NUMMER 2008 21 MAART 1942 39e Jaargang, No. 12

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

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

Verantwoordelijk Redacteur: Dr. T. VAN DER LINDEN, 's-Gravenhage, tel. 721636.
Redactiebureau: 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9, telefoon 776480.

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. — Symposium over Fotografie, Fotochemie en Fotophysica. — De eindexameneisen Scheikunde H.B.S. B in 1942. — Prof. Dr. Ir. H. I. Waterman, Filmdestillatie van vitamines. — W. C. Brezesinska Smithuyzen, Azeotropische destillatie en rectificatie. — Ir. D. J. van Wijk, Stamikol en zijn toepassing in de rubberindustrie. — Boekaankondigingen. — Chemische Kringen. — Personalia. — Aangeboden betrekkingen, werk, subsidies, enz. — Gevraagde betrekkingen. — Vraag en Aanbod.

MEDEDEELINGEN VAN HET SECRETARIAAT DER NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING

(Van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage, telefoon 776480, postrekening 7680).

Te 's-Gravenhage is op 61-jarigen leeftijd overleden Dr. D. J. van Prooye, directeur v.h. laboratorium Schalkwijk en Pennink te Rotterdam, lid der Ned. Chemische Vereeniging.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad onder 98 t/m 100 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone of buitengewone leden.

Candidaat-leden.

138: Jel (Ir. N. B. de), den Haag, Jac. Mosselstraat 26, ass. a. d. T. H.; voorgesteld door Ir. Kwik Hok Tiang, den Haag en Ir. R. Wyatt te Delft.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LEDENLIJST 1941.

Blz. 33: Brouwer (Mej. J.), chem. cand., Amsterdam-Z., Fr. van Mierisstraat 88b.
„ 50: Hertog (Dr. H. J. den), Amsterdam-Z., Minervalaan 25, conservator org. chem. lab. gem. universiteit.
„ 56: Kalff (Dr. J.), Nijmegen, Oranjesingel 19.
„ 81: Santen (Dr. J. H. van), Eindhoven, Mauritsstraat 20, scheik. b. d. N.V. Philips' gloeilampenfabr.

VERBETERINGEN EN AANVULLINGEN VAN DE LIJST VAN OVERHEIDS- EN PARTICULIERE LABORATORIA.

Blz. 113: De Rijksvoorlichtingsdienst ten behoeve van den rubberhandel en de rubbernijverheid (Rijksrubberdienst) Delft, Poortlandlaan 67, is veranderd in Rubberinstituut T.N.O., Delft, Poortlandlaan 67.

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

Agenda van Vergaderingen.

21 Maart Rotterdamsche Chemische Kring (Rotterdam): Dr. Ir. J. P. K. van der Steur, Het conserveeren van levensmiddelen in blik. Zie Chem. Weekblad, pg. 156.

21 Maart Haarlemsche Chemische Kring: Excursie naar het economische gedeelte van het museum van het Koloniaal Instituut. Zie Chem. Weekblad, pg. 137.

25 „ Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Molecuultrillingen en chemische binding. Zie Chem. Weekblad, pg. 126.

26 „ Gooische Chemische Kring (Hilversum): Prof. Dr. J. P. Wibaut, Onderzoekingen over pyridinederivaten. Zie Chem. Weekblad, pg. 155.

26 „ Utrechtsche Chemische Kring (Utrecht): Dr. F. Hoeke, Surrogaten. Zie Chem. Weekblad, pg. 156.

27 „ Amsterdamsche Chemische Kring (Amsterdam): Dr. H. W. Deinum, Chemische spectraalanalyse. Zie Chem. Weekblad, pg. 155.

28 „ Nederl. Natuurk. Ver. (Utrecht): Symposium over „Hoofdfiguren uit de geschiedenis der Optica". Zie het volledige programma in Chem. Weekblad, pg. 129.

31 „ Kring Eindhoven der Ned. Nat. Ver. (Eindhoven, Gehoorzaal Philips' Bedrijfsschool, Kastanjelaan, 19.45 uur): Prof. Dr. Ir. F. K. Th. van Iterson (Heerlen), Eenige plasticiteitsproblemen.

31 „ Haagsche Chemische Kring (den Haag); Prof. Dr. D. H. Wester, Leerlooierij en de nieuwe synthetische looimiddelen. Zie Chem. Weekblad, pg. 155.

30 „ / 31 „ / 1 April Natuurphilosophisch Studentencongres (Utrecht): Zie Chem. Weekblad, pg. 156.

Symposium over Fotografie, Fotochemie en Fotophysica.

Op 14 Maart j.l. is als aflevering van het Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde het volledige verslag van dit symposium verschenen. Leden der Ned. Chem. Vereeniging, die hierin belang stellen, kunnen een afdruk van dit verslag gratis toegezonden krijgen, mits zij hiertoe vóór of uiterlijk op 28 Maart a.s. een aanvrage indienen bij het Secretariaat der Ned. Chem. Vereeniging, van Alkemadelaan 9, 's-Gravenhage.

De Eindexameneisen Scheikunde H.B.S. B. in 1942.

Het Algemeen Bestuur van de Vereniging van Leraren in Natuur- en Scheikunde verzoekt ons, de volgende mededeling op te nemen.

Ter nadere toelichting op de desbetreffende officiële voorschriften deelt de Heer Inspecteur der Lycea aan het Algemeen Bestuur van de Vereniging van Leraren in Natuur- en Scheikunde mede, dat het in de bedoeling ligt, voor dit jaar te doen vervallen: Hoofdstuk II van Na tot Au en Hoofdstuk IV van de minimumeisen [1]) voor zover de daarin genoemde zaken niet elders vermeld worden. De Inspecteur verzoekt, aan die toelichting zoveel mogelijk bekendheid te geven onder alle leraren in de scheikunde.

[1]) Chem. Weekblad 32, 75 (1935).

66.046.52 : 577.16

FILMDESTILLATIE VAN VITAMINES *)

door

H. I. WATERMAN.

De invoering van de destillatie op korten afstand heeft geleid tot eene belangrijke verbetering van de vacuumdestillatie [1]). Hierdoor is het gelukt verbindingen te destilleeren, die vroeger niet zonder ontleding destilleerbaar waren.

Men zou, gebruik makend van hiervoor afgeleide formules, kunnen nagaan, waar de grens ligt voor het moleculairgewicht van stoffen, die, bij toepassing der destillatie op korten afstand, in vacuum practisch nog destilleerbaar zijn. Hierbij moet natuurlijk ondersteld worden, dat de temperatuur zoo laag blijft, dat de desbetreffende stoffen niet ontleden.

Embree, van het laboratorium der Eastman Kodak Company te Rochester, N.Y. [2]) berekent de destillatiesnelheid met behulp eener formule, die Langmuir gebruikt voor de bepaling der snelheid van destillatie der metalen in vacuum. Indien het vacuum zoo hoog is, dat de afstand van verdamper tot condenseerend oppervlak klein is ten opzichte van de gemiddelde vrije weglengte der moleculen, wordt de snelheid n, uitgedrukt in grammoleculen per secunde, berekend met behulp van de formule:

$$n = PA\sqrt{\frac{1}{2\pi MRT}}.$$

P: dampspanning in dynes per cm²; M: moleculairgewicht; A: verdampend oppervlak in cm²; R: constante der ideale gassen; T: temperatuur in ° Kelvin.

Heeft men met ééne bepaalde apparatuur te maken en nemen wij alle dan constant zijnde factoren bij elkaar onder eene nieuwe constante c, dan geldt:

$$n = cP\sqrt{\frac{1}{MT}}.$$

Hebben we daarenboven met ééne bepaalde stof (verbinding), die gedestilleerd wordt, te maken, dan is

$$n = c'P\sqrt{\frac{1}{T}}.$$

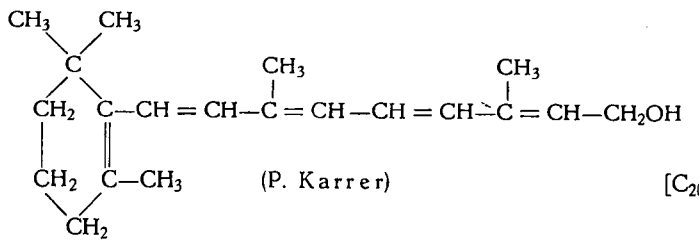
Hieruit kan men afleiden, dat de opbrengst aan destillaat per tijdseenheid bij benadering in eerste instantie direct afhankelijk is van de dampspanning der desbetreffende stof, omdat de temperatuur in de formule alleen in de wortelfunctie $\sqrt{\frac{1}{T}}$ voorkomt. Op haar beurt is de dampspanning weer eene functie van de temperatuur.

Past men de genoemde formule voor de berekening van de capaciteit van een toestel voor de destillatie op korten afstand toe [3]), dan vindt men in het geval van eene vette olie met een gemiddeld moleculairgewicht van circa 880, bij 250° C eene capaciteit van bijvoorbeeld 0.0003 g/sec/cm². Hierbij is een dampspanning van circa 0.004 mm kwik aangenomen. Deze uitkomst is vrij goed in overeenstemming met hetgeen men experimenteel waarneemt. In ieder geval is komen vast te staan, dat de glyceriden der vetzuren, die moleculairgewichten van circa 900 bezitten, zonder eenige ontleding goed destilleerbaar zijn.

Dit is een der fraaie successen van de destillatie op korten afstand in vacuum.

Indien men een mengsel van polymeren wil scheiden, gelukt dit dan ook zeer goed door toepassing van vacuumdestillatie op korten afstand, zelfs onder gebruikmaking van zeer eenvoudige apparatuur [4]). Uit een mengsel van isobuteenpolymeren destilleert men aldus de polymeren met een gemiddeld moleculairgewicht van circa 600. In een bepaald geval bleef aldus als residu over een mengsel van polymeren met een gemiddeld moleculairgewicht van 3 à 5000 [5]).

Wij komen nu tot de destillatie van vitamines en denken hierbij in de eerste plaats aan het vitamine A



(P. Karrer) [$C_{20}H_{30}O$, m.g.: 286]

en aan het vitamine D_3 uit de levertraan, waarvan de formule, welke door Windaus is voorgesteld, veel overeenkomst vertoont met het preparaat „calciferol" of vitamine D_2, dat men door bestraling van de ergosterine ($C_{28}H_{43}OH$) der gist verkrijgt en waarbij laatstgenoemde stof isomeriseert.

Voor de structuurformules van vitamine D_2 en van vitamine D_3 kan naar het werk van Windaus [6]) worden verwezen. Vitamine D_3 ($C_{27}H_{43}OH$) heeft als m.g. 384, de stof bevat in de zijketen een CH_3-groep en eene dubbele binding minder dan vitamine D_2 ($C_{28}H_{43}OH$, m.g. 396).

In aansluiting op het vitamine A kan hier ook de groep der carotenen genoemd worden, welker structuurformule in nauw verband staat met die van vitamine A en die bijv. voor het β-caroteen als eene

*) Voordracht, gehouden te Utrecht op 1 Maart 1941. (Symposium „Destillatie en Rectificatie").

[1]) Voor een overzicht der desbetreffende literatuur kan verwezen worden naar H. I. Waterman en C. van Vlodrop, La distillation moléculaire ou distillation à distance courte, (Extrait de la revue de Chimie industrielle et le Moniteur scientifique de Quesneville, November 1939), Parijs, Gauthier-Villars, 1940 en naar S. B. Detwiler en K. S. Markley, Bibliography on molecular or short-path distillation, Oil and Soap, XVI, no. 1, January 1939.

[2]) N. D. Embree, Ind. Eng. Chem. 29, 975 (1937).

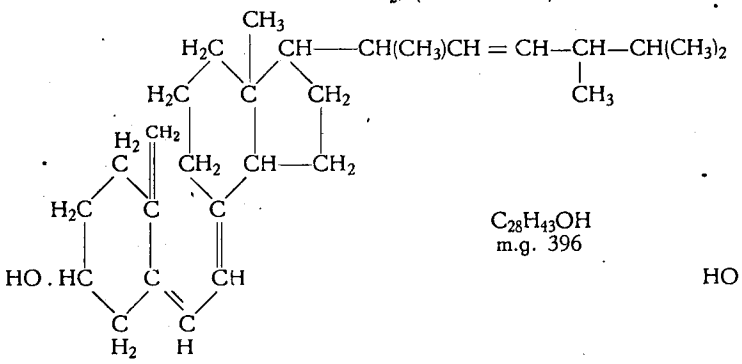
[3]) E. W. M. Fawcett, J. Soc. Chem. Ind. 58, 43 (1939); Kolloid-Z. 86, 34 (1939).

[4]) Toestel van H. I. Waterman en E. B. Elsbach, Chem. Weekblad 26, 469 (1929).

[5]) H. I. Waterman, J. Over en A. J. Tulleners, Rec. trav. chim. 53, 699 (1934).

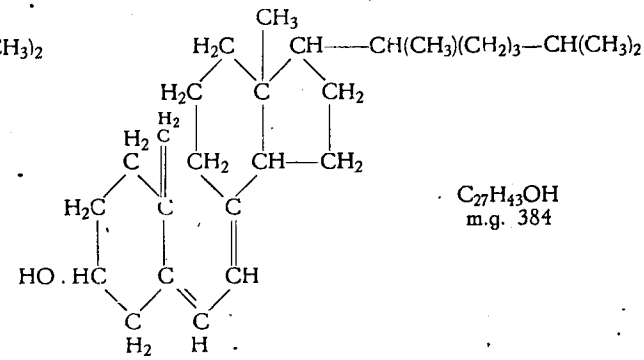
[6]) P. Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 5e druk, Leipzig, 1939.

Formule voor vitamine D_2) (Windaus[6]).



$C_{28}H_{43}OH$
m.g. 396

Formule voor vitamine D_3 (Windaus)[6]).



$C_{27}H_{43}OH$
m.g. 384

Deze stof bevat in de zijketen een CH_3-groep en eene dubbele binding minder dan vitamine D_2.

verdubbeling van het vitamine-A complex is te beschouwen.

Men vergelijke hiertoe elk der symmetrische stukken van het β-caroteen-molecule (P. Karrer) met de structuurformule, die voor het vitamine A wordt aangenomen. Het caroteen is echter vrij van zuurstof; de β-caroteen-helft bevat 2 waterstof- en 1 zuurstofatoom minder dan vitamine A. De formule wordt derhalve: $2(C_{20}H_{30}O—H_2O) = C_{40}H_{56}$; mol.gew.: 536.

Op grond van deze moleculairgewichten is het natuurlijk duidelijk, dat de vitamines A en D_3 destilleerbaar zijn en men kan dit zelfs voor het provitamine caroteen verwachten.

Wegens de betrekkelijk lage moleculairgewichten zal vermoedelijk de destillatiesnelheid voor de vitamines A en D grooter zijn dan voor de glyceriden, hunne natuurlijke begeleiders in de levertraan.

Eene installatie voor het concentreeren van vitamine A en D uit levertraan zal dus zeker in staat zijn om de reeds genoemde destilleercapaciteit van circa 0.02 g/min/cm² te kunnen bereiken.

De concentratie van de vitamines A en D door destillatie is tegen het einde van 1932 aan J. A. van Dijk in samenwerking met den schrijver dezes gelukt[7]).

Hierbij kon goed gebruik gemaakt worden van de reactie met $SbCl_3$ in chloroform, waarmee eene intensieve blauwkleuring ontstaat, die niet bestendig is. Deze reactie dient voor de quantitatieve bepaling en hiermee kan aangetoond worden, dat de destillatie op korten afstand in vacuum ons in staat stelt dit vitamine in het destillaat van levertraan te concentreeren. Meer dan 100-voudige concentratie kon door eene enkele destillatie en herdestillatie bereikt worden. Maar niet alleen het vitamine A, het groei bevorderende vitamine, kon aldus geconcentreerd worden, ook het vitamine D, het antirachitische vitamine, waarvan het moleculairgewicht ruim 100 kleiner is. Alleen kon dit niet zoo gemakkelijk worden aangetoond; het bewijs voor het concentreeren van dit vitamine werd door dierproeven geleverd. Ook de concentratie van het vitamine A werd door dierproeven bevestigd.

Deze concentratie van vitamines uit de natuurlijke producten is voor de voeding van groot belang te achten; immers in dit geval is men er zeker van hetzelfde vitamine in handen te krijgen, dat in den loop der eeuwen zijne heilzame werking heeft bewezen.

Zelfs, indien bij dierproeven bepaalde isomeren van één vitamine dezelfde werking uitoefenen, dan behoeven zij bij de voeding van den mensch nog niet gelijkwaardig te zijn. Wij weten reeds, dat, ofschoon zoowel calciferol (vitamine D_2), als vitamine D_3 krachtig antirachitisch werken, hunne activiteit bij verschillende diersoorten niet dezelfde is.

Hier volgt thans een chemisch voorbeeld van het verschil in activiteit tusschen een kunstmatig vitaminepreparaat uit den handel en een natuurlijk product. Levertraan met een joodgetal van 172 werd bij lage temperatuur ($<55°$ C) en onder hoogen waterstofdruk (>100 kg/cm²) gehydrogeneerd tot een product met een joodgetal van ruim 100. Langs colorimetrischen weg werd aangetoond, dat 2/3 gedeelte van het vitamine A nog aanwezig was; het vitamine D bleek volledig gespaard te zijn. Dit laatste is langs biologischen weg door Prof. Dr. E. C. van Leersum aangetoond; ook vond hij eenige daling voor het vitamine-A-gehalte[8]). Trouwens ook door andere proeven hebben wij den indruk gekregen, dat bij hydrogeneeren bij lage temperatuur (50° à 60° C) en bij hoogen waterstofdruk verbindingen met een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen, zooals de glyceriden van het elaeostearinezuur soms aanvankelijk vrij goed gespaard kunnen blijven[9]).

Het is merkwaardig, dat vitamine A-preparaten uit den handel, toegevoegd aan sesamolie of aan de levertraan, bij deze hydrogeneering bij lage temperatuur en hoogen waterstofdruk practisch geheel verdwijnen, althans wat de Carr en Price-reactie betreft. Dit wijst op een verschil in gedrag tusschen het product uit den handel en het vitamine A der levertraan[8]).

Een mooi voorbeeld van verschillend gedrag van caroteen in de natuurproducten en van caroteenpreparaten, geïsoleerd uit natuurproducten of langs anderen weg verkregen, leverde eene serie destillatieproeven op korten afstand[10]). Deze proeven werden uitgevoerd in het verticale filmapparaat, dat het eerst in 1933[11]) werd beschreven en dat in bijna alle

[7]) Nederl. octrooi 37435 Febr. 1933. Onafhankelijk hiervan zijn Carr en Jewell er eenige weken eerder in geslaagd om op analoge wijze het vitamine A te concentreeren.

[8]) J. A. van Dijk, R. T. A. Mees en H. I. Waterman, Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam **34**, 1206 (1931), Biochem. Z. **245**, 25 (1932).

[9]) H. I. Waterman en C. van Vlodrop, Compt. rend. du XIIIe Congrès de Chimie industrielle.

[10]) H. I. Waterman en C. van Vlodrop, Rec. trav. chim. **53**, 670 (1934).

[11]) H. I. Waterman en D. Oosterhof, Rec. trav. chim. **52**, 895 (1933).

landen octrooirechterlijk is beschermd. Het schijnt, dat alle nieuwe uitvoeringsvormen der apparaten voor destillatie in vacuum op korten afstand op het verticale filmapparaat berusten [12]), zooals door Fawcett in een tweetal recente mededeelingen is beschreven.

Caroteenpreparaten, zoowel handelsproducten van Hoffman-La Roche & Co., als wetenschappelijke preparaten van Prof. P. Karrer te Zürich, konden uit eene oplossing in olie in het destillaat geconcentreerd worden.

Natuurlijke palmolie gedroeg zich in tegenstelling hiermede niet als eene oplossing van caroteen in olie. In dit geval werd namelijk geen concentratie van caroteen in het destillaat verkregen, hoewel de destillaten wel caroteen bevatten. Deze destillaten gedragen zich inderdaad als oplossingen van caroteen in olie; door herdestillatie kon men ze althans concentreeren. Bij deze herdestillatie treedt practisch geen caroteenverlies op (gemeten door bepaling der kleurintensiteit), wat wel het geval was bij het overdestilleeren der natuurlijke palmolie.

Uit deze eenvoudige proeven is destijds geconcludeerd, dat caroteen voor een gedeelte althans, niet als zoodanig, dus niet in vrijen toestand, in de palmolie voorkomt. Indien het éénmaal uit den gebonden toestand is vrijgemaakt, hetgeen door verhitting kan geschieden, wordt het zonder ontleding destilleerbaar. In latere jaren hebben Hickman en Leb Gray [13]), bij toepassing der destillatie op korten afstand in vacuum, aangetoond, dat levertraan vitamine D, ten deele als zoodanig, maar ten deele ook gebonden (als een estermengsel) bevat.

Dit alles is op zichzelf eene aanbeveling voor de toepassing van natuurlijke concentraten. De garantie is dan immers het grootst, dat men het meest den natuurlijken toestand en dus ook de door de eeuwen beproefde eigenschappen, benadert. Vandaar, dat zelfs overwogen is uit producten als botervet concentraten te maken van aromatischen geur, die rijker aan vitamines zijn dan de grondstof (bijv. vitamine A). Met behulp hiervan zou men dan ook voedingsmiddelen, in het bijzonder koekbakkerijproducten, kunnen fabriceeren [14]).

Fawcet [15]) heeft gevonden, dat men door destillatie op korten afstand in vacuum uit natuurlijke vette oliën antioxydans-producten kan destilleeren en concentreeren. Hierdoor openen zich wijde perspectieven, die in een recent Ned. octr. [16]) nader zijn uitgewerkt. Hierin vindt men ook de destillatie van botervet beschreven, waarbij tot 180° C 5.5 %, tot 200° C nog 20 % wordt gedestilleerd. Met de verkregen fracties zijn bakproeven met biscuits verricht. Zeer interessant is ook het in dit Ned. octrooi genoemde conserveeren van concentraten van vitamine A in olie door antioxygeen.

In het voorgaande werden als voorbeeld van vitamineconcentratie de vitamines A en D genoemd. Hiertoe is men echter niet beperkt. Ook vitamine E, een vetoplosbaar vitamine (antisteriliteitsvitamine) [17]), waarvoor als empirische formule $C_{29}H_{50}O_2$ (m.g. 430) genoemd wordt, kan door vacuumdestillatie op korten afstand geconcentreerd worden [18]).

In het reeds genoemde werk van Hickman en Leb Gray der Eastman Kodak Cy. zijn ook temperaturen opgegeven, waarbij het vitamine D in hoofdzaak overdestilleert. Door speciale proeven stelden zij vast, dat calciferol zonder te ontleden destilleerbaar is; het maximum in de destillatiecurve ligt bij circa 140—160° C. Men moet overigens wel bedenken, dat deze stof bij krachtig verhitten in de oliën ontledingen kan ondergaan, waarbij antirachitisch werkende stoffen van geringere vluchtigheid ontstaan.

Verder is ongeveer 70 % van het vitamine D der levertraan in estervorm aanwezig, zoodat het wenschelijk kan zijn om de olie vóór de destillatie te verzeepen. In deze levertraan zit echter meer dan één vitaminevariëteit. Uit de levertraan wordt ook het vitamine A, dat er ten deele vrij, voor een ander deel als ester, in voorkomt, door vacuumdestillatie op korten afstand gewonnen. Uit de concentraten der esters kan men dan door verzeepen en herdestilleeren zuiver vitamine A, dus den alkohol, winnen.

Een voorbeeld van de destillatie van vitamine A uit traan vindt men in onderstaand tabelletje, ontleend aan de onderzoekingen van Jewell, Mead en Phipps [19]). Het maximum voor de destillatie der esters van vitamine A ligt ongeveer bij 210—220° C; voor den alkohol (vitamine A) ligt het lager en wel bij circa 120° C.

Destillatie van eene olie, die 1.39 % vitamine A bevat.

Fractie	Temperatuur	% der grondstof	Concentratie van A in %	Opbrengst in % van het totaal	
1	160° C	7.7	2.3	13	Totale opbrengst aan vitamine A in het destillaat: 91 %
2	210° C	8.4	6.1	37	
3	225° C	7.9	3.7	21	
4	225° C	8.3	3.0	18	
5	230° C	7.5	0.46	2	
Residu			0.04	2	

Fractie 1 bevat al het vrij voorkomende vitamine A (alkohol) en de vetzuren, die in de grondstof aanwezig waren. Fractie 2 bevat sterol en moet eerst gefiltreerd worden.

In den laatsten tijd is de vitamineconcentratie door vacuumdestillatie op korten afstand van industriëel belang geworden. In 1938 is te Wilmington opgericht eene nieuwe maatschappij: Distillation products, Inc. [20]), die het gezamenlijk eigendom is van de Eastman Kodak Cy. en General Mills, Inc. Het doel dezer maatschappij is de toepassing der vacuumdestillatie op korten afstand ter bereiding van vitamine A en D-producten.

[12]) E. W. Fawcett, J. Soc. Chem. Ind. 58, 44 (1939); Kolloid-Z. 86, 39 (1939).

[13]) K. C. D. Hickman en E. Leb Gray, Ind. Eng. Chem. 29, 1110 (1937), 30, 796 (1938).

[14]) H. I. Waterman en C. van Vlodrop, Werkwijze ter bereiding van voedingsmiddelen, in het bijzonder koekbakkerijproducten en van botervet destillaat ten gebruike hierbij. Ned. Octrooi 43250. Buttererzeugnis für Backzwecke, Imperial Chemical Industries Ltd., H. I. Waterman en C. v. Vlodrop. Oostenr. P. 20902 (1935), ref. in Chem. Zentr. 1936, I 4227; Flavoring and vitaminic substances from butterfat. H. I. Waterman and C. van Vlodrop to Imperial Chemical Industries Ltd. U.S.P. 2144906 (ref. in Chem. Abstracts 33, 3018 (1939).

[15]) Kolloid-Z., l.c. pag. 49.

[16]) Ned. Octr. 49467, 17 Sept. 1940.

[17]) Zie P. Karrer, l.c., p. 745.

[18]) W. Jewell, T. H. Mead en J. W. Phipps, J. Soc. Chem. Ind. 58, 56 (1939).

[19]) l.c.

[20]) News Edition, Ind. Eng. Chem. 16, 365 (1938).

In Engeland is de methodiek sedert 1932 door de British Drug Houses met succes toegepast voor analoge doeleinden [21]).

Ook in Duitschland is voor de methode belangstelling, zooals blijkt uit de gegevens, die hierover door Schott & Gen. te Jena gepubliceerd zijn [22]). Het betreft hier voornamelijk glazen apparatuur, hoewel ook apparatuur uit ander materiaal met eene dagcapaciteit van 1000 kg toen reeds door genoemde firma leverbaar was. Toch moet men wel bedenken, dat het bij het bereiden van vitamines of vitamineconcentraten niet direct om tonnen gaat. Destilleercapaciteiten van 0.02 g/min/cm², d.i. $0.02 \times 60 \times 24 \times 100$ g = 2880 g per 100 cm² oppervlakte per 24 uur, of bijna 3 kg per 24 uur voor een verdampend oppervlak van 1 dm² zullen zeker overschreden kunnen worden. Dit beteekent dus, dat men zelfs met kleine, in het laboratorium gebruikelijke toestellen reeds veel kan produceeren. Nu is het opmerkelijk, dat deze methode in het buitenland, zooals uit het bovenstaande bleek, grootere toepassing heeft gevonden dan in Nederland en koloniën, waar, voor zoover mij bekend, vacuumdestillatie op korten afstand slechts voor wetenschappelijk onderzoek wordt toegepast in een aantal kleine eenheden.

Ik ben er van overtuigd, dat in Holland voor de vacuumdestillatie op korten afstand nog een terrein braak ligt ter bereiding van biologisch werkzame producten.

Delft, Januari 1941.

Discussie.

Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo vraagt: Wat denkt U over de destillatie van vitamine E? Deze stof is gevoelig voor sporen koper bijv. Kan een geheel glazen apparatuur gebruikt worden?

Antwoord: De destillatie op korten afstand van vitamine E is in vacuum op kleine schaal in laboratoriumapparatuur gerealiseerd door Jewell, Mead en Phipps.

Zonder bezwaar kan men deze destillatie in glazen apparaten uitvoeren.

Ir. J. F. Clausen, scheik. ing., vraagt: Is er eene verklaring te geven voor het feit, dat bij 50° C de vitamines niet en de olie wèl gehydreerd werd?

Is bewezen, dat de vitamines in de gehydreerde olie volkomen identiek of alleen in werkelijkheid identiek zijn met de in de oorspronkelijke olie aanwezige vitamines?

Antwoord: Bij hydrogeneeren bij lage temperatuur (50 à 60° C) en bij hoogen waterstofdruk schijnen ook andere verbindingen met een geconjugeerd systeem van dubbele bindingen, zooals de glyceriden van het elaeostearinezuur, soms aanvankelijk vrij goed gespaard te kunnen blijven (zie den tekst der lezing). Eene verklaring is hiervoor niet gegeven.

Bij de proeven met de vitamines A en D is alleen de biologische werkzaamheid der vitamines gecontroleerd en bij het vitamine A tevens de reactie van Carr en Price.

Dr. O. J. Wouters vraagt: 1. Is er iets bekend over de genoemde antioxydantia? 2. Is er iets bekend over vitamine B_1 en B_2?

Antwoord: 1. Voor de literatuur over de destillatie der antioxydantia kan naar de mededeelingen van Fawcett, die deze proeven heeft uitgevoerd, en naar Ned. Octr. 49467, 17 Sept. 1940 (zie tekst der lezing) verwezen worden.

2. In Delft zijn geen destillatieproeven met vitamines B_1 en B_2 verricht. Op grond van de constitutie dezer vitamines kan men verwachten, dat zij destilleerbaar zijn.

Naar aanleiding eener in de vergadering gestelde vraag deelt de spreker ten slotte nog mede, dat het niet noodzakelijk is, dat de desbetreffende vitamines in vet oplosbaar zijn. Zij moeten alleen transportabel zijn in de apparatuur om aan de vacuumdestillatie op korten afstand onderworpen te kunnen worden. Spreker verwijst hiervoor naar de octrooiliteratuur.

66.048.63

AZEOTROPISCHE DESTILLATIE EN RECTIFICATIE *)

door

W. C. BREZESINSKA SMITHUYSEN.

Inleiding. Bij het samenstellen van dit korte overzicht heb ik mij laten leiden door de uitspraak van den wijsgeer Kant, voorkomende in diens Prolegomena, dat ervaring niets anders is dan de ononderbroken samenvoeging van waarnemingen.

Ik heb getracht een samenvatting te geven van de ervaring, verkregen door talrijke onderzoekers op het zoo uitgebreide gebied van het verschijnsel der azeotropie.

Deze samenvatting heb ik noodzakelijkerwijze moeten beperken tot het allervoornaamste. Ik heb gemeend de beperking het best tot stand te brengen door volkomen te abstraheeren van theoretische bespiegelingen en wiskundige beschouwingen.

Definities van azeotropen. Er zijn in sommige systemen met twee of meer volledig mengbare vloeibare bestanddeelen onder bepaalde omstandigheden samenstellingen aan te wijzen, waarvoor de kookdruk (bij constante temperatuur) of de kooktemperatuur (bij constanten druk) extreem wordt.

De samenstelling van het extreem nu draagt den naam van azeotroop.

Omdat in de praktijk gemeenlijk gewerkt wordt bij constanten druk, zal ik mijn terminologie hiermede in overeenstemming houden.

Wij herkennen, al rectificeerende, de azeotropen aan hun eigenschap van extremen te zijn. Deze eigenschap kan in meer huiselijke taal als volgt weergegeven worden: „Een azeotroop kookt òf lager dan

---

[21]) Transactions Soc. Chem. Ind. J. Soc. Chem. Ind. 58, 58 (1939).

[22]) Eine neue Methodik für organ. chem. Arbeiten, 1937.

*) Voordracht, gehouden te Utrecht op 1 Maart 1941 (Symposium „Destillatie en Rectificatie").

de laagst kokende component, of hooger dan de hoogst kokende".

Het aantal stelsels, waarin azeotropen gevonden zijn, is, hoewel begrensd, toch nog zeer groot. Voorzichtig schattende, acht ik een aantal van eenige duizenden systemen, waarvan bekend is, dat er azeotropen in voorkomen, aan den lagen kant.

Voorbeelden van azeotropen in het algemeen.

Om eenige voorbeelden te noemen:

Nagenoeg alle lagere alcoholen vormen met alle koolwaterstoffen, wier kookpunt niet al te veel verschilt van het kookpunt van een gegeven alcohol, azeotropen. Hetzelfde kan gezegd worden van alcoholen met gehalogeneerde koolwaterstoffen, alcoholen met esters, aliphatische zuren met gechloreerde k.w.s., phenolen met ketonen.

Het levenswerk van Maurice Lecat bevat meer voorbeelden dan ik snelsprekend in een uur zou kunnen opnoemen.

Meer gedetailleerd voorbeeld van een azeotroop.

Nemen wij nu eens een bepaalde alcohol, die wij azeotropen laten vormen met eenige k.w.s., opklimmend in kookpunt.

Eenwaardige alcoholen en k.w.s. vormen in den regel azeotropen met een minimum kookpunt.

Het gevolg is, dat, wanneer wij het kookpunt van den azeotroop nagaan in zijn afhankelijkheid van het kookpunt van de k.w.s. (waarbij de alcohol niet gevarieerd wordt), wij waarnemen, dat het kookpunt van den azeotroop monotoon stijgt met dat van de k.w.s. en asymptotisch nadert (van den lagen kant) tot het kookpunt van den alcohol. Nu viseeren wij eens het verschil in kookpunt van den azeotroop met den laagst kokenden component uit het stelsel, en zien dan, dat dit verschil in het gemiddelde grooter wordt naarmate het verschil in kookpunt van den alcohol en de k.w.s. afneemt.

Variatie van den druk.

Tot nu toe bezagen wij de stelsels bij een constanten druk. Experimenteel blijkt in vele gevallen, dat in azeotroop-vormende stelsels de azeotrope samenstelling afhankelijk is van den druk, waaronder het systeem zich bevindt.

Een duidelijk voorbeeld is het stelsel aethylalcohol-water, dat beneden een druk van 70 mm geen azeotroop meer vormt.

Het verschijnsel doet zich niet alleen voor in binaire systemen. Klassiek is het stelsel aethylalcohol-water-benzeen, dat bij 1 at een ternairen azeotroop vormt met 7.4 gew. % water en bij 6 at er een vormt met 12 gew. % water.

Correlatie met andere verschijnselen.

Systemen, welke azeotropen vormen, vertoonen in den regel tegelijkertijd nog andere merkwaardige physisch-chemische verschijnselen, zooals o.a. volumeverandering bij menging, positieve of negatieve mengwarmte. Zoo heeft bijv. het azeotrope systeem benzeen-cyclohexaan een maximale volumedilatatie van 0.4 %. Wanneer isopentaan in zijn azeotropieverhouding (53 %) gemengd wordt met methylformiaat, koelt het mengsel ca. 12° C af.

Aethylalcohol en water geven een zeer aanzienlijke volumecontractie. De situatie nu is als volgt: vormt een stelsel azeotropen, dan treden dergelijke verschijnselen op, maar omgekeerd; niet alle systemen, die volumeveranderingen bij mengen of mengwarmte vertoonen, vormen azeotropen.

Rectificatie.

Het door rectificatie analyseeren van gecompliceerde mengsels van vloeistoffen wordt door het optreden van azeotropen zeer ernstig bemoeilijkt. Een van de gebieden, waar dit zeer duidelijk tot uitdrukking komt, is het onderzoek naar de samenstelling van verdunners voor nitrocelluloselakken. Zulk een verdunner bevat in het algemeen één of meer vertegenwoordigers uit de volgende groepen van stoffen: k.w.s., alcoholen, esters en ketonen. Practisch kan elke stof uit één der groepen met elk der stoffen uit de andere groepen azeotropen vormen.

Desniettemin vertoont het rectificatiebeeld fraaie constant kokende trajecten, maar deze trajecten laten, zonder meer, niet toe uit hun kookpunt en hun lengte quantitatief te concludeeren tot de aanwezigheid van een bepaalden component in het mengsel.

Voorbeeld.

Een standaardcomponent in verdunners voor nitrocelluloselakken is normale butylalcohol. Evenwel wordt deze component als zoodanig nooit door rectificatie alleen in een verdunner aangetoond. In den regel is deze alcohol vergezeld door twee andere standaardcomponenten, te weten tolueen en normaal butylacetaat. Het hangt nu van de onderlinge verhoudingen af, hoe het rectificatiebeeld er uit gaat zien. Is er veel tolueen, dan verschijnt de butanol als binaire azeotroop met tolueen en vormt het butylacetaat een eigen traject. Is er weinig tolueen en weinig acetaat, dan vinden wij geen der drie componenten zuiver als traject, maar verschijnen twee plateaux: de laagst kokende is de binaire azeotroop van tolueen en butanol, de hoogst kokende is de binaire azeotroop van butanol en butylacetaat. Wanneer men niet gewend is aan dergelijke toestanden, noch er op rekent, is het rectificatiebeeld van een lakverdunner in den beginne lichtelijk verwarrend.

Uit bovenstaande beschrijving blijkt het groote belang om te kunnen beschikken over zoo uitgebreid mogelijke gegevens omtrent kookpunt en samenstellingen van binaire en ternaire azeotropen.

Zeer vele binaire azeotropen zijn bekend, waardoor met eenige ervaring de rectificatie-grafiek van een lakverdunner toch wel weer te interpreteeren valt.

Vorming van azeotropen met het doel een scheiding teweeg te brengen.

Bleek in het voorafgaande het verschijnsel der azeotropie een hinderpaal te zijn bij het door rectificeeren analyseeren van mengsels, thans willen wij omgekeerd aantoonen, hoe de vorming van azeotropen de scheiding van twee of meer componenten eerst mogelijk maakt.

Denken wij eens aan het stelsel mierenzuur-water, dan blijkt het onmogelijk, uitgaande van verdund mierenzuur, door rectificatie een watervrij product te winnen. Het systeem bevat nl. een azeotroop met een

maximum kookpunt, waarbij het zuurgehalte ca. 78 % bedraagt. Gaat men verdund zuur scherp rectificeeren, dan wordt eerst water verwijderd tot een concentratie van 78 % zuur bereikt is, waarna dit constant kokende mengsel overgaat.

Verder komen wij met de scheiding door aan het mengsel een derde stof toe te voegen, welke met het water alleen een azeotroop vormt, lager kokend dan mierenzuur, terwijl deze stof met het zuur niet mag reageeren.

Reeds jaren her werd hiervoor gebruikt butanon, dat met water een azeotroop vormt, kokende bij 73.5° C en bevattende 11 gew. % water. Omdat ons mengsel van mierenzuur 22 % water bevat en de azeotroop van butanon en water 11 %, moeten we op 100 gram zuurmengsel ten minste 178 g butanon toevoegen om alle water te kunnen verwijderen. Het watervrije mierenzuur wordt derhalve als restant verkregen.

Dit nu is het eenvoudigste voorbeeld van een scheiding, teweeggebracht door een azeotrope rectificatie.

In verreweg de meeste gevallen liggen de zaken veel onaangenamer, hoofdzakelijk doordat vrijwel nooit een derde stof kan aangegeven worden, die alleen met den te verwijderen component een lager kokende azeotroop wenscht te vormen.

Het standaard-voorbeeld, waarbij zoo ongeveer alle complicaties, die bij een azeotrope scheiding kunnen optreden, aanwezig zijn, is de bereiding van watervrije aethylalcohol.

De technische oplossing van deze bereiding is historisch in drie duidelijk te onderscheiden phasen verloopen, eer het volledige, economische bedrijf gevonden was.

Aethanol, dat gewonnen wordt uit gistingsprocessen, waarbij primair een product verkregen wordt met veel water, kan door rectificatie alleen nooit hooger geconcentreerd worden dan tot op ca. 96 %. Dit is de binaire azeotroop met een minimum kookpunt van den alcohol met water.

Zoeken wij, in analogie met ons voorbeeld van het mierenzuur, naar een hulpstof, welke met water alleen een azeotroop vormt, dan blijkt zoo'n component niet te vinden te zijn, hetgeen, gezien de nauwe verwantschap van alcohol en water, niet zoo bevreemdend is. De in aanmerking komende stoffen vormen met water en alcohol gezamenlijk ternaire azeotropen, waarmede het wel mogelijk is watervrijen alcohol te vervaardigen, maar ten koste van een zekere hoeveelheid alcohol, die in den ternairen azeotroop verloren gaat.

Dit nu is de eerste historische phase. Sydney Young octrooieerde omstreeks 1901, dat door gebruik te maken van hulpstoffen, zooals k.w.s., gechloreerde k.w.s., esters (of mengsels van deze stoffen), die met alcohol en water ternaire azeotropen met een minimum kookpunt vormen, het mogelijk was watervrijen aethylalcohol te vervaardigen.

Sydney Young werkte ladingsgewijze, waarbij de alcohol in den ternairen azeotroop verloren ging. In deze eerste historische phase werd alleen gebruik gemaakt van het feit, dat de ternaire azeotroop lager kookt dan de alcohol.

De tweede historische phase ving aan, toen Kubierschky eenige jaren later een tweede eigenschap van sommige ternaire azeotropen ging toepassen.

De ternaire azeotropen van alcohol, water en een der hulpstoffen als k.w.s., gechloreerde k.w.s., esters, ... hebben de eigenschap, dat zij bij afkoeling splitsen in twee lagen.

De eene laag is arm aan water en rijk aan hulpstof, de andere laag is rijk aan water en alcohol maar arm aan hulpstof.

Kubierschky zag in, dat in dit feit een groote mogelijkheid school. Hij vulde evenals Sydney Young zijn ketel met verdunden alcohol en voegde benzeen toe. Nu kwam het verschil: Sydney Young deed er zooveel benzeen bij als noodig was om *alle* water als ternaire azeotroop af te voeren. Kubierschky deed er echter veel minder benzeen bij, maar verbond aan zijn rectificatiekolom een separator, waarin de ternaire azeotroop zich scheidde in twee lagen. De laag rijk aan water voerde hij af, de laag rijk aan hulpstof voerde hij terug in de kolom. Had Sydney Young het verlies aan alcohol, dat in den geheelen ternairen azeotroop aanwezig was, Kubierschky verloor alleen diè hoeveelheid alcohol, welke zich bevindt in de waterrijke laag.

Nog in dezelfde tweede historische phase viel een tweede gedachte van Kubierschky. Tot nu toe werd er ladingsgewijze gedestilleerd. Als volgende verbetering voerde Kubierschky het ononderbroken rectificeeren in. Deze tweede historische phase, die dus afsloot met de ononderbroken azeotrope rectificatie, beleefde zijn triomf omstreeks 1913. Het duurde ruim 10 jaar eer de alcoholbereiding in zijn historische derde phase kwam.

Het was Otto von Keusler, die in 1924 octrooieerde, dat de ononderbroken azeotrope rectificatie met een veel beter rendement bij hoogeren druk kon worden uitgevoerd.

Bij 1 atmosfeer bevat de ternaire azeotroop 7.4 gew. % water en 74.1 % benzeen. Bij 6 at bevat de ternaire 12 % water en 60 % benzeen. Hieruit volgt, dat bij 6 at (per circuleerende hoeveelheid benzeen) twee maal zooveel water wordt verwijderd als bij 1 atmosfeer.

Hiermede is de principieele ontwikkeling van de bereiding van watervrije alcohol afgesloten, omdat er geen andere mogelijkheden van fundamenteelen aard meer aanwezig zijn om ternaire azeotropen te bezigen.

De verdere ontwikkeling, na 1924, vertoont dan ook geen nieuw gezichtspunt meer, maar heeft betrekking op allerlei technische details, andere hulpstoffen, betere warmte-economie en constructieve verbeteringen.

Nog eenige andere azeotrope processen zijn technisch uitgewerkt, waarvan wel de belangrijkste zijn het concentreeren van verdund azijnzuur, waarbij gebruik gemaakt wordt van hulpstoffen, die alleen met water azeotropen vormen en het veresteren van verdund azijnzuur met verdunde aethylalcohol, waarbij het eigenaardigste proces dàtgene is, waarbij het gevormde product (aethylacetaat) zelf fungeert als azeotrope hulpstof.

Apparatuur-kwesties.

De voornaamste onderdeelen van een toestel voor azeotrope rectificatie zijn de rectificatiekolom en de separator, waarin, uit den binairen of ternairen azeo-

troop, de hulpstof teruggewonnen wordt. In vele gevallen is afkoelen, met als resultaat: splitsing in lagen, gevolgd door decanteeren, voldoende, maar niet altijd. De azeotroop, die wij bezigden voor het bereiden van watervrij mierenzuur, zijnde de azeotroop van water en butanon, splitst zich bij afkoeling tot kamertemperatuur niet in twee lagen. Bij dit proces zullen wij gebruik moeten maken van extractie.

Gecompliceerder voorbeeld: continue verestering van methanol met mierenzuur.

Tot slot wil ik een schetsmatig voorbeeld geven van een ononderbroken verestering, waarbij het reactiewater als azeotroop verwijderd wordt. Het voorbeeld is iets gecompliceerder dan dat van den aethylalcohol en werd jaren geleden in een geheel glazen apparatuur uitgevoerd. Het gaat hierbij om de ononderbroken bereiding van methylformiaat, indien ter beschikking staan: technisch geconcentreerd mierenzuur en watervrije methanol.

De apparatuur bestond uit een veresteringskolom, een azeotrope kolom, een separator en een concentratie-inrichting voor het extractiemiddel, dat in den separator gebezigd werd tot scheiden van den azeotroop. In de azeotrope kolom voerden wij het technische waterhoudende mierenzuur, dat met butanon azeotroop ontwaterd werd. Onder uit deze kolom wordt watervrij mierenzuur gevoerd naar een menger en gemengd met methanol. Het mengsel van 1 gmol methanol en 2 gmol mierenzuur treedt in het midden van de veresteringskolom binnen. Boven uit de veresteringskolom destilleert zuiver methylformiaat, onder aan de veresteringskolom wordt 1 grammol mierenzuur met 1 grammol reactiewater afgevoerd naar de azeotrope kolom, om gemengd met een hoeveelheid versch zuur, overeenkomend met 1 grammol watervrij mierenzuur, ontwaterd te worden. Boven uit de azeotrope kolom treedt de binaire azeotroop van butanon en water, die, na afkoeling, in den separator geëxtraheerd wordt met een oplossing van 30 g chloorcalcium in 70 g water.

Uit den separator komt nagenoeg watervrij butanon, dat naar de azeotrope kolom gevoerd wordt, en een verdunde chloorcalcium-oplossing. De verdunde chloorcalcium-oplossing wordt door toevoer van warmte weer geconcentreerd en teruggevoerd in den separator. Uit de concentratie-inrichting ontwijkt tenslotte het reactiewater, vermeerderd met het water, dat in het technische mierenzuur aanwezig was.

Het bleek mogelijk in een klein laboratoriumapparaat op deze wijze dagen achtereen eenige kilogrammen methylformiaat per uur te maken.

Hiermede meen ik mijn voordracht te moeten beeindigen. Ik hoop er in geslaagd te zijn U in mijn, noodzakelijkerwijze zeer korte uiteenzetting eenige indrukken gegeven te hebben van de hoofdzaken, die betrekking hebben op de azeotrope rectificatie.

Amsterdam, Maart 1941.

678.733

STAMIKOL EN ZIJN TOEPASSING IN DE RUBBERINDUSTRIE [1])

door

D. J. VAN WIJK.

Mededeeling No. 2 van het Rubberinstituut T.N.O. [2]).

1. *Inleiding.*

Toen in het najaar 1940 de beschikbare hoeveelheid ruwe rubber op onrustbarende wijze afnam en de drastische vermindering van het verbruik, alsmede de toen reeds ruime toepassing van gemalen oude rubber en geregenereerde rubber (rubberregeneraat) niet in staat bleken het dreigende gevaar voor rubbertekort te bezweren, werd door het Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart een commissie in het leven geroepen voor vervangingsproducten van rubber, waarin ook de Rijksrubberdienst vertegenwoordigd was. De taak dezer Commissie was maatregelen te beramen om in dit dreigende tekort aan grondstof te voorzien, eventueel ook door fabricage van synthetische producten.

Hierbij moest natuurlijk rekening worden gehouden met beschikbare grondstoffen en aanwezige apparaten.

Het bleek een gelukkige omstandigheid, dat het Stikstofbindingsbedrijf van de Staatsmijnen in Limburg reeds de noodige voorbereidende stappen had verricht om te komen tot de fabricage van een polythioplast. Dank zij de voortvarendheid van dit bedrijf kon spoedig met den aanmaak van een synthetische rubberachtige thioplast worden begonnen, waaraan de naam *„Stamikol"* gegeven werd. Deze triviaalnaam houdt geen verband met de samenstelling van het product, doch werd gekozen, omdat daarmede de maker er van werd aangeduid.

In de maand Maart 1941 werden de eerste proefmonsters ter onderzoek ingezonden; in April en Mei kon de Rijksrubberdienst uitvoerige onderzoekingen met grootere monsters verrichten en in Juli werd met aanmaak op technische schaal begonnen.

Alvorens nader op het product zelf en zijn eigenschappen in te gaan, moge een korte uiteenzetting gegeven worden van de vormingswijze van de klasse polythioplasten, waartoe stamikol behoort, van de structuur, den invloed van het aantal S atomen en van het vermoedelijke vulcanisatiemechanisme.

2. *Beschouwingen over de vorming en de structuur van polythioplasten* [3]).

De algemeene grondvorm van de hier te bespreken polymerisatie of condensatie van bi-functioneele verbindingen tot lineaire hoogmoleculaire polymeeren is de volgende:

---

[1]) Voordracht, gehouden op 13 December 1941 te Amsterdam voor de Sectie voor Bedrijfschemie van de Ned. Chem. Vereeniging. Figuren verstrekt door den schrijver.

[2]) De voormalige Rijksrubberdienst werd 16 Nov. 1941 in beheer overgedragen aan de Nijverheidsorganisatie T.N.O.

[3]) J. C. Patrick, The formation of high polymers by condensation between metallic polysulfides and dihalogenated hydrocarbons and esthers. Trans. Faraday Soc. **32**, 347 (1936).

$$2\,(XCH_2RCH_2X) + 2\,MS_xM \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 4\,MX + -CH_2RCH_2S_xCH_2RCH_2S_x-$$

waarin X een halogeen voorstelt.

Strikt genomen, is deze reactie feitelijk meer als een condensatie dan als een polymerisatie op te vatten, doch dit onderscheid zal hier verder buiten beschouwing worden gelaten. Eenige voorbeelden van dergelijke reacties zijn:

1) $ClCH_2Cl + M_2S_x \longrightarrow -CH_2S_xCH_2S_xCH_2S_x-$.
2) $Cl(CH_2)_2Cl + M_2S_x \longrightarrow -(CH_2)_2S_x(CH_2)_2S_x-$.
3) $ClC_2H_4OC_2H_4Cl + M_2S_x \longrightarrow$
$\longrightarrow -C_2H_4OC_2H_4S_xC_2H_4OC_2H_4S_x-$.

Bij de op dergelijke wijze gevormde polymeeren, waarin de monomeeren door zwavel aan elkaar zijn gebonden, zijn er verschillende met een rubberachtig karakter.

Op voorbeeld 2 zullen wij nader ingaan. Laat men dichlooraethaan met een aequimolaire hoeveelheid natriumtetrasulfide reageeren, in tegenwoordigheid van een dispersiemiddel, bijv. magnesiumhydroxyde, dan vormt zich een latex-achtige suspensie van een polymeer, vermoedelijk volgens het schema:

a) $ClCH_2CH_2Cl + NaS_4Na \longrightarrow ClCH_2CH_2S_4Na + NaCl$.
b) $ClCH_2CH_2S_4Na + ClCH_2CH_2S_4Na \longrightarrow$
$\longrightarrow ClCH_2CH_2S_4CH_2CH_2S_4Na + NaCl$ enz

Dit polymeer vertoont, na coagulatie met een zuur, rubberachtige eigenschappen en heeft de empirische formule: $C_2H_4S_4$, derhalve met 82 % zwavel. De Amerikaansche benaming is Thiokol A.

Wanneer de polymerisatie goed wordt uitgevoerd, is de zwavel inderdaad chemisch gebonden en kan, bijv. door extractie met kokende aceton, niet verwijderd worden.

Het product is onoplosbaar in de meeste organische oplosmiddelen. Voor de structuur van het polymeer bestaan verschillende mogelijkheden. Bij het opstellen van de meest waarschijnlijke structuur gelden de volgende overwegingen en experimenteel gevonden feiten:

1. Er is geen goede reden om te veronderstellen, dat de oorspronkelijke structuur van de koolwaterstof zelf gewijzigd zou worden.

2. Bij behandeling van de suspensie van het polymeer $(C_2H_4S_4)_x$ met natriumhydroxyde bij 80 à 90° C, wordt natriumtetrasulfide gevormd en een poedervormig residu met een empirische samenstelling van $C_2H_4S_2$ met geheel andere eigenschappen. Dit residu vormt met versche NaOH practisch geen Na-polysulfide meer. Blijkbaar zijn 2 der 4 S-atomen bewegelijker dan de andere.

3. Worden aan 1 grammol. van het residu: $C_2H_4S_2$ 2 gramatomen S toegevoegd en wordt het mengsel bij aanwezigheid van eenige tienden procenten van een alkalischen versneller (bijv. diphenylguanidine) gedurende 24 uur verhit op 120° tot 130° C, dan wordt het oorspronkelijke polymeer weer verkregen.

4. Deze zwaveladditie is niet te verwezenlijken, wanneer zich slechts één zwavelatoom in het polymeer bevindt, zooals bijv. bij het polyaethaanmonosulfide:

$$\ldots\ldots -CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-S- \ldots\ldots$$

5. De waarschijnlijke aanwezigheid van eenig natriummonosulfide in het gebruikte tetrasulfide kan aanleiding geven tot vorming van thio-aethergroepen in het polymeer.

De volgende conclusies zijn derhalve gewettigd:

a. de monomeere groep is: $-CH_2CH_2SS-$, dus met twee S-atomen in den onvertakten keten;
b. bij aanwezigheid van meer dan twee S-atomen per monomeere groep zijn deze vermoedelijk als zijtakken gebonden;
c. na coagulatie met zuur zullen de eindgroepen vermoedelijk SH-groepen zijn.

Deze conclusies leiden tot de structuur:

$$HS.CH_2.CH_2.\underset{\underset{S}{\|}}{S}.\underset{\underset{S}{\|}}{S}.CH_2CH_2.\underset{\underset{S}{\|}}{S}.\underset{\underset{S}{\|}}{S}\ \ldots\ldots\ CH_2.CH_2.SH.$$

Misschien bevinden zich hier en daar thio-aethergroepen: $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$ in de ketens.

De configuratie $-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-$ is identiek met: $-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\overset{\overset{S}{\|}}{S}-$.

3. *Invloed van het aantal S-atomen per groep.*

De vraag rijst nu, hoe deze S-atomen de eigenschappen van polythioplasten van verschillende koolwaterstoffen beïnvloeden. Een greep uit het overzicht van Patrick geeft hierop antwoord:

Tabel I.
Invloed van het aantal S-atomen.

Monomeer	Uiterlijk
$-CH_2S-$	hard poeder
$-CH_2S_2-$	idem
$-CH_2S_{3\ of\ 4}-$	rubberachtig
$-C_2H_4S-$	hard poeder
$-C_2H_4S_2-$	idem
$-C_2H_4S_{3\ of\ 4}-$	rubberachtig (Thiokol A)
$-C_2H_4OC_2H_4S-$	hard poeder
$-C_2H_4OC_2H_4S_2-$	rubberachtig (Thiokol D)
$-C_2H_4OC_2H_4S_{3\ of\ 4}-$	rubberachtig (Thiokol B)

Hieruit blijkt, dat bij de alkylpolysulfiden, tenminste 3 atomen per groep noodig zijn om aan het materiaal rubberachtige eigenschappen te verleenen. Bij de polysulfiden, afgeleid van de aethers, blijken reeds 2 S-atomen voldoende te zijn.

Het in aether-binding aanwezige zuurstofatoom heeft blijkbaar een merkwaardigen invloed op de structuur, welke verantwoordelijk is voor de mechanische eigenschappen. Hierop zal echter niet nader worden ingegaan. Opgemerkt wordt nog, dat Thiokol D de beste rubberachtige eigenschappen vertoont.

4. *Vulcanisatie van thioplasten.*

Bij rubber heeft vulcanisatie plaats door verhitting in tegenwoordigheid van extra toegevoegde zwavel of zwavelverbindingen. De vulcanisatie uit zich in een sterker, strammer, meer elastisch, meer thermoresistent en minder oplosbaar worden van het materiaal, vermoedelijk tengevolge van driedimensionale netvorming.

Bij verhitting van polythioplasten in tegenwoordigheid van zinkoxyde doen zich overeenkomstige verschijnselen voor als bij de vulcanisatie van rubber. Het verhittingsproces van deze thioplasten zal daarom kortweg eveneens „vulcanisatie" genoemd wor-

den. Patrick[4]) veronderstelt, dat hierbij oxydatie èn verdere polymerisatie optreedt. Oxydeerende stoffen, zooals nitrobenzeen, benzoylperoxyde e.d. versnellen de „vulcanisatie", reduceerende agentia, zooals pyrogallol, zinkstof e.d. vertragen deze. Voorts is na vulcanisatie steeds zinksulfide aan te toonen. Misschien is het mechanisme:

$$HS{-}(C_2H_4S_4)_x{-}SH + HS{-}(C_2H_4S_4)_y{-}SH + 2\,ZnO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HS{-}(C_2H_4S_4)_{x+y}{-}SH + H_2O + 2\,ZnS.$$

De driedimensionale netvorming, waardoor de verbetering van de mechanische eigenschappen verklaard wordt, zou volgens Spielberger[5]) als volgt kunnen worden voorgesteld.

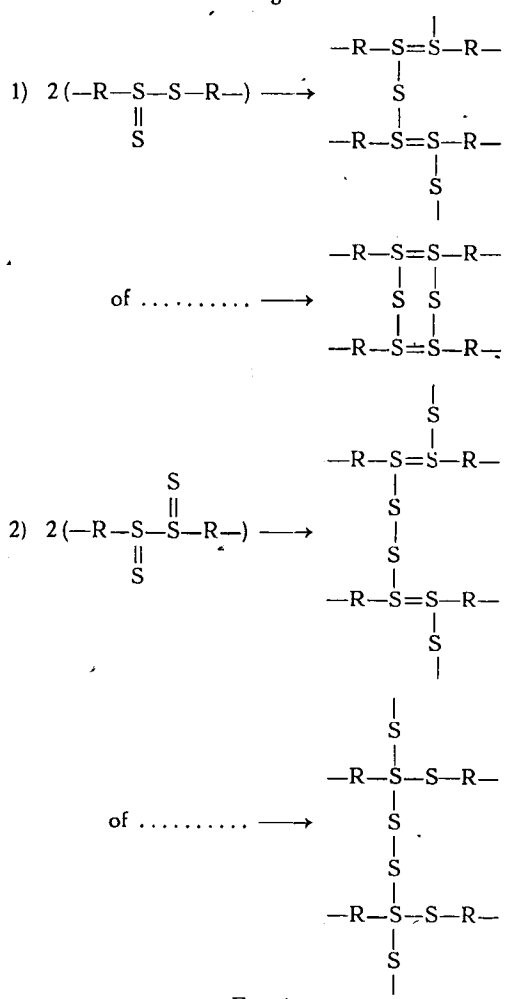


Fig. 1.
Mogelijke netvorming bij vulcanisatie van polythioplasten.

Tabel II.
Mechanische eigenschappen van typische Thiokol mengsels.

Mengsel:	Thiokol	100	dln.	
	D. P. G.	0.35	„	toe te voegen als master-batch
	Thiuram	0.10	„	
	Rubber	5	„	
	Zinkoxyde	10	„	
	Gaszwart	25	„	
	Stearinezuur	0.5	„	

Mengsel met	Trekvastheid kg/cm²	Rek bij breuk %	Hardheid (Shore A)
Thiokol A	55	309	78
„ B	36	332	68
„ D	52	410	62

[4]) Loc. cit.
[5]) G. Spielberger, Thioplaste, deren Herstellung und Verwendung. Kautschuk 13, 137 (1937).

De mechanische eigenschappen van typische thiokolmengsels zijn in tabel II weergegeven. De trekkrommen van een mengsel van Thiokol D zijn in fig. 2 afgebeeld, waarin met een stippellijn de trekkromme van een rubbermengsel zonder vulstoffen is weergegeven. Hieruit blijkt, dat Thiokol D, dat nog de beste rubberachtige eigenschappen bezit, belangrijk bij rubber ten achter staat.

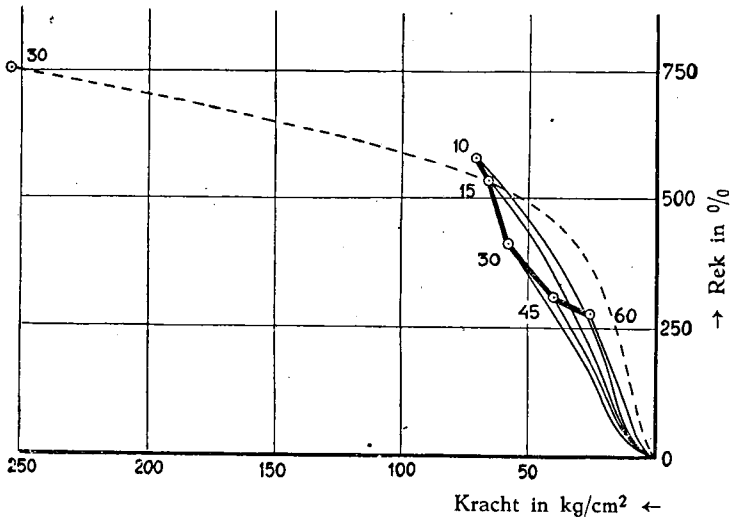


Fig. 2.

Trekkrommen:
——— van een gevulcaniseerd Thiokol D-mengsel. (Samenstelling: zie Tabel II).
– – – – van een rubbermengsel zonder vulstoffen.
De getallen bij de eindpunten geven den vulcanisatietijd in minuten aan bij 142° C, resp. 147° C.

De meest in het oog springende eigenschap van de polythioplasten is hun onoplosbaarheid en geringe zwelling in organische oplosmiddelen. Dit was dan ook de voornaamste reden van hunne toepassing in normale tijden. Een beeld van de zwelling geeft

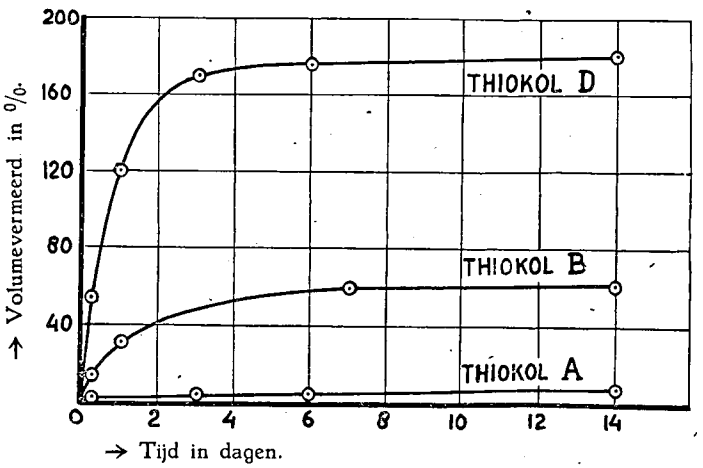


Fig. 3.

Zwelling van mengsels van Thiokol A, B en D in benzeen bij 20° C.
Samenstelling van de mengsels: zie Tabel II.

fig. 3, waarin de volumevermeerdering van gevulcaniseerde mengsels van Thiokol A, B of D in benzeen is weergegeven. Naarmate de rubberachtige eigenschappen meer uitgesproken zijn, neemt de zwelling toe.

Na deze uiteenzetting kan thans tot bespreking van de stamikol zelve worden overgegaan.

5. *Bereiding en eigenschappen van stamikol en van mengsels daarvan.*

Stamikol wordt bij het Stikstofbindingsbedrijf van de Staatsmijnen bereid uit dichlooraethaan en natriumtetrasulfide. Het product komt derhalve het meest overeen met het Amerikaansche product Thiokol A. Dat de keuze op deze thioplast viel, welke, wat rubberachtige eigenschappen betreft, ongetwijfeld achterstaat bij de thioplasten, bereid uit dichlooraethylaether, heeft zijn reden daarin, dat dichlooraethaan beschikbaar was, althans hier te lande zonder veel moeite gemaakt kan worden, hetgeen met dichlooraethylaether niet het geval was.

De bereiding geschiedt in apparaten, welke in hoofdzaak aanwezig waren en welke met geringe wijzigingen voor dit procédé konden worden geschikt gemaakt. Over de bereiding zelve zal hier niet in bijzonderheden getreden worden.

Ruwe stamikol is een rubberachtig product, geel van kleur en met een naren, hinderlijken geur, welke vermoedelijk afkomstig is van mercaptanen, die tengevolge van onreinheden worden gevormd.

Akobjanoff[6]) veronderstelt, dat bijv. kleine hoeveelheden Na_2S in het polysulfide aanleiding kunnen geven tot vorming van kwalijk riekende mercaptanen:

$$Na_2S + H_2O \longrightarrow NaSH + NaOH$$

$$2\ NaSH + C_2H_4Cl_2 \longrightarrow \begin{array}{l} C_2H_2{-}SH \\ | \\ C_2H_2{-}SH \end{array} + 2\ NaCl.$$

(aethyleen-mercaptaan)

Ook kunnen kleine hoeveelheden dichlooraethaan aanwezig zijn, welke een geur verspreiden. Verder zouden 2 moleculen van het mercaptaan door ringsluiting een dithioaether kunnen geven, onder vorming van H_2S:

$$2 \begin{array}{l} C_2H_2{-}SH \\ | \\ C_2H_2{-}SH \end{array} \longrightarrow S\begin{array}{l} \diagup CH_2{-}CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup \end{array}S + 2\ H_2S$$

Het ruwe product verandert bij bewaren practisch niet. Van een in Mei ontvangen monster bedroeg de hardheid bij ontvangst 46 en na 5 maanden 50 Shore-durometer eenheden (type A). Het soortelijk gewicht is in dien tijd practisch niet veranderd.

Het product is thermoplastisch en het kan op mengwalsen geplasticeerd worden. Bij verhitting verspreidt het een sterken, stekenden, de oogen prikkelenden damp, vandaar dat het plasticeeren steeds op koude walsen wordt verricht. De in de rubberindustrie gebruikelijke weekmakers hebben geen invloed op de plasticiteit van stamikol, basische vulcanisatieversnellers, zooals diphenylguanidine (D.P.G.), daarentegen wel.

Het plasticiteitsverloop van stamikol, tijdens het plasticeeren op koude mengwalsen is in tabel III weergegeven.

Hieruit blijkt, dat D.P.G. inderdaad een sterk plasticeerende werking uitoefent, thiuram *) daarentegen niet.

[6]) L. G. Akobjanoff, Le Thiokol et les mélanges, résistant aux solvants organiques. Caoutchouc & gutta-percha 33, 17429 (1936).

*) Tetramethylthiuramdisulfide.

Tabel III.

Plasticiteit van Stamikol.

(Dikte in 0.01 mm na belasting gedurende 15″ bij 100° C).

	Vóór het plasticeeren	Na plasticeeren gedurende		
		4 min	7½ min	11 min
Stamikol	9	10	12	12
Stamikol + 0.5 % DPG	—	4	4	4 [1])
Stamikol + 0.1 % DPG	—	4.5	7	7
Stamikol + 0.1 % DPG + 0.05 % Thiuram	—	4	7	8
Stamikol na 3 mnd. bewaren	16	—	—	—

[1]) Dit mengsel wordt bij bewaren spoedig hard.

Het geplasticeerde product kan nu gemengd worden met rubber, rubberregeneraat, vulstoffen en hulpstoffen. Daar de opzet van het gebruik van stamikol vooral beoogde het regeneraatverbruik te verminderen, werd bij het technologisch onderzoek speciaal aandacht geschonken aan de vervaardiging en de eigenschappen van mengsels van stamikol en rubberregeneraat, voornamelijk in de verhouding 1 : 2, doch daarnaast ook in andere verhoudingen.

De mechanische eigenschappen van mengsels met verschillende hoeveelheden regeneraat zijn in tabel IV weergegeven.

Tabel IV.

Samenstelling en mechanische eigenschappen van stamikol-regeneraat mengsels. Gevulcaniseerd 45 min. bij 142° C.

Grond- en hulpstoffen	Aantallen gewichtsdeelen in de mengsels			
Stamikol	100			
D. P. G.	0.1			
Thiuram	0.05			
Zinkoxyde	10			
Stearinezuur	0.5			
Gaszwart	25	—	—	—
Regeneraat	10	50	100	200
Trekvastheid, kg/cm²	32	35	45	47
Rek bij breuk, %	406	298	381	302
Hardheid (Shore A)	68	57	52	50
Blijvende rek in % van de oorspr. lengte:				
na 10 % rek	4	3	4	2
na 20 % rek	6	4	6	4
Achteruitgang in % na de versnelde duurzaamheidsproef *).				
Trekvastheid	—	—	—	0
Rek bij breuk	—	—	—	23
Volumevermeerdering in % na 3 × 24 uur bij 20° C in:				
Benzeen	—	—	—	156
Waschbenzine	—	—	—	106

*) 1 × 24 uur bij 70° C in zuurstof onder een druk van 20 kg/cm².

Uit de uitkomsten blijkt, dat door vergrooting van de hoeveelheid regeneraat de trekvastheid toeneemt, de hardheid en de rek bij breuk afnemen, de blijvende rek vermindert en de zwelling in organische oplosmiddelen toeneemt. In fig. 4 zijn eenige trekkrommen van een mengsel van 100 dln stamikol en 200 dln. regeneraat afgebeeld.

Ook de gevulcaniseerde stamikol-regeneraatmengsels blijven, mits goed gevulcaniseerd, bij bewaren onveranderd. Van een mengsel met 200 deelen regeneraat bedroeg de hardheid:

1 dag na vulcanisatie: 70 Shore durometereenheden (type A).

5 maanden na vulcanisatie: 72 Shore durometereenheden (type A).

Wat gebeurt er eigenlijk bij de vulcanisatie van dergelijke mengsels?

Uit onderzoekingen bij den Rijksrubberdienst is gebleken, dat naast „vulcanisatie" van stamikol ook vulcanisatie van het regeneraat optreedt, waarvoor

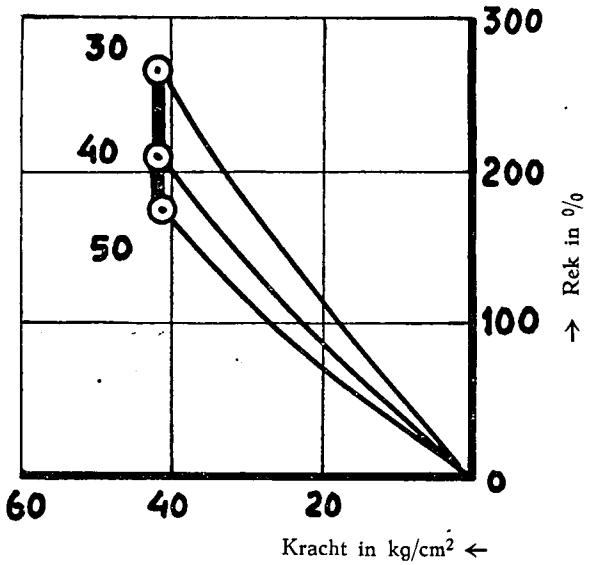


Fig. 4.

Trekkrommen van een stamikol-regeneraatmengsel. (Samenstelling: zie Tabel V).

stamikol als zwavel-donator fungeert. Deze vulcanisatie kan versneld worden door toevoegen van normale vulcanisatieversnellers.

In fig. 5 zijn de trekkrommen van mengsels van 100 dln. stamikol en 100 dln. rubber met hulpstoffen weergegeven. Het blijkt, dat bij het mengsel zonder ZnO, dus waarbij de stamikol zelf niet gevulcaniseerd wordt, een duidelijke vulcanisatie van de rubber is waar te nemen.

Bij het mengsel met ZnO wordt ook de stamikol gevulcaniseerd, zoodat het resultaat als een superpositie van de beide vulcanisaties kan worden beschouwd.

Dit op zich zelf zéér interessante verschijnsel maakt het derhalve overbodig aan de mengsels extra zwavel toe te voegen.

Aan stamikol-regeneraatmengsels kunnen verschillende vulstoffen, zooals gaszwart, norit, gemalen krijt, kaoline, e.d. en ook factis worden toegevoegd, echter niet in zoodanige hoeveelheden als aan rubbermengsels. Hierbij dient nl. in aanmerking genomen te worden, dat het regeneraat reeds min of meer vulstoffen kan bevatten. De invloed van verschillende vulstoffen is bij den Rijksrubberdienst bestudeerd ter voorlichting van de industrie.

De onaangename geur van stamikol-regeneraatmengsels, welke vooral hinderlijk is bij het openen van de vulcanisatievormen, dus wanneer de artikelen nog warm zijn, kan worden tegengegaan door toevoeging van teerproducten of van odoranten. Goede resultaten gaven steenkolenteer, rubberol E en O (N.V. Defa, Arnhem) en methylsalicylaat.

In beide gevallen wordt de geur feitelijk overheerscht door een anderen, minder hinderlijken geur. Bij normale temperatuur is de geur weinig hinderlijk.

Een moeilijkheid is nog steeds het in oplossing brengen van stamikol of van stamikol-regeneraatmengsels. Een onschadelijk, weinig brandbaar oplosmiddel met een voldoende laag kookpunt is nog niet gevonden. In de literatuur worden wel verschillende oplosmiddelen aanbevolen, doch deze hebben alle een te hoog kookpunt om voor het maken van klevende soluties te kunnen dienen. Met behulp van zwavel-

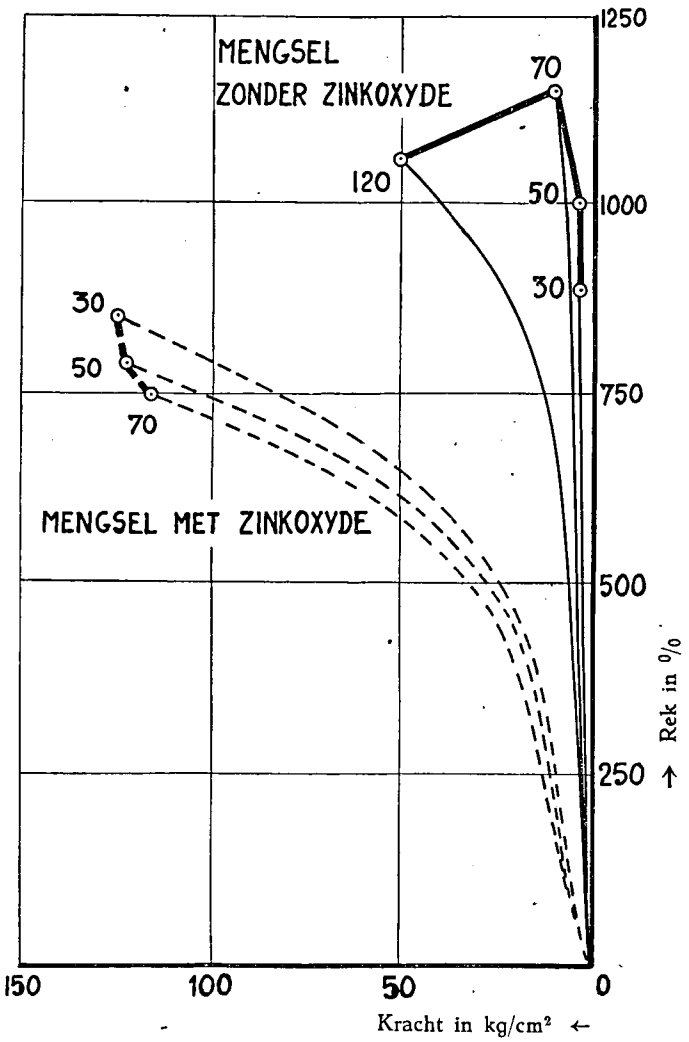


Fig. 5.

Trekkrommen van gevulcaniseerde stamikol-rubbermengsels zonder en met zinkoxyde.

koolstof is stamikol, geplasticeerd met 2 % dibenzothiasyldisulfide (vulkacit D.M.) en 1 % tetramethylthiuramdisulfide (vulkacit Thiuram of Tuads), in suspensie te brengen, doch dit oplosmiddel heeft de nadeelen van giftigheid en groote brandbaarheid.

Ook de bereiding van stamikol-latex, geschikt voor de vervaardiging van dompelartikelen, geeft nog moeilijkheden. Aan de oplossing van dit probleem wordt nog gewerkt.

Behalve de reeds genoemde punten zijn bij den Rijksrubberdienst nog tal van andere eigenschappen van stamikol-regeneraatmengsels bestudeerd, alvorens tot het gebruik van stamikol in de rubberindustrie werd overgegaan. Een overzicht van de gevonden waarden van een typisch mengsel geeft tabel V.

Hieruit blijkt, dat de blijvende rek vrij gering is, de slijtage eveneens. De scheurvastheid is laag, doch deze kan door toevoeging van gaszwart verbeterd worden.

De waterabsorptie is vrij groot. Vermoedelijk wordt dit veroorzaakt door het in het mengsel aan-

Tabel V.

Samenstelling en mechanische eigenschappen van een typisch stamikol-regeneraatmengsel.

Stamikol	100	dln.
Regeneraat	200	„
D. P. G.	0.1	„
Thiuram	0.05	„
Zinkoxyde	10	„
Stearinezuur	0.5	„

Trekvastheid kg/cm^2:	45
Rek bij breuk, %:	230
Hardheid (Shore A):	60
Blijvende rek in % van de oorspronkelijke lengte:	
na 10 % rek	2
na 20 % rek	4
Slijtage, mm^3 per kgm	2.29
Scheurvastheid, kg/cm^2	26
Waterabsorptie, g/m^2	72
Bestendigheid tegen ozon:	zéér goed.
Aantal buigingen tot breuk:	circa 400.000 tot 600.000.
Gedrag na 6 dagen bij —20° C:	wordt harder, doch blijft goed buigbaar.

wezige rubberregeneraat, waarin dikwijls weefselresten aanwezig zijn. In verband hiermede worden voor electrotechnische toepassingen mengsels met zeer weinig regeneraat gebruikt.

De bestendigheid tegen ozon is beter dan die van rubbermengsels.

De weerstand tegen vermoeidheid, aangegeven door het aantal buigingen, dat het materiaal kan ondergaan voordat breuk optreedt, is, hoewel minder dan die van rubbermengsels, niettemin bevredigend. Voor toepassing als zoolrubber is dit van groot belang.

Het gedrag bij lage temperatuur is eveneens bevredigend. Artikelen, vervaardigd uit stamikol-regeneraatmengsels, kunnen derhalve zonder bezwaar bij de hier te lande optredende lage temperaturen worden gebruikt.

De duurzaamheid van stamikol zelf is goed. Die van stamikol-regeneraatmengsels is grootendeels afhankelijk van de duurzaamheid van het gebruikte regeneraat. In het algemeen hebben de duurzaamheidsproeven met deze mengsels bevredigende uitkomsten gegeven.

Tal van technische en andere artikelen worden thans reeds uit stamikol-regeneraatmengsels vervaardigd, zooals slangen, transportbanden, pakking, rijwielbuitenbanden, schoenen, zolen en hakken, isolatie voor electriciteitsleidingen, cliché-rubber e.d.

De gefabriceerde artikelen zijn, hoewel minder goed dan rubberartikelen, behoorlijk bruikbaar.

Een woord van hulde past hier aan het adres van de rubberindustrie, welke zich in korten tijd aan de moeilijkheden, welke het werken met andere grondstoffen met zich brengt, heeft aangepast.

Dat stamikol zich als grondstof in de toekomst op ruime schaal zal blijven handhaven, wordt echter uitgesloten geacht. De kostprijs zal steeds hooger blijven dan die van ruwe rubber en de kwaliteit van de artikelen minder goed.

Resumeerende mag worden geconstateerd, dat de productie van stamikol een knap stuk werk is geweest van een onzer groote chemische bedrijven en de rubberindustrie in staat gesteld heeft haar bedrijf voort te zetten en haar afnemers, zij het dan ook op meer beperkte schaal dan voorheen, van bruikbare producten te blijven voorzien.

Ten slotte moge gewezen worden op het feit, dat het aan de goede samenwerking van het Stikstofbindingsbedrijf, het Rubberinstituut T.N.O. en de Nederlandsche Vereeniging van Rubberfabrikanten te danken is, dat hier in korten tijd een synthetisch vervangingsmiddel geproduceerd en verwerkt kon worden. Moge dit voorbeeld van samenwerking van producent, onderzoekingsinstituut en verwerkende industrie navolging vinden.

Samenvatting.

De vormingswijze, de vermoedelijke structuur en het waarschijnlijke vulcanisatiemechanisme van polythioplasten worden, mede aan de hand van de publicaties van Patrick en Spielberger, besproken.

Vervolgens worden de bereiding en de eigenschappen van stamikol behandeld, de rubberachtige polythioplast, welke hier te lande wordt vervaardigd.

Ten slotte wordt de toepassing van stamikol in de rubberindustrie besproken, waarbij blijkt, dat stamikol voornamelijk in mengsels met rubberregeneraat wordt gebruikt. De eigenschappen van dergelijke mengsels worden behandeld. De uit deze mengsels vervaardigde artikelen zijn, hoewel belangrijk minder in kwaliteit dan artikelen van goede rubber, toch behoorlijk bruikbaar.

BOEKAANKONDIGINGEN.

542(024) : 614.25

H. Bode und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner, 4te unveränderte Aufl. Fr. Deuticke, Wien, 1941, 131 pp., 14 × 20 cm, geb. RM. 3.—.

De eerste helft van het boek bevat de reacties op verschillende metalen en zuurresten, dan volgt een beperkt schema van de scheidingen volgens het zwavelwaterstofsysteem (5 pp.) en daarna worden een paar titraties behandeld (6 pp.). Het overige deel is aan de organische chemie gewijd. De behandeling wijkt weinig of niet van het gebruikelijke af; hier en daar wordt naar medische toepassingen verwezen, en is het één en ander over de theorie opgenomen. Voor gebruik hier te lande komt het boek wel nauwelijks in aanmerking en dan nog eerder wellicht voor de middelbare school dan voor de universiteit.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

542(075.8)

W. Kwasnik, Der Chemiker als Forscher. Die Grundlagen des chemischen Wissens, Verlag R. Oldenbourg, München und Berlin, 1941, 250 pp., 13 × 20 cm, 43 fig., 5 platen, geb. RM. 4.80.

Dit boek is aan de ene kant geen leerboek, maar aan de andere kant ook geen min of meer romantiserend populair werkje over de resultaten van het scheikundige onderzoek. De schrijver heeft getracht den lezer duidelijk te maken hoe de wetenschappelijke onderzoeker in de scheikunde te werk gaat. Daarbij worden ook vele onderzoekingsmethoden besproken, maar vooral echter tracht Kwasnik de gedachtengang weer te geven, die aan het onderzoek ten grondslag ligt. Het boek is vooral geschikt voor jongere studenten en deze vinden hierin als toevoeging nog een korte handleiding tot het gebruik van de chemische literatuur en een lijst van de gebruikte vaktermen met een korte verklaring. Hier en daar zijn wel opmerkingen te maken, zo over de voorstelling van de vorming van het complex $SnCl_6$, die misleidend is ten opzichte van de structuur

van $SnCl_4$. Dit neemt echter niet weg, dat dit boekje bijzonder geslaagd mag worden genoemd en dat het als aanvulling op de gewone leerboeken voor eerste- en tweedejaars-studenten ten zeerste kan worden aanbevolen; deze zullen het ongetwijfeld met interesse lezen.

J. A. A. Ketelaar.

* * *

669.4 + 669.45(022)

Blei und Bleilegierungen, Metallkunde und Technologie, door Dr. Ir. habil. Wilhelm Hofmann, dozent für Metallkunde an der Technische Hochschule Berlin. Serie: Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen Band 6. Julius Springer, Berlin, 1941, X + 293 pp., 277 Abb., 16 × 24 cm, RM. 28.—, geb. RM. 29,50.

Vooral de laatste vijftien jaar zijn vele artikelen over het lood en zijn legeeringen verschenen. Dit werk geeft een overzicht van deze literatuur en tevens de resultaten van de onderzoekingen, welke aan de Bleiforschungsstelle te Berlijn zijn verricht. Er zijn liefst 648 publicaties in verwerkt. Het bevat vele goede microfoto's. Bij de bespreking van de binaire en ternaire legeeringen zijn in de meeste gevallen de diagrammen vermeld.

Jammer is, dat door de tijdsomstandigheden eenige van de nieuwste onderzoekingen, zooals bijv. op blz. 49 bij het stelsel lood-zuurstof, er niet in verwerkt konden worden.

Interessant zijn de in de Bleiforschungsstelle uitgevoerde onderzoekingen over de dynamische kruipvastheid van lood. Allen, die zich voor lood en zijn legeeringen interesseeren, kan dit goed uitgevoerde en overzichtelijke boek worden aanbevolen.

De volgende onderwerpen vindt men behandeld:

Overzicht wereldproductie. Korte metallurgische inleiding.

Physische eigenschappen. Het maken van een microscopisch preparaat.

Binaire en ternaire legeeringen.

Mechanische eigenschappen (trek-, druk- en kerfslagproeven, hardheidsbepalingen, het kruipen, zoowel bij statische als bij dynamische belasting, vermoeiing).

Deformatie en rekristallisatie. Veredeling. Corrosiebestendigheid in verschillende media. Zwerfstroomcorrosie. Beschadiging door dieren.

De techniek van het smelten en gieten, het vervaardigen van loodaccumulatoren, het gieten onder druk, letter- en lagermetaal.

De plastische vormgeving (het persen, het vervaardigen van kabelmantels, buizen, draden, tuben en capsules, het walsen).

Verlooden. Lasschen en soldeeren. Zachtsoldeer.

Het geheel besluit met een uitgebreide literatuurlijst.

J. J. van Herwijnen.

* * *

6.002.68(022)

Dr. C. Ungewitter, Verborgen rijkdommen in het waardeloze, voor Nederland bewerkt door Dr. M. H. Werther. La Rivière en Voorhoeve, Zwolle, 1941. 138 pp., 21 × 16 cm, in kartonnen omslag *f* 2.30, in prachtband *f* 2.90.

In dit boek worden achtereenvolgens besproken het nuttige gebruik, dat van de verschillende bestanddelen van lucht gemaakt wordt, de zee als grondstoffenbron, het gebruiken van minderwaardige minerale grondstoffen, de volledigere verwerking van bosproducten en het productief maken van afvalproducten van de landbouw, van oud materiaal, van vuilnis en afvalwater. De verwerking en het verzamelen van het oude materiaal blijken, daar er zeer goedkope arbeidskrachten voor nodig zijn, nog wel grote moeilijkheden op te leveren.

Bij het grote aantal chemische en economische problemen, dat in dit boek behandeld wordt, kan het haast niet anders of het moet een enigszins oppervlakkige indruk maken. Zo een beschouwing over zuurstof: „Zuurstof kan men eigenlijk niet als grondstof in de gewone betekenis beschouwen. In elk geval vertegenwoordigt zuurstof een „waarde"".

Op enkele plaatsen is het Nederlands niet erg gelukkig.

Overigens slaagt het boek er wel in een indruk te geven van de activiteit, de laatste jaren, vooral in Duitschland, ontplooid op het terrein van de verwerking van afvalstoffen.

E. J. Arlman.

* * *

66.02(021)

Dr. A. J. Kieser, Handbuch der chemisch-technischen Apparate. Lieferung 18, pp. 1633—1728, 17 × 24 cm. J. Springer, Berlin, 1941. Prijs per aflevering RM. 8.50.

De belangrijkste onderwerpen uit deze aflevering zijn: strengpers, sublimeeren, thermometers en temperatuurregelaars, drogers. De uitvoering is evenals die van de vorige afleveringen zeer verzorgd. De bespreking van thermometers, temperatuurregelaars en teerafscheiders had m.i. veel uitvoeriger kunnen zijn.

H. A. J. Pieters.

* * *

543(076.1)

Schriftelijke opgaven van het analyst-examen der N.C.V. 1e gedeelte, diploma C. Verzameld door Dr. Ir. F. Kurris. N.V. D. B. Centen, Amsterdam, 1941, 20 pp., 15 × 22 cm, *f* 0.50.

Het zal ongetwijfeld den talrijken candidaten voor dit examen welkom zijn, dat zij door deze uitgave in de gelegenheid worden gesteld, zich een duidelijken indruk te vormen van de aan hen gestelde eischen.

De opgaven zijn ontleend aan de examens van 1932 tot en met 1941 en hebben betrekking op bacteriologie en physiologische chemie. Vooral in deze tweede groep van vragen valt het op, dat zij zoo algemeen zijn, van het type „vertel wat ge weet van de eiwitstoffen".

De uitgave ziet er verzorgd uit.

H. A. J. Pieters.

* * *

544(075.8)

Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie in drei Teilen von Dozent Dr. S. W. Souci unter Mitwirkung von Professor Dr. F. Fischler und Dr. H. Thies. Erster Teil, Praktikum der qualitativen Analyse; 2. Auflage. Julius Springer, Berlin 1941, 139 pp., 15 × 21 cm, RM. 6.50, geb. RM. 7.50 (—25%).

Voor het practicum op het Instituut voor pharmaceutische- en levensmiddelenchemie van de Universiteit te München gebruikt men dit boek. De eerste uitgave was voor „huiselijk gebruik"; deze tweede uitgave, die voor iedereen verkrijgbaar is, is omgewerkt en uitgebreid.

Na enige raadgevingen om ongevallen te voorkomen en E.H.B.O. regels volgt een bespreking van 4 blz. van het Periodiek Systeem en de atoombouw. Dan komt de hoofdschotel: 112 blz. met wit doorschoten, waarin de uit te voeren reacties beschreven zijn en wel zo, dat de student gedwongen wordt zich steeds rekenschap te geven van wat hij daar moet uitvoeren. Het boek sluit met een lijst van voorwerpen en reagentia, die men op het practicum nodig heeft, en enige tabellen.

Het practicum begint met kaliumchloride. De eigenschappen van de kalium- en de chloorionen worden nagegaan, terwijl hier tevens een korte bespreking van de ionisatie is ingelast. Op deze wijze worden de belangrijkste verbindingen behandeld, waarbij bovendien de hydrolyse, het oplosbaarheidsproduct, de spanningsreeks enz. tussengeschoven zijn. Aan het eind van een groep verwante elementen wordt de scheiding van de ionen uitgevoerd, b.v. van

de halogeenionen onderling en met het cyaan- en het rhodaanion.

Uit de wijze, waarop de uitvoering van de reacties beschreven is, bemerkt men dat de auteur een jarenlange ervaring heeft in het leiden van een eerste jaars practicum. Ook de telkens ingelaste theorie wijst hier op.

In scherpe tegenstelling hiermee is de veel te beknopte bespreking van het Periodiek Systeem en de atoombouw. Wanneer men beslist van elk element wil zeggen in welke groep het thuishoort en welk atoomnummer het bezit, dient men eerst duidelijk te maken, wat dit alles betekent. Is dit een poging om „volledig" te zijn? Ook de nauwkeurigheid, waarmee de atoomgewichten opgegeven zijn, doen eigenaardig aan (b.v. K = 39.096). Beter was het geweest hier de atoomgewichten voor „wegingen in de lucht" te nemen.

Het heeft er alle schijn van, dat dit de uitbreiding vormt van de eerste druk, welke uitbreiding dus minder geslaagd is. Overigens heb ik veel waardering voor het boek.

H. J. Edelman.

CHEMISCHE KRINGEN.

Amsterdamsche Chemische Kring. Op Vrijdag 27 Maart a.s. zal in het gebouw van den Keuringsdienst van Waren, Keizersgracht 732—734, een bijeenkomst der leden plaats vinden, alwaar Dr. H. W. Deinum (Lab. G.E.W.) zal spreken over: *„Chemische spectraalanalyse"*. Aanvang 19.45 uur.

* * *

Gooische Chemische Kring. Op 26 Maart 1942 zal in Maison Ilcken, 's-Gravelandscheweg 6, Hilversum, spreken Prof. Dr. J. P. Wibaut over *„Onderzoekingen over pyridinederivaten"*. Aanvang 19.15 uur.

* * *

Groningsche Chemische Kring. Op 18 Februari 1942 sprak Prof. Dr. J. Kuijper over: *„Het gebruik van chemicaliën als stimulantia in de practijk van land- en tuinbouw"*.

Bij zijn inleiding zette spreker uiteen, wat onder stimulatie verstaan wordt, nl. het tot bijzondere activiteit brengen van cellen of celgroepen (organen) door stoffen in minimale hoeveelheden; de stoffen werken in iets hoogere doseering spoedig toxisch. Het begrip is vooral ontwikkeld door Denny, Thornton, Hitchcock, Crocker, Zimmermann, allen onderzoekers aan het Boyce Thompson Institution te Yonkers (N.Y.), over welke instelling spreker het een en ander meedeelt.

Onder de stimulantia vallen ook verschillende z.g. groeistoffen, en juist daarover zal hier verder gesproken worden. Daarom zet spreker eerst uiteen, wat de eigenlijke groeistof, auxine, is; hij deelt een en ander over de ontdekking en de wijze van onderzoek met deze stof mede, om daarna te komen tot de heteroauxine, d.i. indolylazijnzuur, en verwante stoffen, die overeenkomstige reacties in de plant te voorschijn roepen. Terwijl auxine typisch een plantenhormoon is, vallen de andere stoffen niet onder dat begrip: de plant produceert ze *niet* zelf; *niet* op één plaats, terwijl de werking elders plaats heeft; daarom prefereert spreker den naam van z.g. groeistoffen of synthetische groeistoffen.

Aan het genoemde Boyce Thompson Instituut heeft men eerst bestudeerd de werking van lichtgas in minimale sporen op planten, o.a. de tomaat. Deze werking bestaat o.a. in het verwekken van intumiscenties; het doen ontstaan van wortels op willekeurige plaatsen; het verwekken van epinastie, soms hyponastie; een groeiremmende werking en een zekere verdoovende werking (ophouden van nutatie). Het bleek, dat epinastie de bij de laagste concentratie optredende reactie is; de onverzadigde verbindingen als aethyleen, acetyleen, propyleen, butyleen en ook koolmonoxyde bleken deze specifieke werkzaamheid uit te oefenen. Van deze stoffen werkt aethyleen verreweg het sterkst (epinastie bij 0.1 p.p.m.).

Aethyleen wordt evenwel ook door de plant zelf geproduceerd, vooral in rijpende vruchten, maar ook door de bladeren van zeer veel planten (onderzoek van Elmer, Mej. Oortwijn Botjes, Gane, Denny enz.).

Dergelijke werkingen oefenen nu tal van stoffen uit, nl. indolylverbindingen, naphthylazijnzuur, anthraceenazijnzuur, phenolazijnzuur, maar B-indolylazijnzuur en a-naphthylazijnzuur, bleken de meest en best werkzame verbindingen te zijn. Zij worden gebruikt voor de volgende doeleinden:

1e. het doen wortelen van stekken. Methode: de stek 16—24 uur een paar cm in oplossingen van 0.01—0.001 % zetten; concentratie afhankelijk van gebruikte stof en gebruikte plant. Napthylazijnzuur in lagere concentratie dan heteroauxine.

Resultaat: stekken, die moeilijk wortelen, doen dit nu wel; er ontstaan meer wortels per stek; ze ontstaan vroeger.

2e. Ook bij entingen kan men het entrijs indompelen of de entplaats besmeren met pasta (de stof in lanoline).

3e. Bij verspenen bevordert een zeer korte indompeling (1 à 2 sec) den groei der wortels.

Men kan in vele gevallen de stof ook mengen met talk of noriet en hierin de stekken, wortels enz. even brengen.

4e. Behandeling van aardappelknollen of zaad geeft verhoogde opbrengst bij de daaruit groeiende planten.

Onderzoekers: Zika, Podesva, Amlong en Naundorf. Resultaten bij suikerbieten, wortels, radijs, koolrapen, soms tot 100 % opbrengstvermeerdering. Evenwel lijden de kiemplanten dikwijls door de behandeling. Methode ook weer: 24 uur in oplossing van 0.01—0.001 % leggen. De resultaten zijn nog zeer uiteenloopend; men beheerscht het procédé nog niet voldoende.

5e. Bespuiting van appel- en perenboomen tegen z.g. laten val. Deze proeven zijn ook hier te lande met succes genomen. 20 liter 0.001 % naphthylazijnzuur per boom vlak voor het moment, waarop de val verwacht wordt. Teruggang van den ontijdigen val met de helft en vaak meer.

6e. Het opwekken van parthenocarpie met heteroauxine of naphthylazijnzuur (Parthenocarpie=ontwikkeling van de vrucht zonder zaadvorming), zeer goede resultaten bij hulst na bespuiting tijdens den bloei; ook resultaten bij appels, maar nog onvolledige methodiek.

7e. Het tegengaan van spruiten van aardappelen bij bewaring. Hiervoor is een gasvormig product noodig: naphthylazijnzure methyl ester opgelost in alcohol. 5 cm^3 alcohol met 100 mg ester voldoende om bij 8 kg aardappelen na 24 uur behandeling het spruiten in Mei—Juli bijna geheel te onderdrukken; ook rimpelen treedt niet op. Vitamine C gehalte gaat iets vooruit.

Spreker licht deze toepassingen met projectie en uiteenzettingen toe; hij wijst vooral op de mogelijkheden, die zich hier voordoen en op het belang van dit terrein, waar chemische industrie en toegepaste plantkunde elkaar ontmoeten.

In den loop der voordracht wees spreker er reeds op, dat verschillende chemische fabrieken, o.a. de Amsterdamsche Chininefabriek (Rhizopon), de I.G. Farbenindustrie (Belvitan), de Imp. Chem. Ind. (Hortomone A), Pflanzenwuchsstoffwerk te Posen (Euradin) deze stoffen in tabletvorm leveren en ook zelf onderzoekers voor deze vraagstukken in dienst hebben.

* * *

Haagsche Chemische Kring. Vergadering op Dinsdag 31 Maart 1942, des avonds te 7.30 uur precies in Diligentia, Lange Voorhout 5. Voordracht van Prof. Dr. D. H. Wester over: *„Leerlooierij en de nieuwe synthetische looimiddelen"*.

Introductie tot deze vergadering aan te vragen bij en adresverandering s.v.p. op te geven aan den 2den secretaris.

Den leden wordt verzocht hun contributie over 1942 ten bedrage van *f* 2.— te willen storten op postrekening No. 107597 van den penningmeester Dr. J. N. Elgersma, den Haag.

In de vergadering van 3 Maart j.l. heeft Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar gesproken over: *„De chemische binding in de organische chemie"*.

Spreker ving aan met een overzicht te geven van de verschillende typen der chemische binding, om vervolgens in het bijzonder de homopolaire of atoombinding te behandelen. Het verschijnsel der quantenmechanische resonantie werd uitvoerig besproken, waarbij de beweging van twee gekoppelde slingers ter illustratie werd gedemonstreerd. Daarna kwam de gerichte valentie ter sprake, waarbij als oorzaak de vorm der ladingsverdeeling van de electronen werd aangewezen.

Na de enkelvoudige, de twee- en drievoudige binding, werd het probleem van de stabiliteit van de aromatische kern van theoretisch gezichtspunt uit behandeld, als een gevolg van de resonantie of mesomerie. Na de benzeenkern werden ook de gecondenseerde ringsystemen alsmede de heterocyclische ringen besproken, waarbij bleek op welke wijze de theorie in staat is rekenschap te geven van verschijnselen als de zure eigenschappen van cyclopentadieen, de basiciteit van aniline, de richtende werking van substituenten in de benzeenkern, de zuursterkte van phenol, enz.

Ook bij de vrije radicalen blijkt de uiterst belangrijke rol, welke het resonantieverschijnsel speelt. Het laatste gedeelte van de voordracht was gewijd aan het interessante probleem van de kleur van de organische verbindingen. Ook hier levert de resonantievoorstelling een verklaring van vele verschijnselen. In

het bijzonder stond spreker stil bij de verandering in de kleur, welke optreedt, wanneer in triphenylmethaan een toenemend aantal dimethylaminogroepen wordt ingevoerd, waarbij de derde groep een effect in tegengestelde richting heeft als de eerste beide. Gedemonstreerd werd hierbij, dat door toevoegen van zuur aan een oplossing van kristalviolet deze kleursverandering in omgekeerde volgorde optreedt.

Nog eenige andere vraagstukken van de binding in organische moleculen, zooals de waterstofbrugvorming, kwamen mede ter sprake.

* * *

Haarlemsche Chemische Kring. Voordracht door Dr. A. J. Ultee (Delft) over: *„Moderne rubberchemie"* op 14 Maart 1942.

In de inleiding van zijn voordracht wees spreker op de moeilijkheid, het gebied der synthetische rubbers te begrenzen, nu men deze als producten met „rubberachtige" eigenschappen definieert.

Met behulp van lantaarnplaatjes werd vervolgens een overzicht gegeven van de bereiding der twee voornaamste afleveringsvormen van natuurrubber: smoked sheet en crêpe. Stilgestaan werd bij het vruchtbare werk der Proefstations, waardoor de kostprijs aanmerkelijk is gedaald en in de toekomst nog naar beneden zal kunnen gaan.

De chemie der natuurrubber werd besproken, waarna verschillende synthetische rubbers de revue passeerden. Hierbij was gelegenheid het verdienstelijke werk der Staatsmijnen aan te stippen, welke door de bereiding van „Stamikol" de moeilijkheden hier te lande, door het tekort aan rubber ontstaan, hebben verlicht.

De toepassingen, waarvoor synthetische rubbers bijzonder geschikt zijn, werden behandeld en door lantaarnplaatjes nader toegelicht. Met cijfers werd aangetoond, dat bij een vrije economie het afzetgebied nog zeer beperkt is. Als uitgangsmateriaal voor derivaten, waarvan er verschillende reeds toepassing vinden, heeft de synthetische rubber niet de minste kans.

Spreker eindigde zijn voordracht met op de sterke positie van natuurrubber, dank zij den aanmerkelijk lageren kostprijs, te wijzen, en de verwachting uit te spreken, dat de producenten met behulp van de wetenschap dien voorsprong zullen behouden.

Na de pauze werden verschillende afleveringsvormen van natuurrubber en verschillende synthetische rubbers en de toepassingen ervan gedemonstreerd en was er gelegenheid tot het stellen van vragen, waarvan een druk gebruik werd gemaakt.

* * *

Rotterdamsche Chemische Kring. Vergadering op Zaterdag 21 Maart 1942, 's namiddags 2.30 uur in het gebouw der H.B.S. aan de 's-Gravendijkwal 58 te Rotterdam. Dr. Ir. J. P. K. van der Steur (Rotterdam) zal spreken over *„Het conserveeren van levensmiddelen in blik".*

* * *

Utrechtsche Chemische Kring. Vergadering op Donderdag 26 Maart a.s. te 17.30 uur in het Pharmaceutisch laboratorium te Utrecht, Catharijnesingel 60. Dr. F. Hoeke ('s-Gravenhage) zal spreken over: *„Surrogaten".*

PERSONALIA. ENZ.

Dr. H. J. den Hertog Jr. (Deventer) is benoemd tot conservator aan het organisch chemisch laboratorium der gem. universiteit, Amsterdam.

* * *

Dr. J. H. Santen (Leiden) is benoemd tot scheikundige bij de N.V. Philips' gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, de heer K. J. C. ten Bruggencate; idem, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter l, de heer K. A. J. Goudswaard.

* * *

Aan de Universiteit te Utrecht is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde op proefschrift „De auxine van een lichtgevoelige schimmel en onderzoekingen over antipoden van een synthetische groeistof", de heer B. Verkaaik, geboren te Schiedam.

* * *

Natuurphilosophisch Studentencongres. De Organisatie van Natuurphilosophische en Technologische Faculteiten in Nederland zal haar jaarlijksche congres te Utrecht houden, op 30 en 31 Maart en 1 April 1942. Prof. Dr. V. Koningsberger zal in de plenumzitting een lezing houden en in de sectievergaderingen voor natuurkunde, scheikunde, biologie en geologie zullen andere hoogleeraren spreken. De studenten uit Utrecht, Amsterdam, Delft, Groningen en Wageningen, leden van de faculteitsvereenigingen aldaar, kunnen aan dit congres deelnemen. De Utrechtsche studenten zullen de gasten inkwartieren. Nadere inlichtingen bij den plaatselijken secretaris, of bij den secretaris van het dagelijksch bestuur van het congres, den heer J. de Vries, Brigittenstraat 16, Utrecht.

Alg. Handelsblad.

* * *

In verband met de overdracht van het beheer van den Rijksrubberdienst aan de Nijverheidsorganisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek zal de naam van den Rijksrubberdienst in het vervolg luiden:

Rubberinstituut T.N.O.

Het adres blijft: Poortlandlaan 67, Delft.

Het telefoonnummer blijft: 533, Delft.

De girorekening staat in het vervolg ten name van Rubberinstituut T.N.O., doch behoudt hetzelfde nummer, t.w. No. 25162, kantoor Delft.

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

Het instituut voor Grafische Techniek te Amsterdam zoekt voor de leiding van het wetenschappelijke werk een physisch chemicus. Zie verder de advertentie in No. 11.

* * *

Gevraagd voor over ongeveer 2 maanden een scheikundige voor Pharmaceutisch groot-bedrijf in Duitschland. Zie verder de advertentie in No. 11.

Gevraagde betrekkingen [1]).

No. 533. Scheik. ingenieur, diploma Delft, chef-chemicus, oud 35 jaar, met ervaring op het gebied van de kunstzijdeindustrie, fabricage van vetalkoholen en vetzuren, petroleumindustrie, synthetische waschmiddelen en corrosie, beschikkend over organisatietalent en zijnde goede verkoopkracht, zoekt wegens tijdsomstandigheden verandering van betrekking.

No. 697. Chem. dra., organisch-chemisch en pharmacologisch onderlegd, zoekt betrekking.

No. 705. Chem. drs., door 5-jarige werkzaamheid grondig bekend met de industrie der aetherische oliën en reukstoffen, zoekt verbetering van positie. Uitstekend op de hoogte met de op dit vak betrekking hebbende literatuur.

No. 707. Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1934, 34 jaar, ongehuwd, met research- en fabriekspractijk, 2 jaar in de petrolemindustrie en 4 jaar in de kleurstofindustrie werkzaam, bereisd en goede talenkennis, zoekt verandering van betrekking.

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:

Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 3e dr.
Vanino, Handb. d. präparativen Chemie, 2e deel, org. Chimie.
Houben, Methoden der org. Chemie.
2 x Pauling and Wilson, Introduction to quantum mechanics.
2 x Pauling, The nature of the chemical bond.

**) *Men raadpleege ook steeds de advertenties.*

[1]) Plaatsing gratis voor leden.
Brieven te richten tot de Chem. Arbeidsbeurs, 's-Gravenhage, van Alkemadelaan 9 (met ingesloten *porto voor doorzending*).
Men wordt verzocht dadelijk bericht te zenden, indien de plaatsing niet meer noodig is.