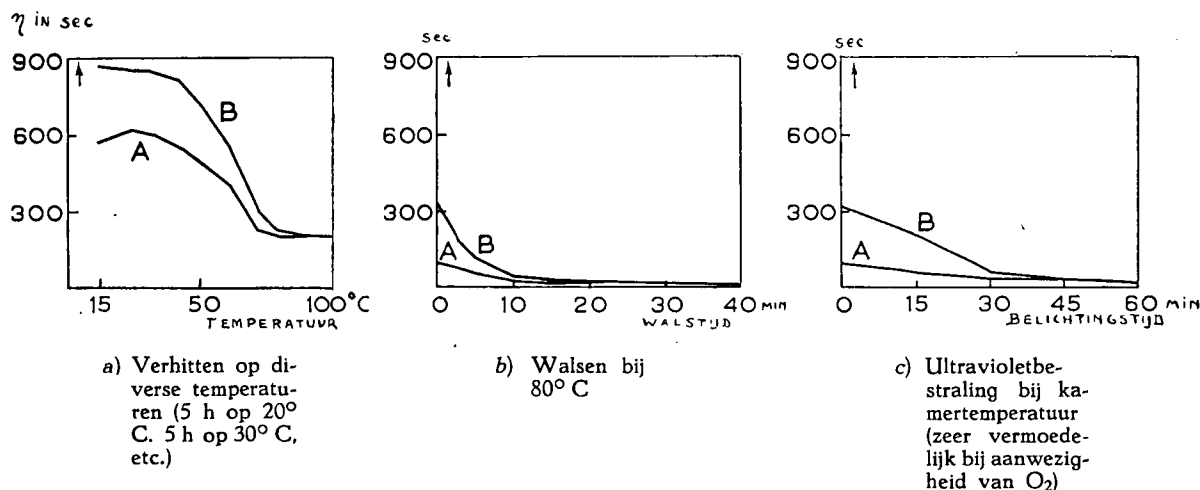


Fig. 7. Afname van de viscositeit in oplossing door verschillende behandelingen in tegenwoordigheid van zuurstof. De viscositeit wordt gemeten door den uitvloeitijd in sec op te geven van een 3 % xylolopplossing. A is een Hevea-plantagerubber, B een wilde rubber.

neemt men een daling waar tot eenzelfde eindwaarde toe, wat op de vorming van een gelijksoortig eindproduct duidt. In het bijzonder zij gewezen op figuur 7c, waaruit blijkt, dat bestraling bij aanwezigheid van zuurstof tot afbraak leidt ³⁷⁾ ¹⁹⁾ ²⁴⁾. De tegenstelling tusschen zuurstof en zwavel is bij deze experimenten wel zeer duidelijk aan den dag getreden; toevoeging van zwavel aan de oplossing leidde n.l.

³⁶⁾ Wel vindt J. W. van Dalfsen (Arch. Rubbercult. 22, 129 (1938) bij ongevulc. rubbervellen, bereid door indampen van latex ook een trekvastheid tot 300 kg/cm² toe, maar dit resultaat moet volgens zijn onderzoek aan de niet-rubberbestanddelen (vermoedelijk de eiwitten) toegeschreven worden, en is sterk van den vochtinvloed der omgeving afhankelijk. Bij de proeven van Spence en Ferry, die steeds onder dezelfde standaardcondities uitgevoerd werden, is niet aan te nemen, dat de stijging van σ_{max} in fig. 6 aan een afnemend vochtgehalte geweten mag worden.

treft, dat het plasticeeren feitelijk op een mechanisch kapotbreken der rubbermoleculen terug te voeren is. Deze opvatting is vermoedelijk slechts gedeeltelijk juist. De experimenten uit figuur 8 van Busse en Cunningham ³⁸⁾ leeren ons, dat plasticeeren in lucht bij resp. 75° C en 165° C de plasticiteit 4 × zoo snel doet toenemen als bij 120° C. Het is aannemelijk, dat bij een lagere temperatuur (75° C) de moleculen sterker mechanisch beïnvloed worden, omdat de rubber dan stugger is. Blijkbaar voert hier een ge-

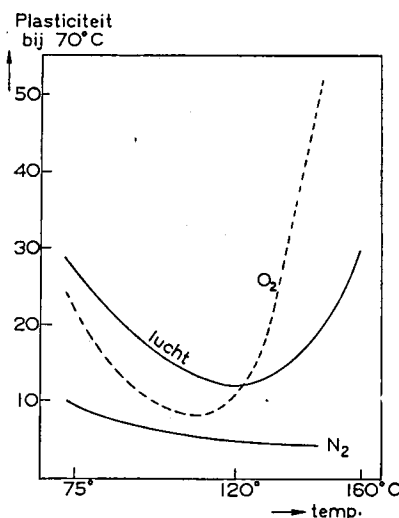


Fig. 8. Beïnvloeding van het plasticeeren door de temperatuur en door verschillende gassen. (Plasticiteit, gemeten in den Goodrich-plastometer).

Het is interessant om de vergelijking tusschen verhitten en plasticeeren nog even door te trekken, omdat men in de rubberindustrie dikwijls de meening aan-

³⁷⁾ Hoe gevoelig deze reactie is, moge blijken uit waarnemingen van F. C. van Heurn (Meded. Rijksrubberdienst, 2e Serie 1916, pag. 357), die aantoonde, dat η reeds terugloopt gedurende het vloeien door den viscosimeter, indien deze in een verlichte ruimte gebruikt wordt.

³⁸⁾ W. F. Busse and E. N. Cunningham, Proc. London Rubber. Techn. Conf. 1938, pag. 288.

combineerde actie ^{38a)} van mechanische behandeling en oxydatie tot de versnelde afbraak, want, zooals uit fig. 8 blijkt, wordt deze versnelling in een N_2 -atmosfeer niet waargenomen. Bij hoge temperatuur ($165^\circ C$) ligt het voor de hand de versnelling uitsluitend aan de vergrootte reactiesnelheid van de zuurstof toe te schrijven.

Verder zij nog verwezen naar figuur 9, ontleend aan Fry & Porritt ³⁹⁾, waaruit blijkt, dat walsen bij circa $150^\circ C$ practisch hetzelfde effect heeft op de

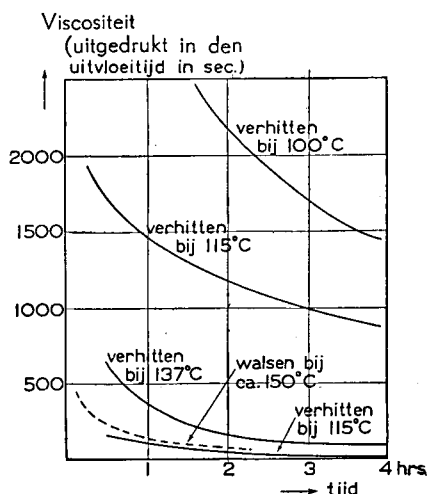


Fig. 9. Invloed van verschillende afbraakmethoden op de viscositeit van rubber in oplossing.

viscositeit in oplossing als verhitten bij een dergelijke temperatuur aan de lucht. Deze overwegingen hebben dan ook geleid tot het maken van zgn. softened rubber op de plantage door de rubber in dunne vellen aan een oxydatieproces te onderwerpen; hiermee wordt bij de verdere verwerking in de fabriek walsenergie gespaard.

Hoezeer zuurstof de trekvastheid van rubber doet achteruitgaan, moge blijken ²⁷⁾ uit figuur 10; 0.5 % O_2 (0.02 mol O_2 per $C_{10}H_{16}$ eenheid) is voldoende ⁴⁰⁾ om haar tot de helft terug te brengen.

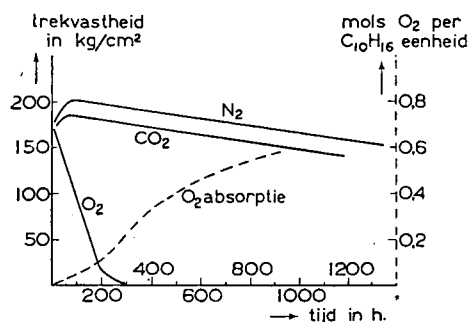


Fig. 10. Verband tusschen de zuurstofopneming en de trekvastheid.

Bij verhitting in inerte gassen loopt de trekvastheid slechts weinig achteruit.

^{38a)} Naar opvatting van schr. is het zeer wel mogelijk, dat de oxydatie sterisch gehinderd wordt, doordat het rubbermolecuul sterk ineengekruld is [vgl. E. Mark Jr., J. Am. Chem. Soc. 56, 2757 (1934)]. Een mechanische bewerking als walsen zou dan kunnen leiden tot een openbuigen van een molecuul, zoodat binding 4 voor de zuurstof toegankelijk wordt.

³⁹⁾ J. D. Fry & B. D. Porritt, Trans. Inst. Rubber Ind. 3, 203 (1927/28).

⁴⁰⁾ J. H. Ingmanson and A. R. Kemp, Ind. Eng. Chem. 30, 1168 (1938).

Dat inderdaad de dubbele binding — hetzij direct, hetzij indirect op grond van den regel van Schmidt — bij deze ketenafbraak een groote rol speelt, wordt gedemonstreerd door vergelijking met polybuteen. Hierop blijkt zelfs ozon bijna geen invloed te hebben ¹³⁾ en indien men figuur 1 met figuur 11 vergelijkt, wordt het duidelijk, dat de afwezigheid der dubbele binding daarvoor verantwoordelijk te stellen is.

Samenvattend komt men tot de conclusie, dat de zuurstof zoowel opbouwend als afbrekend kan werken en de studie van Spence en Ferry leert ons, dat beide reacties *gelijktijdig* schijnen te verlopen. Ze hebben nl. aangetoond, dat in oplossing bij een hoog rubbergehalte de opbouwreactie overheerscht, bij een laag rubbergehalte daarentegen de afbraakreactie. Dit is geheel overeenkomstig de verwachtingen, immers bij een verlaging van het rubbergehalte verminderen de botsingskansen volgens de schema's 3, 4 en 5, terwijl die volgens schema 1 gelijk blijven, omdat de hoeveelheid opgeloste zuurstof niet verandert. Men mag aannemen, dat de opbouwreactie er een is met lage activeeringsenergie (licht van $2500 \text{ \AA}$), de afbraakreactie daarentegen met hoge activeeringsenergie.

Ten slotte nog een woord over het *pekkig worden* (c.q. het *hard worden*) van rubber bij oxydatie. Het pekkig worden zal wel berusten op een molecuulafbraak, gepaard gaande met de vorming van dipolen (schema I). Wij zullen hierop thans niet verder ingaan. Voor onge vulcaniseerde rubber worden deels andere verschijnselen waargenomen dan voor ge vulcaniseerde. Voor het laatste materiaal vond K o h m a n ²⁷⁾, dat:

bij 0.02—0.05 mol O_2 per $C_{10}H_{16}$ groep (= 0.5—1.25 gew.% O_2) werd de rubber pekkig
 bij 0.5 mol O_2 per $C_{10}H_{16}$ groep (= 12 gew.% O_2) verdween de pekkigheid
 bij 1.0 mol O_2 per $C_{10}H_{16}$ groep (= 24 gew.% O_2) werd de rubber bros.

Dienovereenkomstig kan men voor ge vulcaniseerde rubber soms eerst een zachter, daarna weer een harder worden waarnemen bij oxydatie, zooals uit onderstaande gegevens blijkt ⁴¹⁾:

Shore durometer hardheid na	6 h/100° C	35 eenheden
"	3 d/100° C	27 "
"	2 w/100° C	15 "
"	4 w/100° C	25 "

Deze waarnemingen wijzen op een aanvankelijke afbraak (schema 1?) gevolgd door een verharsing (schema 4?); een juiste interpretatie is echter nog niet mogelijk.

ad d. *De molecuulopbouwende werking van zwavel.* Dat zwavel bij vulcanisatie aanleiding geeft tot een of meer der in figuur 3 aangeduide mogelijkheden tot netvorming is wel nauwelijks meer aan twijfel onderhevig. Een bevestiging ervan kan men zien in het feit, dat polybuteen, dat blijkens figuur 11 geen dubbele bindingen bevat, niet ge vulcaniseerd kan worden ¹³⁾. Wel wordt daarentegen door de bij de vulcanisatie

⁴¹⁾ A. J. Wildschut, ongepubliceerde waarnemingen.

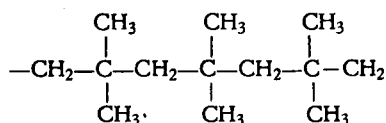


Fig. 11. Polybuteen.

toegepaste verhitting een geringe molecuulafbraak teweeggebracht, wat zich in een trekvastheidsverlaging uit.

Wij zullen nu aan de hand van figuur 12²⁵⁾ nagaan hoe de trekvastheid bij toenemende zwavelbinding verandert.

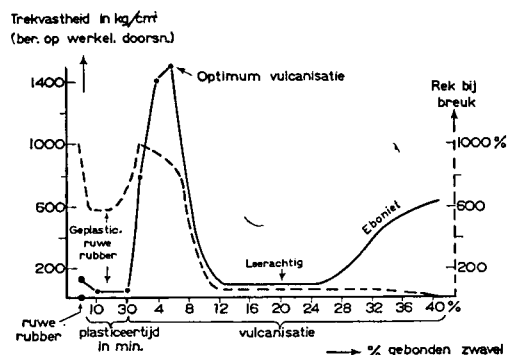


Fig. 12. Verandering van de trekvastheid van ge vulcaniseerde rubber bij het doorlopen van het fabricageproces.

De aandacht zij erop gevestigd, dat de waarden berekend zijn op het werkelijke oppervlak gedurende de trekproef⁴²⁾.

Volgens de beschouwingen van § 3 zou men bij een steeds intensiever wordende netvorming een voortdurende stijging van de trekvastheid mogen verwachten⁴³⁾, wat echter geenszins het geval blijkt te zijn. Wij zien in fig. 12 hoe de trekvastheid van ruwe rubber door het plasticereen daalt, doch weer gaat stijgen, zodra de zwavelbinding begint. Dit alles is zeer begrijpelijk, doch nu rijst de vraag waarom na overschrijding van circa 6 % gebonden S de trekvastheid gaat afvallen om daarna bij de zgn. ebonietvorming weer te stijgen. Op deze zeer belangrijke kwestie zal in § 7b teruggekomen worden.

§ 7. Eenige verdere beschouwingen, waartoe het oxydatievraagstuk aanleiding geeft.

a. De berekening van het moleculairgewicht uit viscositeitsmetingen. Aanvaardt men de conclusies over een gelijktijdige opbouw en afbraak van rubber bij bewaren en bij oxydatie, zoals die in § 6 sub b en c getrokken werden, dan moet men dus solrubber niet beschouwen als een dispersie, waarin alleen individuele ketenmoleculen, doch als een, waarin ook, misschien grootendeels, netfragmenten — dat zijn dus driedimensionale lichamen — aanwezig zijn. Op grond hiervan zullen wij de structuur van ruwe rubber voorstellen als in figuur 13.

⁴²⁾ De werkelijke belasting wordt berekend uit de formule: $\sigma_{\text{werkel.}} = \sigma_{\text{nom.}} (1 + \Delta l)$. Ze vormt een juistere maat voor een goede fysische vergelijking dan de waarden, berekend op het oorspronkelijke oppervlak van het proefstuk.

⁴³⁾ Zoals dat bijv. ook het geval is bij de harding van „bakelite” harsen, waarbij ook een steeds intensiever wordende „Vernetzung” plaats heeft. Vgl. R. Houwink, *Elastizität. Plastizität und Struktur der Materie*, Dresden, 1938, pg. 160.

Kemp en Peters²⁴⁾ hebben het moleculairgewicht van de verschillende sol-fracties bepaald volgens de Staudinger methode. Het bleek, dat er een continue overgang bestaat van sol naar gel; de fractie met een mol.gew. van 210.000 werd als bijna onoplosbaar (d.i. dus het begin van gel) betiteld.

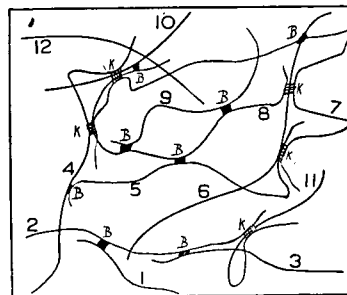


Fig. 13. Onderstelde structuur van ongevulcaniseerde rubber. De ketenmoleculen worden gedacht op de plaatsen $\overline{B}$ door een brugbinding met elkaar verkoppeld te zijn. Aangenomen wordt, dat bijv. de ketens 1, 2 en 3 onderling samenhangen, doch niet aan het netwerk der moleculen 4—10 vastzitten. Zodoende krijgt men kleine aggregaten (sol rubber) naast grotere (gel rubber). Het is mogelijk, dat ook nog losse ketens (11 en 12) aanwezig zijn. Naast de (chemische) brugbindingen wordt ook nog kristallietvorming $\overline{K}$ aangenomen, als in Fig. 2. Het verband K is echter zwak (eenige kcal. per mol) en wordt door zacht verwarmen en vele oplosmiddelen verbroken.

Neemt men verder in aanmerking, dat het gel bij dit onderzoek 2000 % gezwollen was en maakt men de plausibele veronderstelling, dat de netfragmenten van de sol-rubber ook dezen zwellingsgraad bezitten, dan blijkt bij berekening, dat zulk een deeltje met een mol.gewicht van 210.000 — indien men dit gemakshalve kubusvormig veronderstelt — een ribbe heeft van 200 Å. Meyer⁴⁴⁾ vindt, dat sol-rubber nog net door een filter met poriën van 1000 Å loopt, wat dus op eenzelfde grootteorde voor het soldeeltje wijst als zoojuist berekend werd. In deze overeenkomst mag men een steun voor de driedimensionale structuurvoorstelling der netfragmenten zien. Ook uit metingen met de ultracentrifuge⁴⁵⁾ schijnt men te moeten besluiten, dat de rubbermoleculen in oplossing geen gestrekte ketens vormen. Daar wordt de veronderstelling gemaakt, dat de ketens opgerold of vertakt zijn. In hydrodynamisch opzicht zal dit op hetzelfde neerkomen als onze onderstelling van netfragmenten.

Gaan wij er dus vanuit, dat in sol-rubber zoo goed als steeds grootendeels driedimensionale, los gebouwde deeltjes (netfragmenten) aanwezig zijn, dan komt direct de zeer belangrijke vraag naar voren, in hoeverre de Staudinger-viscositeitsformule (1), die immers gebaseerd is op de aanneming van lange ketenmoleculen, zijn waarde blijft behouden⁴⁶⁾.

Kuhn⁴⁷⁾ heeft uitgaande van de onderstelling, dat

⁴⁴⁾ K. H. Meyer et J. Jeannerat, *Helv. Chim. Acta* 22, 19 (1938).

⁴⁵⁾ The Svedberg and K. O. Pedersen, *The Ultracentrifuge*, Oxford 1940, pg. 424.

⁴⁶⁾ Staudinger heeft zelf de aanwezigheid van netfragmenten in sol-rubber, die ontstaan is door gel-rubber te plasticeren wel verondersteld (*Kautschuk* 10, Nov. 1934). Het is echter zeer de vraag, of hij zich gerealiseerd heeft, dat men met de mogelijkheid moet rekenen, dat in sol-rubber steeds netfragmenten in plaats van staafjes of ketens aanwezig zijn.

⁴⁷⁾ W. Kuhn, *Angew. Chem.* 49, 858 (1936).

de rubbermoleculen in oplossing de gestalte van een losse, gemakkelijk deformeerbare kluwen zouden hebben, op grond van hydrodynamische beschouwingen berekend, dat voor zulk een kluwen de volgende betrekking geldt:

$$\eta_{sp} = Kc M^{0.8 \pm 0.9} \quad (4)$$

Schrijver⁴⁸⁾ meent uit metingen van Staudinger tot een soortgelijke formule, doch met een waarde voor den exponent van 0.6, te mogen besluiten, althans bij polaire polyesters. Voor deze is de door Staudinger en Warth⁴⁹⁾ maximaal gevonden verhouding tusschen osmotisch (= werkelijk) en viscosimetrisch gevonden moleculair gewicht in tabel IV aangegeven.

Tabel IV.

Maximaal gevonden verhouding tusschen de osmotisch en viscosimetrisch bepaalde mol. gewichten voor eenige polyesters.

Ester	gemiddeld mol. gew.		verh. $\frac{m. g. osm.}{m. g. visc.}$
	osmot.	viscosim.	
Polyvinylacetaat in aceton	330.000	40.000	8
Polyvinylalcohol in water	78.000	21.000	3.7
Polyacrylzure-methylester in aceton	321.000	30.000	6.5
Polymethacrylzure-methylester in aceton	250.000	60.000	4.2

Men mag hieruit concludeeren, dat voor deze polyesters de viscosimetrische methode een 3 tot 8 maal te laag resultaat oplevert. Voor rubber zal de situatie echter vermoedelijk minder ongunstig zijn. Veronderstelt men nl. losse, gemakkelijk deformeerbare⁵⁰⁾ netfragmenten, dan zullen daarvoor in hydrodynamisch opzicht dezelfde beschouwingen gelden als voor de kluwens van Kuhn. Het rubbermolecuul is echter niet polair en dientengevolge mag men verwachten, dat de netfragmenten minder dicht gepakt zullen zijn dan de polaire polyester-moleculen; de exponent uit (4) zal dus hoger zijn dan 0.6. Ze zal zelfs de waarde 1 kunnen overschrijden, want Kuhn geeft als extreme mogelijkheid een waarde van 2 aan.

b. *De trekvastheidsverlaging bij overvulcanisatie.* Wij zagen in § 6d, dat bij overschrijding van $\pm 6\%$ gebonden zwavel (overvulcanisatie) de trekvastheid plotseling sterk daalt. De verwarming alléén kan daarvan de oorzaak niet zijn, want bij een laag zwavelgehalte gaat⁵¹⁾ — indien een geschikte versneller gebruikt wordt — de trekvastheid zelfs bij een vulcanisatietijd van 8 uur praktisch niet achteruit.

De gedachte, dat gedurende de vulcanisatie oxydatieverschijnselen een belangrijke rol spelen, wordt ge-

wekt door figuur 14, ontleend aan Dufraisse⁵²⁾, waaruit blijkt, dat de oxydeerbaarheid bij toenemende vulcanisatiegraad stijgt, en juist in het blijkens figuur 12 zoo interessante gebied tusschen 5 en 10 % gebonden S zeer aanzienlijk is. Helaas gaat het onderzoek van Dufraisse niet verder dan tot mengsels met 10 % gebonden S; hier is aanvulling dus dringend noodig⁵³⁾.

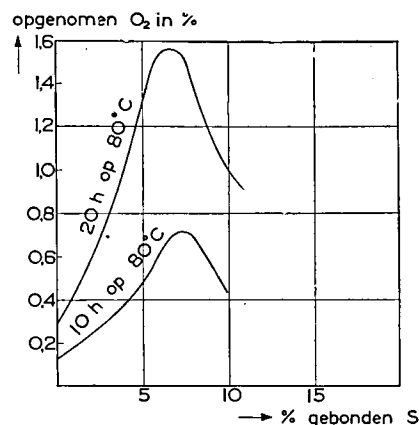


Fig. 14. Verband tusschen oxydeerbaarheid en gehalte aan gebonden zwavel. De oxydeerbaarheid is uitgedrukt in het % O₂, dat bij verwarmen gedurende 1 h bij 80° C volgens de methode van Dufraisse wordt opgenomen.

De vraag rijst nu, of bij $\pm 6\%$ gebonden zwavel de oxydatie gedurende het vulcaniseeren in de pers voldoende intensief is, om de gevormde netten weer tot fragmenten te doen uiteenvallen. Om dit mogelijk te maken moet op zijn minst aan twee voorwaarden voldaan worden, nl.:

α. *De oxydatiesnelheid moet voldoende groot zijn* om het afbraakproces in ca. 1 à 2 uur bij 140° C (vulcanisatieomstandigheden) te bewerkstelligen.

β. *Er moet voldoende zuurstof aanwezig zijn* om de trekvastheid van circa 1500 kg/cm² tot 50 kg/cm² te reduceeren.

Wij zullen deze voorwaarden nader onderzoeken. Allereerst zij daartoe opgemerkt, dat blijkens het onderzoek van Kemp en medewerkers⁵⁴⁾ een opnemen van circa 1.5 % O₂ noodig is om de trekvastheid tot circa 50 kg/cm² terug te brengen⁵⁵⁾ 56).

ad α. Uit het genoemde onderzoek van Kemp en medewerkers^{54b)} laat zich nu verder door extrapolatie afleiden, dat bij een mengsel met ten hoogste 3 % gebonden zwavel zulk een hoeveelheid van 1.5 % O₂ bij 140° C binnen circa 2 uur wel door de rubber

⁵²⁾ Ch. Dufraisse et A. Etienne, Comm. Congrès Int. Caoutch., Paris, 1937, pg. 101.

⁵³⁾ Hetzelfde geldt voor een tweede onderzoek (Ch. Dufraisse et J. le Bras, Rubber. Chem. Tech. 12, 805 (1939)) over de oxydeerbaarheid bij gebruik van andere vulcanisatoren dan zwavel (dinitrobenzeen, etc.). Wel publiceerden J. M. Wright en B. L. Davies, Trans. Inst. Rubber Ind. 13, 251 (1937/38) onderzoekingen, waarbij met S-vrije vulcanisatoren het ebonietstadium bereikt wordt, maar helaas zijn daar de mechanische eigenschappen der verkregen producten niet voldoende onderzocht om als basis voor een beschouwing te dienen.

^{54a)} A. R. Kemp et al. Ind. Eng. Chem. 31, 1472 (1939). Gegevens uit Fig. 2 gecombineerd met die uit tabel II.

^{54b)} A. R. Kemp l.c. Gegevens ontleend aan Fig. 1.

⁵⁵⁾ Het onder ²⁷⁾ geciteerde onderzoek van Kohman leert ons ongeveer hetzelfde.

⁵⁶⁾ Bij deze berekening is eveneens σ_{max} berekend op de werkelijke doorsnede, in beschouwing genomen (zie ⁴²⁾).

⁴⁸⁾ R. Houwink, J. prakt. Chem. (ter perse).

⁴⁹⁾ H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. 155, 261 (1940).

⁵⁰⁾ Indien de netten niet gemakkelijk deformeerbaar waren, en niet veel vloeistof insloten, zou er in het geheel geen viscositeits-toeneming zijn bij den groei van driedimensionale lichamen. Vgl. R. Houwink, Physik. Eigensch. und Feinbau von Natur- und Kunstharnen, Leipzig 1934, Kap. 12.

⁵¹⁾ B. S. Garvey and D. B. Forman, Ind. Eng. Chem. 30, 1036 (1938).

opgenomen zal zijn. Neemt men nu ten overvloede nog in aanmerking, dat de oxydatiesnelheid buitengewoon snel toeneemt met den vulcanisatiegraad⁵⁷⁾ (vgl. ook fig. 14), dan is het wel zeker, dat bij de vulcanisatieomstandigheden in de pers de oxydatiesnelheid ruim voldoende groot is om de trekvastheid tot 50 kg/cm² te reduceeren.

ad β . Aangaande de vraag, of er voldoende zuurstof in een geschikten vorm aanwezig is, kunnen wij niet met zulk een zekerheid een uitspraak doen. Williams en Neal⁵⁸⁾ vinden, dat er bij 20° C slechts 0.02 % O₂ in rubber oplost en uit gegevens van Venable en Fuwa⁵⁹⁾ kan men door extrapolatie afleiden, dat de oplosbaarheid bij 140° C nog slechts 0.004 % zal bedragen. Nemen wij echter het gunstigste geval aan, nl. dat de O₂ geen gelegenheid krijgt om gedurende de vulcanisatie weg te diffundeeren, dan is 0.02 % O₂ nog onvoldoende en de vraag rijst, of er misschien ook zuurstof in anderen vorm aanwezig is dan de hier bedoelde, fysisch opgeloste. Midgley en medewerkers⁶⁰⁾ vinden, dat in natuurlijke rubber circa 0.03 % O₂ als OH aanwezig is. Dit meetellend komt men echter lang nog niet op de noodig geachte 1.5 %.

Nu is er een onderzoek van Cramer en medewerkers⁶¹⁾ te vermelden, die in ruwe rubber circa 1.3 % O₂ vinden, waarvan echter ca. 1.2 % aanwezig is in de niet zuivere rubberkoolwaterstoffen (harsen, etc.). De vraag is het, in hoeverre deze laatste 1.2 % nog actief is voor verdere oxydatiedoeleinden. Bij het plasticereen gedurende 60 min neemt volgens Cramer het O₂ gehalte met 0.17 % toe, en bij de vulcanisatie blijft het practisch constant. De hulpstoffen als ZnO, S, etc. bevatten samen slechts in de orde van 0.1 % O₂, berekend op rubber. Dit brengt ons opnieuw tot de conclusie dat, indien de in de verontreinigingen aanwezige O₂ (in dit geval 1.2 %) niet aan de oxydatie kan meewerken, er geen voldoende O₂ aanwezig is om de daling in trekvastheid bij overvulcanisatie te verklaren.

In deze richting wijst ook een onderzoek van van Rossem en Dekker⁶²⁾, die in ver doorge vulcaniseerde rubber (6.7 % gebonden S) slechts 0.5 % oxydatieproduct aantreffen, welke circa 0.02 % O₂, berekend op rubber, bevat. Dit getal komt goed overeen met de hierboven gevonden hoeveelheid O₂ die fysisch in rubber oplost.

Wij komen dus tot de conclusie, dat er vermoedelijk niet voldoende O₂ bij de vulcanisatie aanwezig is om den achteruitgang in trekvastheid door oxydatie te verklaren, tenzij men zou willen aannemen, dat a) in zwavelrijke rubbermengsels de oxydatieproducten, die volgens schema 1a of 1b uit tabel II ontstaan zijn,

⁵⁷⁾ Bij een stijging in het gehalte aan gebonden zwavel van 0.71 % werd de oxydatiesnelheid 7 × vergroot, zie fig. 8 van het geciteerde onderzoek van Kemp c.s.

⁵⁸⁾ I. Williams and A. M. Neal, Ind. Eng. Chem. 22, 874 (1930).

⁵⁹⁾ Ch. S. Venable and T. Fuwa, Ind. Eng. Chem. 14, 139 (1922).

⁶⁰⁾ Th. Midgley, A. J. Henne, A. F. Shepard and M. W. Renoll, Rubber Chem. Tech. 9, 74 (1936).

⁶¹⁾ H. I. Cramer, I. J. Slothun and L. E. Oneacre, Proc. London Rubber Techn. Conf. 1938, pg. 572.

⁶²⁾ A. van Rossem en P. Dekker, Kautschuk 5, 13 (1929); Proc. London Rubber Techn. Conf. 1938, pg. 587.

weer O₂ gaan afsplitsen en opnieuw molecuulafbrekend kunnen werken of b) de O₂, die in de niet-rubberbestanddeelen aanwezig is, oxydeerend kan werken. Voor geen dezer beide veronderstellingen zijn thans goede argumenten aan te voeren⁶³⁾ en zoo komt men tot de vraag, of misschien de zwavel zelf bij aanwezigheid in groote overmaat molecuulafbrekend kan gaan werken. We hebben hierboven gezien, dat zuurstof al naar gelang van de omstandigheden een opbouwende of afbrekende rol kan spelen. Waaron zou dit met het zoo verwante element zwavel niet het geval kunnen zijn?

Wij willen op deze mogelijkheid hier niet nader ingaan, omdat er over deze zijde van het vraagstuk nog minder quantitative gegevens ten dienste staan dan over de oxydatie zelf. Zou deze mogelijkheid inderdaad aanwezig blijken, dan zal werkhypothese d van § 5 aangevuld moeten worden.

In een volgend artikel hopen wij het mechanisme van de oxydatiereacties bij rubber aan een beschouwing te onderwerpen.

Samenvatting.

Na een bespreking van de structuur van ruwe en van ge vulcaniseerde rubber wordt aangegeven, welke reacties er vermoedelijk tusschen het rubbermolecuul, O₂ en S — zoowel bij af- als bij aanwezigheid van licht — plaats hebben. Al naar gelang van de omstandigheden kan men molecuulafbraak dan wel netvorming (dehydrogenatie, vorming van zuurstof- en zwavelbruggen, cyclisatie) verwachten, zie tabel 2.

Aangegeven wordt welke veranderingen daarmee in de oplosbaarheid, de viscositeit in oplossing, de trekvastheid, de hardheid en de pekkigheid gepaard zullen gaan.

In het bijzonder wordt gewezen op den zeer grooten invloed, die analytisch niet aantoonbare sporen zuurstof kunnen hebben als gevolg van de hoog gepolymeriseerde structuur der rubber.

Werkhypothesen worden opgesteld teneinde den invloed der genoemde uitwendige factoren te verklaren en deze hypothesen worden aan een uitgebreid waarnemingsmateriaal getoetst. Een der belangrijkste conclusies is, dat men vermoedelijk in onge vulcaniseerde rubber in plaats van of naast ketenmoleculen netvormige (vnl. gecycliseerde) aggregaten moet aannemen, (fig. 13). De consequenties daaruit ten opzichte van de waarde, die men aan de bepaling van het moleculairgewicht op grond van viscositeitsmetingen moet toekennen, worden besproken en gewezen wordt op de viscositeitsformule (4) van Kuhn, die — vermoedelijk onder wijziging van de waarde van den exponent — in plaats van de Staudinger formule (1) toepassing zal moeten vinden.

Getracht wordt een verklaring te geven van de daling der trekvastheid tot circa 50 kg/cm² (zie fig. 12), die deze na het overschrijden der zgn. optimale vulcanisatie ondergaat. Getracht wordt hier-

⁶³⁾ Zoo concludeeren Midgley en medewerkers⁶⁰⁾, dat de O₂ bij het aanleggen wel aanvankelijk peroxyden vormt, doch dat deze zich omleggen onder vorming van een OH-groep. De daarin vastgelegde zuurstof is vermoedelijk niet weer opnieuw tot molecuulafbraak in staat.

voor de oxydatie, die gedurende de vulcanisatie plaats heeft, verantwoordelijk te stellen. Door berekening wordt aangetoond, dat de voorwaarden daarvoor echter hoogstwaarschijnlijk niet vervuld zijn. De oxydatiesnelheid is voldoende groot, om gedurende normale vulcanisatie-omstandigheden de trekvastheid tot 50 kg/cm² te verlagen; de hoeveelheid der benodigde O₂ van circa 1,5 % is echter vermoedelijk niet in een daartoe geschikt vorm in de rubber aanwezig. Een afdoende verklaring van deze trekvastheidsdaling kan nog niet gegeven worden.

Delft, October 1940.

614.83 : 546.461.37

LABORATORIUM-MEDEDEELING.

Een magnesiumperchloraat explosie.

Bij het regenereren van gebruikt en vochtig „Dehydrite” (magnesiumperchloraat) is één dezer dagen in ons laboratorium een zeer hevige explosie opgetreden. Aangezien dit droogmiddel, vooral in den laatsten tijd, meer en meer gebruikt wordt, leek het ons wenschelijk aan de omstandigheden, waaronder deze explosie is opgetreden, eenige meerdere bekendheid te geven.

Magnesiumperchloraat, Mg(ClO₄)₂, heeft volgens de literatuur naast zijn bijzonder goed drogende eigenschappen het voordeel, dat het regenererbaar is door langzame verhitting gedurende ca. 10 uur tot 250° C onder een druk van 0,1 mm kwik. Het is echter bij de aanwezigheid van zuur en oxydeerbare stof zeer explosief.

De door ons behandelde dehydrite was gebruikt voor het drogen van een gasmengsel, bestaande uit onverzadigde koolwaterstoffen. Het was daardoor waarschijnlijk verontreinigd met sporen organische stof. Tegen de aanwezigheid van zuren was angstvallig gewaakt.

Het product werd ter regeneratie in hoogvacuum in ca. $\frac{3}{4}$ uur op 220° C gebracht en op deze temperatuur gehouden. Zonder dat een enkel verschijnsel op eenige onregelmatigheid wees, trad genoemde heftige explosie onder vuurverschijnselen op, drie kwartier nadat de temperatuur van 220° C was bereikt.

Vermoedelijk zijn er uit de aanwezige sporen organische stof, verbindingen gevormd, die de explosie hebben ingeleid. Wij achten het daarom niet waarschijnlijk, dat de door ons gekozen kortere opwarmtijd op het al dan niet optreden der explosie van eenigen invloed is geweest.

Moge onze ervaring andere onderzoekers, die van magnesiumperchloraat gebruik maken, tot voorzichtigheid manen.

P. M. HEERTJES.

J. P. W. HOUTMAN.

Delft, Lab. voor Chem. Techn. der T. H.

PERSONALIA, ENZ.

Ir. L. Bienfait. † In den ouderdom van 79 jaar is op 5 Februari te Amsterdam overleden Ir. Louis Bienfait, officier in de orde van Oranje Nassau.

Het Alg. Handelsblad vermeldt het volgende over den overledene.

Ir. Bienfait is de stichter geweest van het bekende Proefstation voor bouwmaterialen en chemisch onderzoek Koning en Bienfait te Amsterdam, welk proefstation verleden jaar eind Juni vijftig jaar bestond. De heer Bienfait was dan ook op het gebied van het materialenonderzoek, waarmede hij reeds in den loop der tachtiger jaren een aanvang maakte, in Europa een der pioniers. Hij studeerde aan de Polytechnische school te Delft en werkte als werktuigkundig ingenieur in Duitschland en in Engeland, teneinde praktische ervaring op te doen. In Amsterdam is hij o.a. lid geweest van de Gezondheidscommissie, waarin zijn technische en sociale adviezen op hoogen prijs werden gesteld. In het werk van vele commissies heeft Ir. Bienfait voorts een belangrijk aandeel gehad, op talrijke internationale congressen voor materialenonderzoek vertegenwoordigde hij met eere ons land, onze technische wetenschappen; te Brussel, Kopenhagen en New York trad hij tevens op als afgevaardigde van het Instituut van Ingenieurs en van de Mij. van Bouwkunst. Voor den sluisbouw te IJmuiden, inzake de toepassing van beton en het gebruik van ijzer voor de spoorwegen en elders, gaf Ir. Bienfait belangrijke adviezen, tal van rapporten en tijdschrift-artikelen zijn in den loop der jaren van zijn land verschenen. Zijn hoofdwerk is en blijft evenwel het proefstation te Amsterdam, dat een blijvende plaats en een grooten naam in de wereld der techniek heeft weten te verwerven.

* * *

Drs. E. W. Hellendoorn (den Haag) is benoemd tot scheikundige bij de Nederlandsche Fotografische Industrie N.V. te Soest.

* * *

Drs. W. van der Maal (Baarn) is benoemd tot scheikundige bij de Lever Brothers & Unilever N.V.

* * *

Drs. J. L. Ouweltjes (Oost-Knollendam) is benoemd tot assistent aan het Propaedeutisch Anorganisch Chemisch Laboratorium der Gemeentelijke Universiteit van Amsterdam.

* * *

Dipl. Ing. G. van Raamsdonk (Maastricht) is benoemd tot chemicus bij de Wintershall A.G. (Kassel).

* * *

Dr. J. P. van der Hammen (den Haag) voorheen scheikundige bij de Vereenigde Octrooibureaux N.V., is thans benoemd tot scheikundige bij het Nederlandsch Octrooibureau.

* * *

Dr. J. F. Strobos (Amsterdam) is benoemd tot scheikundige bij het „Chemisch en Verf-technisch laboratorium en Adviesbureau” te Haarlem.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, aanvullend scheikunde, de heer U. Rommerts.

* * *

In de plaats van Dr. T. Potjewijd, wien op zijn verzoek eervol ontslag is verleend als apotheker aan het academisch ziekenhuis te Leiden, is tijdelijk benoemd Dr. J. van der Meer, conservator bij de pharmacie te Groningen.

* * *

Op 8 Januari j.l. werd de honderdduizendste octrooiaanvraag bij den Octrooiraad ingediend. Dit geschiedde door bemiddeling van de N.V. Vereenigde Octrooibureaux te 's-Gravenhage.

* * *

Werkgroep voor Natuur- en Scheikunde. Bijeenkomst in het Kennemer Lyceum op 27 December 1940. Drs. J. Koning besprak het onderwerp: „Inductieve en deductieve methode bij het onderwijs in de scheikunde”.

Gedurende de laatste tien jaar is in „Faraday” en in het „Chemisch Weekblad” herhaaldelijk over de kwestie deductief of inductief onderwijs gediscussieerd.

Dr. van Mels, Ir. Roest en Ir. Schut verdedigden een meer inductieve methode, terwijl bijv. Prof. van Arkel en Dr. Snijder een op de electrostatistische theorie berustende zo consequent mogelijke deductieve methode lanceerden.

De voorstanders van een inductieve methode legden daarbij de nadruk op het zelf uitvoeren van proeven door de leerlingen, op de verhoogde zelfwerkzaamheid en op het bijbrengen van inzicht; zij wezen er op, dat het onderwijs zich moet aanpassen aan de psychische gesteldheid van de puber.

De voorstanders van een meer *deductieve* methode voerden aan: 1e. dat de natuurwetenschap zowel in- als deductief dient onderwezen te worden, 2e. dat het practicum geen zin heeft als men een serie op zichzelf staande proeven laat uitvoeren, 3e. dat zelfwerkzaamheid ook te bereiken is door het oplossen van theoretische problemen, 4e. dat een geheel inductieve behandeling te veel tijd eist, 5e. dat een zekere mate van feitenkennis voorwaarde is voor het verkrijgen van inzicht, maar dat feitenkennis op zichzelf geen waarde heeft, als de feiten niet gerangschikt kunnen worden in een theorie, die de mogelijkheid tot verklaring van de feiten bevat.

Bij deze discussie ontstond veel misverstand.

Ten eerste is de naam „inductieve methode” natuurlijk foutief, maar door hierop te wijzen hebben de tegenstanders dezer methode nog geen argument ten gunste van de meer deductieve aangevoerd.

Ten tweede werd vaak inductieve methode = een meer uitgebreid practicum gesteld en de tegenstelling deductief—inductief gereduceerd tot die van demonstratie versus practicum.

Dan dient *theoretische* van *practische* zelfwerkzaamheid onderscheiden te worden en de vraag blijft open of het gewenst is meer de praktische dan wel de theoretische zelfwerkzaamheid te bevorderen.

Ten slotte negeren de voorstanders van de meer deductieve methode de psychologische problemen, die des te urgenter zijn geworden, nu de scheikunde in de derde klasse H.B.S. gedoceerd wordt.

De z.g. „normale methode”, die nog vnl. gevolgd wordt, is veel meer deductief dan inductief. Speciaal in de inleiding komt dit naar voren. Behalve in het eerste deeltje van Dr. de Gee vindt men in de meeste leerboeken reeds van de eerste blz. af alle grondbegrippen der scheikunde „per definitie” behandeld, en daarna volgt dan een systematische bespreking der elementen.

Het enige leerboek, dat hiervan welbewust afwijkt, is dat van Prof. van Arkel, maar ook hier is aan de inleiding slechts een geringe plaats gegeven, Dr. Staverman heeft deze leemte wel gevoeld blijkens zijn betoog in het Chem. Weekblad 36, 859 (1939) en in „Vernieuwing” 2, 158 (1940, No. 14).

Het rapport Bolkestein eist van het V. H. en M. O., dat de leerlingen naast een zekere mate van feitenkennis, inzicht in het wezen van de chemie zullen verkrijgen. Indien men dit aanvaardt moet men tot de conclusie komen, dat de aansluiting van het onderwijs bij de psychische gesteldheid van de puber eerste voorwaarde is om het gestelde doel te bereiken. Hieruit vloeit dan verder voort, dat zowel de praktische alsook de theoretische zelfwerkzaamheid der leerlingen in hoge mate moet worden bevorderd.

De praktische zelfwerkzaamheid is noodzakelijk, omdat de scheikunde een experimentele wetenschap is. Deze kan slechts bevorderd worden door de leerlingen meer dan tot nu toe het geval is zelf proeven te laten uitvoeren.

Maar een grotere nadruk op de praktische zelfwerkzaamheid van de leerlingen, vooral in de lagere klassen, eist van den docent een geheel andere instelling tegenover de inleiding dan thans gebruikelijk is. De inleiding wordt nu een der moeilijkste hoofdstukken voor den docent, mede omdat de scheikunde van de H.B.S. een vnl. kwalitatief karakter draagt.

Immers moeten de leerlingen van het begin af er toe gebracht worden de natuurwetenschappelijke methode(n) te gebruiken bij het oplossen van de problemen en probleempjes.

De bestaande practicumboekjes schieten in dit opzicht te kort. Het werkboekje van Dr. Bokhorst bijv. veronderstelt in vele gevallen, dat de theorie van de proef reeds besproken is; de uitkomsten der proeven helpen niet mee bij de beantwoording der gestelde vragen; de prikkel van het onbekende ontbreekt; en de proeven zijn gerangschikt volgens de elementen, maar verder zonder enig verband met elkaar.

Het boekje van Ir. Schut daarentegen gebruikt de genoemde prikkel zeer sterk, maar hier zijn de vragen dikwijls te vaag en te algemeen, de overgangen zijn sprongsgewijs; en ook hier is te weinig verband tussen de proeven.

De inleider heeft reeds enige jaren gezocht naar een methode, die de bovenstaande bezwaren niet bezit. Een methode, die begint met een uitgebreide, meer inductieve inleiding bestaat evenwel niet.

De methode van drs. de Lange komt het ideaal op 't ogenblik het meest nabij (zie verslag Werkgroep 19 October 1940), maar de Lange laat de leerlingen demonstratieproeven uitvoeren, en geeft in de 3e klas nog geen practicum. Zijn methode is echter wel vnl. inductief.

Wil men de leerlingen met practicum laten beginnen, dan moet ten minste aan twee eisen worden voldaan:

- 1e. de uit te voeren proeven moeten in *onderling verband met elkaar staan*, eventueel voorafgegaan en afgewisseld door enige demonstratieproeven, die het probleem duidelijk maken, maar het nog niet oplossen. Eerst het „wonder”, dat de belangstelling opwekt, en dan moeten de leerlingen zelf mee helpen zoeken naar de oplossing van het gestelde probleem. Als voorbeeld noemde de inleider de wijze, waarop hij de verbranding met zijn leerlingen behandelt.
- 2e. Aan elk experiment moet een aan de leerlingen duidelijke, scherp gestelde vraag voorafgaan, die door de proef zelf te beantwoorden is.

Bijv.: „Zouden alle stoffen verbranden, als we ze verhitten? Probeer het eens!”

De leerlingen krijgen nu enige metalen, bijv. koper, zink, en verder zwavel, fosfor, koolstof. Hierbij is dus de aandacht geconcentreerd op het éne feit: *verbranden* of *niet verbranden*.

Andere vragen zijn verder: „Veranderen de stoffen bij het verbranden in gewicht?” en „Worden de stoffen zwaarder als men bij het verhitten de lucht uitsluit?”

Door de proeven te rangschikken in dergelijke groepen of seriën, en de leerlingen bij elke proef de aandacht te laten richten op één bepaalde vraag, waarvan de beantwoording een stap dichterbij brengt bij de oplossing van het hoofdprobleem uit die serie, wordt vermeden, dat zij zich verliezen in allerlei bijzonderheden, wordt de belangstelling sterk geprikkeld door het verrassende onbekende en leren zij de methoden der natuurwetenschappen uit eigen ervaring kennen.

Spreker ziet de bezwaren van deze methode geenszins over 't hoofd.

De grote lijn aangeven is altijd gemakkelijker dan de uitvoering der details, het is een moeilijk werk de proeven zo in te kleden en te rangschikken, dat het gestelde doel niet voorbij gestreefd wordt.

De leerlingen hebben de eerste maanden nog niet de nodige handigheid; ze moeten — zoals de Lange terecht opmerkt — nog leren exact waar te nemen en te beschrijven, er is verder gevaar voor te veel „muizenval-inductie” en de inleiding gaat veel tijd kosten.

Dit zijn echter geen principiële bezwaren en zij kunnen overwonnen worden.

Het kwalitatief analytisch practicum, zoals dit vrijwel altijd gegeven wordt, is daarom zo lang gehandhaafd, omdat het aan bijna alle bovenstaande eisen voldoet.

Maar dit practicum vormt een apart gebied en veronderstelt een inleiding; het uitgebreide receptenschema (dat doorzien moet worden, wil het practicum niet ontaarden in analistenwerk en probeerkunst) is gebaseerd op een gedegen theoretische kennis. Tenslotte maakt spreker nog enige opmerkingen:

- 1e. Het is nuttig, dat de weg naar de oplossing niet steeds rechtuit loopt. De leerlingen mogen zo nu en dan best eens een dwaalspoor volgen. Het zou van belang zijn als we hun fouten meer systematisch gingen bestuderen.
- 2e. De methode, die Kerschensteiner aanbeveelt („Wesen und Wert des naturwissenschaftlichen Unterrichtes”, Berlin 1928) is te moeilijk; maar de voorstanders van een vnl. deductieve methode zijn meestal blind voor de mogelijkheden en de rijkdom, die de meer inductieve methoden bezitten.
- 3e. De bezwaren, die vele collega's hebben tegen de methode van Arkel, zouden reeds aanmerkelijk verminderen als aan een psychologisch doordachte inleiding meer aandacht was geschonken, omdat deze methode zich tenminste kant tegen de overmaat „kennis”, die de tegenwoordige H.B.S.-scheikunde van de leerlingen eist. Het spijt den inleider zeer, dat Prof. Bijvoet in het bijzonder tegen de vereenvoudigde stabiliteitsregels zulke ernstige bezwaren moest aanvoeren (zie „Verslag v/h 5e Congres van Leraren i/d Wisk. en de „Natuurw.” blz. 40, Wolters 1940 en „Vernieuwing” 2, 222 (1940, No. 16)); maar daarmee is de grondgedachte van de methode van Arkel geenszins afgedaan en hij hoopt, dat Prof. van Arkel te zijner tijd op deze bezwaren nader zal ingaan.

Tenslotte wekt spreker de aanwezigen op, zich vóór alles nader te bezinnen op een betere rangschikking van de leerstof om bepaalde centrale problemen, zodat de revue der elementen door een meer vergelijkende scheikunde-bestudering vervangen wordt, waaruit als vanzelf het periodiek systeem kristalliseert.

Bond voor Materialenkennis.

(Kring voor Verf, Rubber, Asphalt en andere Plastische Materialen).

Daar, hoofdzakelijk door moeilijkheden bij het reizen, dit jaar nog geen bijeenkomst van den Kring kon worden gehouden, ligt het thans in de bedoeling een geheel dag bijeen te komen, en wel op Woensdag 19 Februari 1941 om 11 uur in het Jaarbeursrestaurant te Utrecht.

Deze bijeenkomst zal worden gewijd aan: *Vervanging van materiaal.*

Agenda:

1. 11 u. 5 Opening.
2. 11 u. 10 Dr. D. Cannegieter, *Toepassing van kunstharsen, welke leiden tot besparing van drogende oliën en vluchtige oplosmiddelen.*

Korte inhoud: In de huidige omstandigheden, waar plantaardige oliën slechts in zeer beperkte mate voor verf- en lakdoeleinden ter beschikking zijn, moet naar middelen gezocht worden om met veel minder olie dan voorheen gebruikelijk was, of zelfs geheel zonder olie, goed bruikbare verven en lakken samen te stellen, die in eigenschappen zooveel mogelijk met de oliehoudende overeenkomen.

Hier hebben de kunstharsen uitkomst gebracht en zelfs in vele gevallen de oliebesparing op deze wijze met een kwaliteitsverbetering gepaard gegaan. Het begrip „kunstharsen” moet hier zeer ruim opgevat worden en wordt uitgebreid tot alle „synthetische” producten, die voor filmvorming in aanmerking komen.

De oplosmiddelschaarschte stelt problemen, die in vele gevallen door het gebruik van emulsie kunnen worden opgelost. Ook op dit gebied zijn door de kunstharsen vele mogelijkheden, waarbij onder besparing van oliën en oplosmiddelen geheel nieuwe producten met belangrijke eigenschappen verkregen kunnen worden.

3. Discussie.
4. 12 u. 30 Lunch, zoo mogelijk gezamenlijk in het Jaarbeursrestaurant. *)

5. 13 u. 30 Drs. J. J. Raaff (Rijksdistributiebureau voor Chemische Producten, Sectie Verf). *Pigmenten in distributietijd.*

Korte inhoud: Pigmenten, die schaarsch zijn of kunnen worden; hun beteekenis en vervanging. Nieuwe analysemethoden als gevolg van de distributie.

6. Discussie.
7. 15 u. Ir. D. J. van Wijk (Rijksrubberdienst te Delft), *Hulpmiddelen ter voorziening in het bestaande rubbertekort.*

Korte inhoud: Rubber, een materiaal met zeer bijzondere eigenschappen, is als zoodanig niet te vervangen; in het bestaande tekort moet door hulpmiddelen voorzien worden. Deze zijn:

1. gebruik van andere grondstoffen voor die artikelen, waar de specifieke rubbereigenschappen niet dringend noodig zijn;
2. ruim gebruik van regeneraat, te vervaardigen uit rubberafval en oude rubber;
3. gebruik van factissoorten;
4. gebruik van eenige synthetische thermoplasten voorzoover beschikbaar.

8. Discussie.
9. Rondvraag en sluiting.

Dr. Ir. J. Ph. Pfeiffer, Voorzitter.

Dr. J. Hoekstra, Secretaris.

Fuutlaan 21, Eindhoven, Tel. 7067.

Sectie voor Organische Chemie.

Mededeeling.

Daar het in het voornemen van het bestuur ligt in den loop van dit jaar een symposium voor organische chemie te houden,

*) Het bleek ditmaal wegens de distributiemoeilijkheden niet mogelijk een gezamenlijken koffiemaaltijd te organiseren.

worden alle leden der Chemische Vereeniging, die op organisch chemisch gebied werkzaam zijn, verzocht, lid te worden der Sectie voor Organische Chemie. De contributie bedraagt f 1.— per jaar. Men wordt verzocht zich op te geven bij de secretaresse-penningmeesteresse, Mevrouw Dr. A. J. P. Wibaut—van Gastel, Minervaplein 10 V, Amsterdam, postgirorekening 184532.

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

Pharmaceut gevraagd, bekend met de fabricatie van vitamine-en hormoonpreparaten. Zie verder de advertentie in No. 4.

Gevraagde betrekkingen.

No. 531. Chem. docts., 27 jaar, bacterioloog, ervaring in levensmiddelenonderzoek, in staat zelfstandig te werken, zoekt werkkring.

No. 546. Dr. in de scheikunde, oud 29 jaar, syntheticus met groote ervaring op gebied van org. analyse, 2 jaar practijk org. synthese, 2 jaar oliën, vetten en vetprod., wenscht van betrekking te veranderen, ook naar buitenland. Is genegen zich financieel te interesseeren.

No. 567. Chem. drs., 26 jaar, kolloïd- en physicochemicus, bekend met Röntgenanalyse van kristallen, zoekt betrekking.

CORRESPONDENTIE.

Wie van de lezers van dit blad kan aan een onzer leden ter inzage verstrekken: Food Industries 7 (1935) en 9 (1937)?

VRAAG EN AANBOD.

Plaatsing geschiedt alleen voor leden der Nederl. Chem. Vereeniging.

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

Ter overneming gevraagd:

Eenvoudig microscoop.
Polarimeter.
Refractometer..
Balans van Mohr.
Kwik-barometer.
Partijtje monsters van legeringen ten behoeve van schoolanalyses (lieft met opgave der analyse).
Eenvoudige polarimeter.
Hydrostatische balans van Mohr.
Anal. balans in kastje.
Goede anal. balans.
Electr. droogstoof.
Binoculair prepareermicroscoop (vergr. 15 X).
Photometer volgens Zeiss-Pulfrich.
Grotendorst, Beginselen der differentiaal- en integraalrekening.
Eenige ex. Ost-Rassow, Lehrb. d. chem. Technologie (lieft nieuwere drukken).
Mellor, Modern inorg. chemistry.
L. Pauling and E. B. Wilson, Introd. to quantum mechanics, 1935.
J. R. Nichols, Opium (Uitg. Inst. of chemistry of Gr. Br. and Ireland), 1938, 35 pp.
Chem. Abst., vol. 26 (1932) t/m 30 (1936).
Beilstein's Handbuch d. org. Chemie, versch. losse deelen.
Findlay, The phase rule and its applications.

Ter overneming aangeboden:

5 calomel-electroden ongevuuld.
3 picnometers Ostwald.
Capillair-electrometer (Lippmann) met statief, verlichting en microscoop.
Toestel voor de meting van het dauwpunt.
Condensatoren en transformatoren (radio).

**) Men raadplege ook steeds de advertenties.

1) 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.

