No. 2282 - 10 SEPTEMBER 1949 - 45e JAARGANG - No. 37

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	573
Dr. G. J. van Veersen, Het chemisme van de vulcanisatie van natuurrubber.	
Laboratoriummededelingen.	582
Ir. Th. Hekker en A. W. M. Schets, Titrimetrische bepaling van natrium-alkyl-sulfaten.	
Bibliotheek- en Documentatiewezen	583
Dr. N. R. Pekelharing Az., de NIDER-inventaris van natuurwetenschappelijke, medische en technische periodieken in de Nederlandse bibliotheken.	
Boekbesprekingen	584
Korte economische berichten	585
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	586
Personalia	586
Verenigingsnieuws	586
Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties. — Chemische kringen.	
Wij ontvingen.	588
Vraag en Aanbod	588
Aangeboden betrekkingen.	588
Gevraagde Betrekkingen.	588
Agenda van Vergaderingen	588

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Het chemisme van de vulcanisatie van natuurrubber

door G. J. van Veersen

678.028[547]

(Mededeling No. 108 van de Rubberstichting te Delft)

Inleiding.

De bedoeling van dit overzicht is te trachten aan de hand van de in de litteratuur beschikbare gegevens een antwoord te geven op de vraag: welke chemische reacties vinden er plaats tijdens de vulcanisatie van natuurrubber met zwavel. Om het onderwerp nauwkeuriger aan te geven moge worden opgemerkt, dat hier bedoeld wordt de vulcanisatie van rubber ter bereiding van zachte vulcanisaten, zoals deze bij het warme vulcanisatieproces worden verkregen. Buiten beschouwing blijft dus de vulcanisatie met chloorzwavel, benzoylperoxyde, diazoaminobenzeen en andere vulcanisatoren.

Het behoeft geen betoog, dat een nauwkeurige kennis van de chemie der vulcanisaten voor de technologie zeer belangrijk is. Immers in de loop van ruim honderd jaren heeft men langs zuiver empirische weg steeds betere vulcanisaten kunnen maken. De vraag welke zich hier bij ons opdringt is: hoe zouden de mechanische eigenschappen zijn van een vulcanisaat, waarbij zwavel op de meest efficiente wijze wordt gebruikt. En om te laten zien, hoever we nog verwijderd zijn van het moment, waarop een samenstelling van een vulcanisatiemengsel op theoretische grondslag kan worden gegeven, zij er op gewezen, dat op het ogenblik nog maar weinig bekend is omtrent het verband tussen de „structuur" der zwavelbevattende verbindingen in het vulcanisaat en de mechanische eigenschappen.

Bij de bestudering van de reacties, welke plaats vinden tijdens de verhitting van rubber en zwavel bij circa 140 °C, is het niet mogelijk de normale wegen, zoals onderzoek van de reactieproducten, kinetische analyse, e.d. te volgen. Men is gedwongen zich langs verschillende omwegen, zoals onderzoek aan de hand van modelstoffen, bestudering van de reactie tussen een klein reactief molecuul (methyljodide) en de zwavelbevattende molecuuldelen van een vulcanisaat, een beeld te vormen van de manier, waarop zwavel met rubber reageert. De omstandigheid, dat men het probleem niet langs directe weg kan aanpakken, heeft tot gevolg, dat nagenoeg op ieder onderzoek betreffende vulcanisatie, critiek mogelijk is. Gezien het feit, dat er verschillende reacties tussen rubber en zwavel denkbaar zijn [1]), en de „structuur" van de zwavelverbindingen in gevulcaniseerde rubber slechts bij benadering bepaald zal kunnen worden, is het duidelijk, dat men reeds veel heeft bereikt, indien men enige zekerheid omtrent het verloop der voornaamste reacties heeft verkregen. Aangezien er in de laatste jaren verschillende belangrijke reacties zijn geïdentificeerd, leek het ons juist toe om hierover op dit moment een samenvatting te geven.

De chemie der vulcanisatie.

Als uitgangspunt zij het door *Bloomfield* [2]) opgestelde reactieschema genomen, hetwelk in het algemeen de reacties tussen olefinen en zwavel beschrijft bij 140 °C. Dit schema toegepast op rubber vindt men weergegeven in Fig. 1.

Achtereenvolgens zullen de in dit schema genoem-

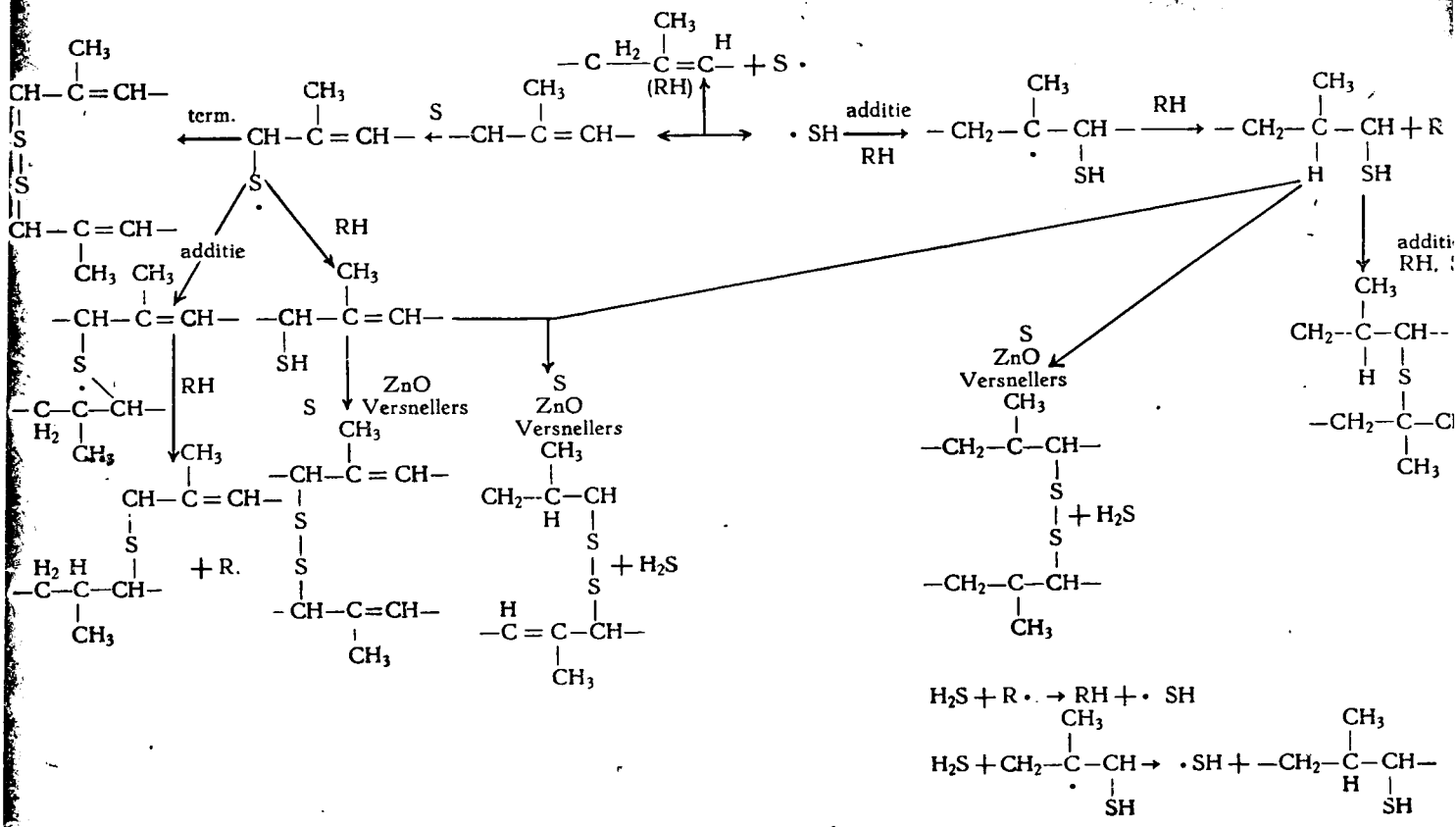


Fig. 1.

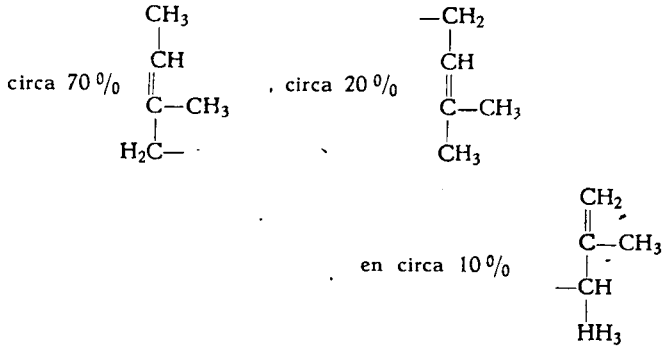
de phasen in de reactie tussen rubber en zwavel worden besproken.

1. De reactieve plaats in het rubbermolecuul..

Fig. 1 laat zien, dat zwavel het rubbermolecuul aantast aan het α-methyleen koolstofatoom. Deze gedachte werd voor het eerst uitgesproken door *Farmer* [3]), onder meer op grond van de volgende feiten. Zwavel heeft in zijn eigenschappen veel gemeen met zuurstof (oxydatie-theorie, *Farmer* [3])) en phenylradicalen reageren bij een temperatuur van 50 °C met zwavel onder vorming van phenylsulfide. Het zou hier te ver voeren alle argumenten van *Farmer* te vermelden [4]). Wij willen dan ook volstaan met op te merken, dat de resultaten van vele experimenten, uitgevoerd door *Farmer* en medewerkers, betreffende de reactie tussen zwavel en mono-olefinen en laagmoleculaire polyisoprenen als cyclohexeen, methylcyclohexeen, dihydromyrceen en squaleen etc., steeds met behulp van *Farmers* hypothese verklaard zijn.

We willen nu laten zien, dat de opvatting van *Farmer* ook in de U.S.A. door verschillende auteurs wordt gedeeld.

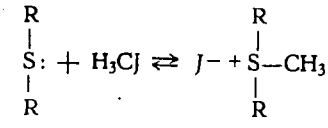
Door *Armstrong, Little* en *Doak* [5]) werden de reactieproducten onderzocht, welke zij verkregen door trimethylaetheen en zwavel onder invloed van zinkoxyde, zinkpropionaat en mercaptobenzthiazol (zie tabel 1) bij 120 tot 140 °C op elkaar te laten inwerken. De bij deze reactie gevormde mono- en disulfiden werden met behulp van ozonlyse geanalyseerd, waarbij kwam vast te staan, dat de aan zwavel gebonden alkyl resten bestaan uit:



In het feit, dat de hoofdzakelijk allylsulfides waren gevormd, meenden de auteurs een aanwijzing te zien, dat zwavel het alkylolefine op de α-methyleen plaats heeft aangetast en dienovereenkomstig een analoge reactie met rubber plaats vindt.

Alvorens de proeven te beschrijven van *Selker* en *Kemp* [6]), waarbij in navolging van *Meyer* en *Hohenemser* [7]) de reactie van methyljodide met de zwavelbevattende groepen in rubbervulcanisaten werd bestudeerd, willen we, om een beter begrip te krijgen van deze reacties, enkele onderdelen van de chemie van de zwavelverbindingen behandelen.

a. Reeds in 1864 vond *von Oefele* [8]), dat methyljodide gemakkelijk aan sulfiden addeert, waarbij sulfoniumjodide wordt gevormd, welke sulfoniumverbindingen bij hogere temperaturen weer ontleden in de uitgangsproducten:



Deze reactie is analoog aan die tussen bijv. trimethylamine en methyljodide en bijv. diaethylaether en

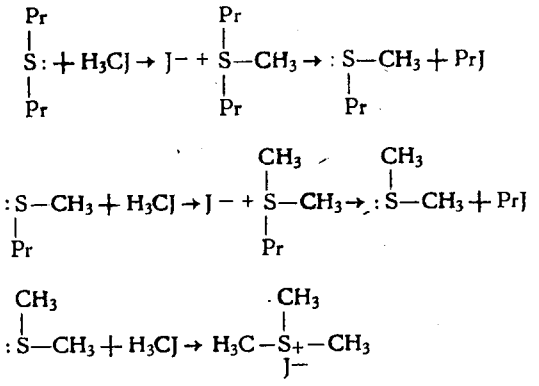
aethylfluoride, waarbij respectievelijk tetramethylammoniumjodide en triaethyloxoniumfluoride ontstaan. In al deze gevallen wordt het alkylradicaal van het halogeenalkyl via het lone pair aan het S-, N- en O-atoom covalent gebonden, terwijl het halogeenion een electrovalente binding aangaat.

b. Gebleken is [9]), dat de alkylgroepen van het sulfoniumjodide vrij gemakkelijk uitwisselbaar zijn. Wordt bijv. triaethylsulfoniumjodide gedurende enige tijd in methylalcohol verhit, dan verkrijgt men trimethylsulfoniumjodide.

Deze uitwisseling van alkylgroepen treffen we ook aan bij stikstofverbindingen. *Nozaki* [10]) heeft namelijk laten zien, dat wanneer het lone pair van het N-atoom in een amine als secundair-n-butylamine wordt gebonden door stoffen als $AlCl_3$, $FeCl_3$ of $ZnCl_2$ (1 mol. katalysator op 4 mol. amine) er zich in het reactiemengsel na enige tijd verhitten een mengsel van ammoniak-, mono-n-butylamine en tri-n-butylamine naast het oorspronkelijk uitgangsmateriaal bevindt.

c. Door *Ray* en *Levine* [11]) is de reactie onderzocht tussen methyljodide en propylsulfide. Na zekere tijd verhitten ontstond niet het verwachte dipropylmethylsulfoniumjodide, maar het trimethylsulfoniumjodide.

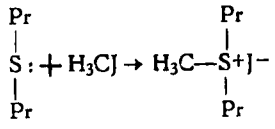
Ter verklaring van de vorming van dit product namen genoemde auteurs het volgende reactieschema aan:



d. Wanneer disulfiden worden verhit met zwavel, ontstaan hieruit trisulfiden, welke laatstgenoemde verbindingen weer op hun beurt polysulfiden geven [12]).

Terloops zij er op gewezen, dat reeds de hier vermelde reacties van zwavelverbindingen laten zien, voor welke moeilijkheden men komt te staan bij het onderzoek van zwavelverbindingen in het algemeen en bij de vulcanisatiereacties in het bijzonder.

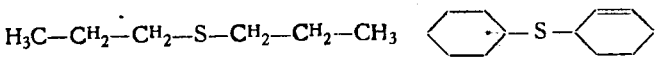
Voordat *Selker* en *Kemp* de bestudering van de reactie tussen methyljodide en vulcanisaten ter hand namen, werden door hen ook modelproeven uitgevoerd, waarbij de reactie tussen methyljodide en thioaethers werd nagegaan. Zo vonden zij, dat de reactie:



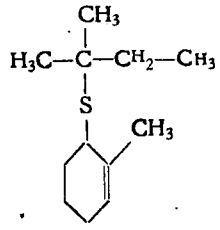
bij kamertemperatuur in één tot drie dagen voor 100 % plaats vindt. Door *Ray* [13]) en medewerkers was reeds ontdekt, dat zouten van Fe, Hg, Zn en Cd deze reactie katalyseren. Ze constateerden, dat bovengenoemde reactie onder invloed van HgJ_2 binnen een uur wordt beëindigd. Door de Amerikaanse auteurs werd verder gevonden, dat allylsulfide met methyljodide bij kamertemperatuur trimethylsulfoniumjodide geeft, kenbaar aan de karakteristieke kleur en vorm der kristallen, en geen diallylmethylsulfoniumjodide, hetgeen zij verklaarden op grond van het door *Ray* en *Levine* [11]) gegeven schema.

Uit het feit nu, dat een vulcanisaat met CH_3J trimethylsulfoniumjodide geeft, concludeerden zij, dat de thioaetherbruggen in gevulcaniseerde rubber op allylplaatsen moeten voorkomen, hetgeen zij beschouwen als een aanwijzing voor de juistheid van *Farmer's* hypothese.

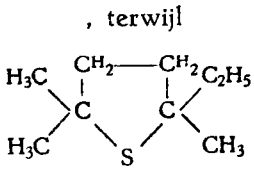
Alvorens verder te gaan met de bespreking van het werk van *Selker* en *Kemp* willen we de critiek vermelden welke door *Bloomfield* [14]) is geleverd op de hier beschreven proeven. Door *Bloomfield* is nl. aangetoond, dat er een verband bestaat tussen het gemak waarmede een thioaether met methyljodide trimethylsulfoniumjodide geeft en het type van de S—C bindingen in de desbetreffende thioaether. De volgende thioaethers geven bij kamertemperatuur met methyljodide geen trimethylsulfoniumjodide:



Wel echter



, terwijl



bij 60 °C trimethylsulfoniumjodide geeft. Uit deze proeven blijkt, dat onder vergelijkbare condities het gemak waarmee trimethylsulfoniumjodide wordt gevormd toeneemt in de typereeks primair < secundair < tertiair < allyl van de S—C binding in een thioaether. In een thioaether, waarin verschillende alkylgroepen voorkomen, wordt de snelheid, waarmee trimethylsulfoniumjodide ontstaat, bepaald door de sterkste S—C binding.

Wanneer we nu in aanmerking nemen, dat bij de proeven van *Selker* en *Kemp* slechts circa 50 % van de hoeveelheid gebonden zwavel in de vulcanisaten met CH_3J kan worden losgemaakt en deze reactie o.a. bij 50 resp. 100 °C werd uitgevoerd, dan is het op grond van deze proeven alléén niet verantwoord om te beweren, dat in vulcanisaten diallylsulfide bindingen voorkomen. In hoeverre bij de vorming van trimethylsulfoniumjodide ook de cyclise thioaethers (zie pag. 11) een rol spelen is moeilijk te voorspellen.

Een volgend argument, dat er naast allyltypebindingen ook nog andere zwavelbruggen in een vulcanisaat moeten voorkomen, is, dat bij uitsluitende aanwezigheid van thioaetherbruggen tussen α-methyleen-koolstofatomen, er niet voldaan wordt aan de eis, dat per gebonden zwavelatoom er een dubbele binding uit het rubbermolecuul verdwijnt *). Boven-

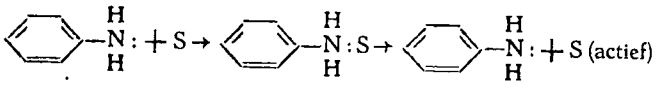
*) Door verschillende auteurs [15]) is met behulp van JCl aangetoond, dat er ongeveer één dubbele binding per gebonden zwavelatoom tijdens de vulcanisatie verdwijnt. Aangezien er

dien zou een uitsluitende substitutie door zwavel aan het α-methyleen-koolstofatoom moeilijk te verenigen zijn met het feit, dat de C : H verhouding in een vulcanisaat tot circa 9 % gebonden zwavel toe, constant blijft. Om hieraan tegemoet te komen zien we dan ook, dat *Bloomfield* in zijn schema overdracht van waterstofatomen aanneemt. Alvorens dus uit de proeven met methyljodide meer definitieve conclusies getrokken kunnen worden, dient men een grondige studie te maken van de reactie tussen methyljodide en allerlei zwavelverbindingen. Dat *Selker* en *Kemp* de noodzaak hiervan hebben ingezien, blijkt wel uit het feit, dat er in de loop van het jaar 1948 een tweetal publicaties van genoemde auteurs zijn verschenen [16], waarin dit onderzoek wordt voortgezet.

We willen nu nagaan, welke andere opvatting er heerst omtrent de eerste phase in de reactie tussen zwavel en rubber. In de oudere litteratuur treft men steeds de mening aan, dat zwavel reageert met de dubbele binding in rubber, zonder dat echter een reactiemechanisme wordt gegeven. Het belangrijkste argument was, dat gehydreerde rubber niet gevulcaniseerd kan worden. Ook het feit, dat verzadigde synthetische polymeren als polyisobuteen niet met zwavel gevulcaniseerd kunnen worden, droeg er toe bij de dubbele binding in rubber als de reactieve plaats te beschouwen. Het zou te ver voeren alle publicaties te noemen, waarin bovenvermelde gdeachte wordt uitgesproken. Wij willen ons beperken tot de volgende mededelingen. In de verhandeling van *Lewis, Squires* en *Nutting* [17] over vulcanisatie treffen we onder meer deze opvatting aan. Volgens hen is de functie van de versneller (A) de reactie tussen zwavel en rubber (R) te katalyseren volgens het schema:

$$A + S \rightarrow AS \qquad AS + R \rightarrow RS + A$$

In dit verband dient opgemerkt te worden dat door *Kratz, Flower* en *Coolidge* [18] reeds in 1920 de werking van aniline als versneller werd gezien via de volgende reactie:



bij welke reactie stikstof van de driewaardige naar de vijfwaardige valentietoestand zou overgaan. Dit is volgens moderne opvattingen onjuist. Echter doet deze theoretische onjuistheid niets af aan het feit, dat een stikstofverbinding als aniline in principe een zwavelanalogon van aminooxyde kan vormen, waarin zwavel coördinatief aan het stikstof atoom gebonden is.

Aangezien de auteurs het aniline-zwavel complex niet hebben kunnen aantonen, gebruikten zij als argument voor hun bewering, dat para-phenyleendiamine als versneller twee keer actiever is dan aniline. Als tegenargument werd echter aangevoerd [19], dat meta-phenyleendiamine veel minder actief is dan het para isomer, niettegenstaande het feit, dat men hier ook twee aminogroepen aan een benzeenkern heeft. Dit tegenargument verliest onmiddellijk aan kracht, wanneer men bedenkt, dat de donoreigenschappen van de twee stikstofatomen in de aminogroepen aan de benzeenkern veranderen met hun onderlinge positie. Dit is te zien uit de verschillende dissociatieconstanten der beide phenyleendiaminen en aan de hand van kleurreacties met stoffen als tetranitromethaan en antimoontrichloride.

De meest recente publicaties, waarin wordt gezegd, dat zwavel met de dubbele binding in het rubbermolecuul reageert, zijn die van *Ira Williams* [20] en *Stiehler* en *Wakelin* [21]. Op grond van verschillende mesomere structuren van de dubbele binding in rubber neemt *Williams* aan, dat zwavel als acceptor reageert met het niet gemethyleerde koolstofatoom van de dubbele binding in rubber, onder vorming van een thioketon. (Volgens Williams zouden de nu ontstane vrij sterke polaire groepen oorzaak zijn van de gevulcaniseerde toestand van rubber. In tegenstelling met de gangbare opvatting n.l., dat in gevulcaniseerde rubber de rubberketens door S-bruggen, d.w.z. primaire valentiekrachten met elkaar verbonden zijn, neemt hij aan, dat secundaire valentiekrachten de oorzaak van de „crosslinking" is.)

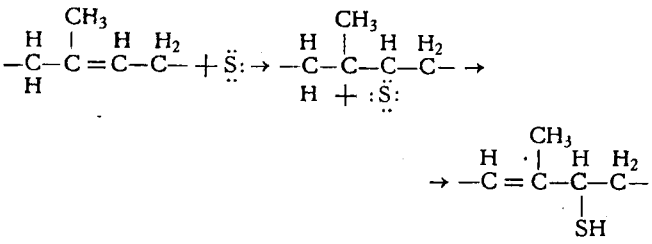
De vraag of de eerste trap van de reactie tussen rubber en zwavel radicaal karakter heeft (zwavel tast het rubbermolecuul aan op de α-methyleenplaats) of van polaire aard is (zwavel addeert aan de dubbele binding) is nog steeds open. In dit verband lijkt het ons juist toe enkele eigen experimenten te vermelden.

Het is bekend [22], dat de kleurstof kristalviolet, welke met een blauwe kleur oplost in een reeks oplosmiddelen, geel wordt door toevoeging van stoffen als HF, HCl, HBr, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, H_2SO_4 etc. Door verhitting van de geel gekleurde coördinatieve complexen, waarbij de N-atomen in kristalviolet als donor en de bovengenoemde verbindingen als acceptor fungeren, treedt dissociatie op, welke men waarneemt door het opnieuw optreden van de blauwe kleur van kristalviolet. De verhitting kan in het geval HF, HCl en HBr geschieden in bijv. tolueen, terwijl de complexen met de Friedel en Craftse katalysatoren beter in vloeibaar zwaveldioxyde als oplosmiddel gemaakt kunnen worden om pas na verdamping van het oplosmiddel aan hogere temperaturen blootgesteld te worden. Laatstgenoemde complexen ontleden nl. bij temperaturen boven 150 C. Op grond van uitgebreid feitenmateriaal op het gebied van laagmoleculaire olefinen mag men aannemen, dat bovengenoemde reagentia rubber aantasten aan het niet gemethyleerde koolstofatoom van de dubbele binding, met andere woorden in kristalviolet hebben we een modelstof welke ons in staat stelt na te gaan of een bepaald agens rubber aantast aan de dubbele binding (polair). Nu hebben wij gevonden, dat wanneer kristalviolet en zwavel zacht worden verwarmd er een geel gekleurde verbinding wordt gevormd, welke verbinding bij verwarming weer blauw wordt. Dit zou er op wijzen, dat ook zwavel, hetzij in atomaire, hetzij in polymere vorm een met een amino-oxyde overeenkomstig aminosulfide geeft *). De conclusie

bij de bepaling van de onverzadiging in rubber met JCl verschillende nevenreacties kunnen optreden als substitutie, cyclisatie, additie van JCl aan thioaethers en deze reacties weer sterk beïnvloed worden door temperatuur, oplosmiddel, concentratie van JCl, tijdsduur der reactie en er in het onderhavige geval slechts een kleine verandering in de onverzadiging gemeten moet worden, behoeft het geen nadere toelichting, dat de met deze methode verkregen uitkomsten met de nodige reserve moeten worden aanvaard.

*) Worden enkele druppels van een oplossing van kristalviolet in water toegevoegd aan enkele ml van een sterke oplossing

uit deze eenvoudige proeven is, dat zwavel met de dubbele binding van rubber reageert. De vorming van een mercaptaan zou men zich als volgt voor kunnen stellen:



Het zwavelatoom grijpt rubber aan aan het niet gemethyleerde koolstof atoom, waardoor een labiele carboniumion structuur ontstaat, welke zich stabiliseert door afsplitsing van een H-ion onder vorming van een nieuwe dubbele binding en een SH groep. Een soortgelijke formulering voor de reactie tussen olefinen en chloor is gegeven door *Taft* [23])

Aangezien wij dus vermoedelijk het kristalviolet-zwavelcomplex in handen hebben gehad en er gebleken is, dat kristalviolet een behoorlijke versneller is [24]), zou dit een steun betekenen voor de opvatting van *Kratz, Flower* en *Coolidge*. Hieraan dient nog te worden toegevoegd, dat ook *Bloomfield* [2]) aanneemt, dat de stikstof bevattende versnellers hun activerende werking ontlenen aan het feit, dat zij in staat zijn zwavel op te lossen via complexen, hetgeen in overeenstemming is met de zo juist genoemde opvattingen.

Boven is reeds opgemerkt, dat de vraag of zwavel polair of radicaal met rubber reageert, nog niet is opgelost. Zoals echter zo vaak gaat met wetenschappelijke strijdvragen, ligt de waarheid ook hier vermoedelijk in het midden. Door *Salomon* [25]) is er nl. op gewezen, dat zwavel gemakkelijk van valentie verandert, hetgeen betekent, dat zwavel naast zijn sterke neiging om coördinatieve complexen te vormen ook gemakkelijk reacties van het radicaaltype aangaat. Op grond hiervan zou de vraag of zwavel polair dan wel radicaal met rubber reageert zijn betekenis verliezen.

2. De „Crosslinkings"reacties.

Onder de „crosslinkings" reacties verstaat men die reacties, welke tot gevolg hebben, dat een thioaether, di- of polysulfidebrug wordt gevormd tussen de verschillende rubberketens. Dat ook cyclise zwavelverbindingen in een rubberketen kunnen voorkomen is waarschijnlijk gemaakt door *Farmer* en *Shipley* [26]) Deze auteurs hebben nl. vastgesteld, dat bij de reacties tussen zwavel en laagmoleculaire polyisoprenen als dihydromyrceen zwavelverbindingen worden gevormd, waarbij de zwavel intramoleculair wordt gebonden. Door *Sheppard* en *Sutherland* [27]) zijn deze verbindingen langs spectroscopische weg onderzocht, waarbij kon worden aangetoond, dat men te doen had met derivaten van het dihydrothiopyraantype.

Technologisch veel belangrijker zijn de intermoleculaire brugbindingen. Dit kan aan de hand van het volgende voorbeeld duidelijk worden gemaakt. Wanneer de stramheid (d.i. de spanning in gerekte rubber bij een bepaalde rek, uitgedrukt in kg/cm^2) wordt bepaald van vulcanisaten respectievelijk bereid uit een mengsel van 100 delen rubber en 8 delen zwavel en uit 100 delen rubber, 1.5 deel zwavel en ZnO met versnellers, dan blijkt deze mechanische eigenschap van het laatstgenoemde vulcanisaat groter te zijn dan van het eerste. Dit betekent, dat in het tweede geval relatief veel meer intermoleculaire zwavelbruggen zijn gevormd dan in het eerste. Dat dit zo is, niettegenstaande er in het tweede mengsel veel minder zwavel voorkomt, moet worden toegeschreven aan het feit, dat in het eerste vulcanisaat een groot deel van de zwavel in cyclise verbindingen is terecht gekomen. Hoe men zich de vorming van „crosslinks" voorstelt en hoe men het effect van zinkoxyde en versnellers hierbij verklaart, zal in het volgende worden beschreven.

In het schema van *Bloomfield* treft men verschillende reacties aan, welke tot de vorming van „crosslinks" leiden:

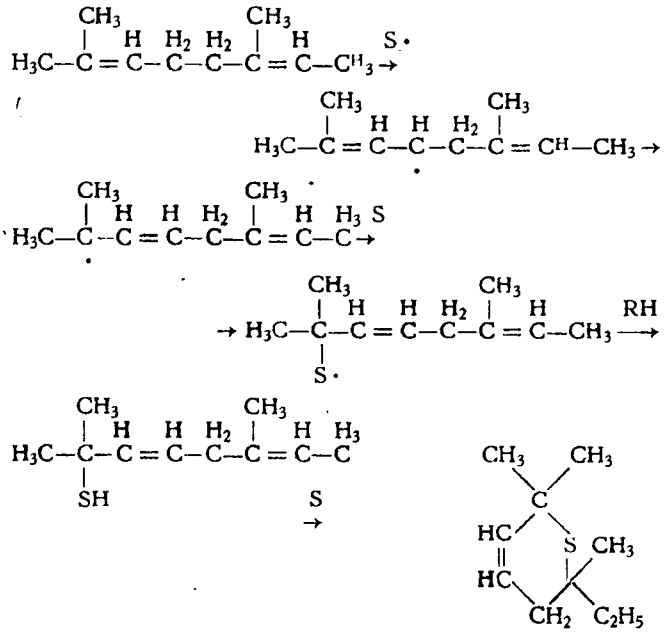
a. de terminatiereactie van het R—S. radicaal,
b. additie van het R—S. radicaal aan de dubbele binding,
c. additie van mercaptanen aan de dubbele binding onder invloed van zwavel,
d. oxydatie van mercaptanen met zwavel onder katalytische invloed van zinkoxyde en versnellers.

De onder a. en b. genoemde reacties moeten we zien als consequenties van het aanvaarden van de α-methyleenhypothese. Veel meer dan over deze reacties is er te zeggen van de onder c. en d. genoemde reacties, gezien de hoeveelheid bewijsmateriaal, hetwelk hierover gedurende de laatste jaren is gebracht.

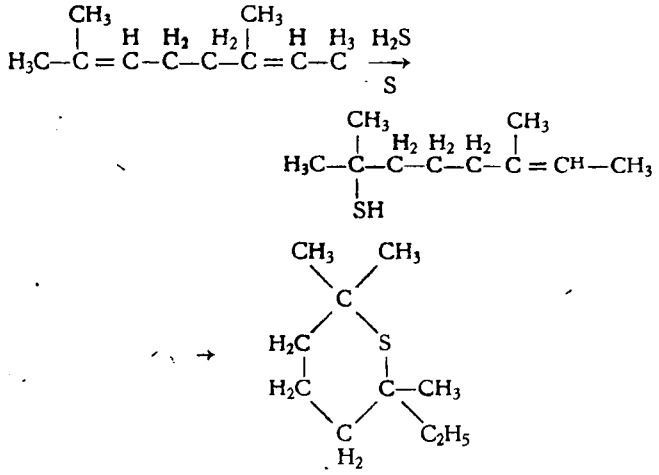
c. De additie van mercaptanen aan de dubbele binding.

In verband met deze reactie noemen we het onderzoek van *Naylor* [28]) betreffende de additie van zwavelwaterstof aan olefinen. Zoals bekend kunnen zwavelwaterstof en ook mercaptanen op twee manieren aan dubbele bindingen worden geaddeerd. Onder invloed van U.V.-licht vindt abnormale additie plaats, terwijl onder invloed van FeS [29]), Al_2S_3, S [30]) de additie volgens de regel van *Markownikow* geschiedt. *Farmer* [31]) neemt aan, dat de katalytische werking van zwavel bij de polaire additie van H_2S verklaard kan worden door aan te nemen, dat zwavel, onder vorming van een coördinatieve verbinding met het zwavelatoom in $H_2S : S$, van zwavelwaterstof een sterker zuur maakt, waardoor het gemakkelijk polair kan adderen aan de dubbele binding. Door een reeks modelproeven met dihydromyrceen heeft *Naylor* [32]) waarschijnlijk kunnen maken, dat in een vulcanisaat de additie van RSH onder invloed van zwavel aan de dubbele binding in rubber plaats vindt. De overeenkomst tussen de cyclise sulfiden verkregen bij de reactie van zwavel met dihydromyrceen nl.:

van H_2O_2 (bijv. 60 %) dan verandert de blauwe kleur in geel, welke kleur door verwarmen weer in blauw omslaat. Dit wijst op de vorming van een instabiel aminooxyde van kristalviolet. (Zie *G. J. van Veersen*, Crystal violet as an electronic modelsubstance for rubber and related olefins, Rec. trav. chim. in druk.)



en de producten verkregen uit normale H_2S-additie aan dihydromyrceen nl.



ondersteunt de onderstelling, dat in de zwavelolefinereactie de radicaalreactie wordt beëindigd door het afvangen van een H-atoom door het RS-radicaal, gevolgd door polaire additie van RSH aan de dubbele binding onder invloed van zwavel (zie schema *Bloomfield*).

Een ander argument voor het aannemen van de additie van mercaptanen aan de dubbele binding is gegeven door *Hull, Weinland, Olsen* en *France* [33]). Deze auteurs hebben nl. aangetoond, dat dithiolen van het type HS—$(CH_2)_n$ SH (n = 2,3,4,5) als vulcanisatoren voor GR—S (butadieen-styreen copolymeer) en natuurrubber gebruikt kunnen worden. Door bij 50 °C GR—S op de wals te mengen met pentamethyleendithiol, verkregen zij na vulcanisatie bij 150 °C producten met redelijk goede mechanische eigenschappen. Toevoeging van zwavel bleek de vulcanisatie te versnellen. De vraag of bij deze reacties nu brugbindingen zijn gevormd ten gevolge van additie van mercaptanen aan de dubbele binding of dat er een zwavelvulcanisatie heeft plaats gevonden onder katalytische invloed van mercaptanen, moet hoogstwaarschijnlijk ten gunste van de erste worden beantwoord. Immers, gebleken is bij deze experimenten, dat een monomercaptaan onder overigens dezelfde omstandigheden practisch geen vulcanisatie teweeg bracht. Alhoewel de auteurs hoofdzakelijk van GR—S gebruik maakten en men aanneemt, dat de zwavelvulcanisatie bij GR—S anders verloopt dan bij natuurrubber, mag men de conclusies van deze experimenten ook toepassen op natuurrubber, gezien de speciale vorm van vulcanisatie in dit geval.

d. De oxydatie van mercaptanen met zwavel onder invloed van zinkoxyde en versnellers.

Zoals bekend, worden mercaptanen gemakkelijk geoxydeerd tot disulfiden. Halogenen, hypohaliden, salpeterzuur, kaliumpermanganaat, ferrichloride, zuurstof zijn enkele oxydantia, welke genoemde reactie teweeg brengen. Het is reeds lang bekend, dat ook zwavel mercaptanen kan oxyderen [34]). Door *Armstrong, Little* en *Doak* [5]) werd in 1944 aangetoond, dat bij de reactie van zwavel met olefinen de vorming van mono- en disulfiden sterk wordt gekatalyseerd door zinkoxyde [35]). Uit tabel 1, welke verschillende door de Amerikaanse auteurs uitgevoerde reacties beschrijft, zien we dat de vorming van mono- en disulfiden gepaard gaat met de vorming van zinksulfide. De bepaling van de structuur van deze sulfides werd reeds in de aanvang van deze samenvatting besproken. Dat eenzelfde reactie zich nu waarschijnlijk ook afspeelt tijdens de vulcanisatie, konden de auteurs duidelijk maken aan de hand van de volgende proeven. Mengsels van 100 delen rubber, 5 delen ZnO, 7 delen zinklauraat, 0.5 deel Captax (mercaptobenzthiazol) werden met verschillende hoe-

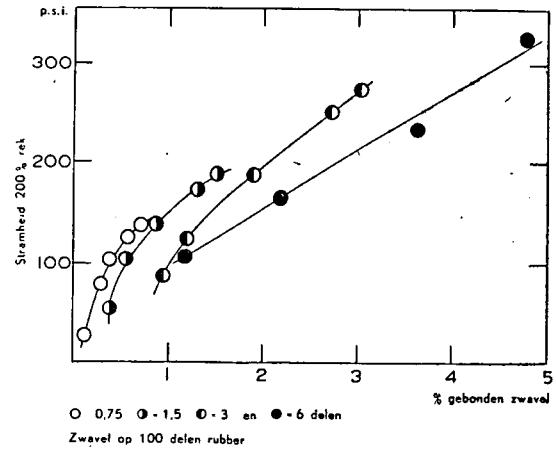


Fig. 2.

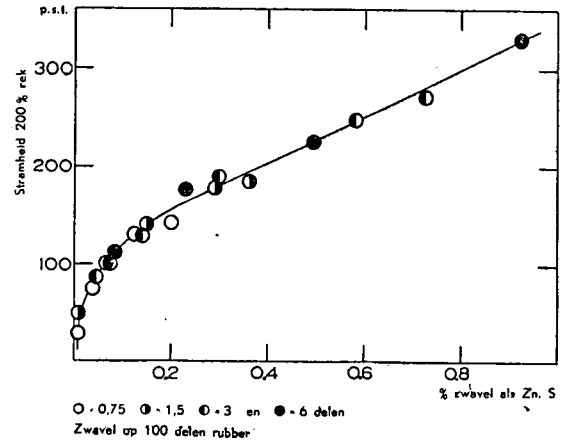


Fig. 3.

Tabel I

Hoeveelheden in grammen.

Naam van het Olefine	Olefine	S	Zink Oxide	Zink Propionaat	2-Mercaptobenzothiazol	Temp. °C.
2-Methyl-2-buteen	325	96	160	90	13	130
2-Methyl-2-buteen	300	90	150	85	12	130
2-Methyl-2-buteen	234	106	0	0	0	120
2-Methyl-2-buteen	234	100	0	0	0	140
2-Methyl-1-buteen	240	90	150	85	12	126
2-Buteen	290	90	150	85	12	130
5-Methyl-4-noneen	200	32	0	0	0	136
5-Methyl-4-noneen	250	19	24	17	2.5	120
Cyclohexeen	41	8	0	0	0	136

Naam van het Olefine	Tijd hr.	Monosulfide	Disulfide	Polysulfide	Polymeer	S als ZnS
2-Methyl-2-buteen	7.5	24	46	10a	20	29
2-Methyl-2-buteen	16	52	43	5a	25	37
2-Methyl-2-buteen	21	0	0	8	4	0
2-Methyl-2-buteen	23	0	31	56	105	0
2-Methyl-1-buteen	12	24	32	b	12	b
2-Buteen	9	10	30c	b	50	26
5-Methyl-4-noneen	6	0	0	52	2	0
5-Methyl-4-noneen	24	8	25	Spoor	3	4
Cyclohexeen	18	0	0	0	10	0

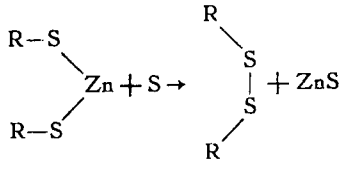
a geschat, b niet bepaald, c R_2S_2 plus R_3S_2.

veelheden zwavel gevulcaniseerd. De hoeveelheid gebonden zwavel in de verschillende vulcanisaten werd afgezet tegen de stramheid bij 200 % rek (maat voor de „crosslinking") en leverde Fig. 2. Ook de hoeveelheid zwavel, welke zich in de vorm van ZnS in het vulcanisaat bevindt, werd afgezet tegen de stramheid bij 200 % rek, zoals uit fig. 3 blijkt.

De figuren laten duidelijk zien, dat de gebonden zwavel hoofdzakelijk in de brugbindingen zit en dat de hoeveelheid zwavel, welke zich in de vorm van ZnS in het vulcanisaat bevindt, verband houdt met de mate van „crosslinking".

Als reactieschema geven de auteurs op:

$$RH + S \rightarrow RSH \quad 2\,RSH + Zn \rightarrow R-S-Zn-S-R$$



Hierbij wordt verondersteld, dat zink in de vorm van een zout bijv. lauraat, stearaat, in het reactiemengsel aanwezig is.

Door *Hull, Olsen* en *France* [36]) is deze materie opnieuw onderzocht en bevestigd. Naast experimenten met olefinen en zwavel hebben deze auteurs ook proeven genomen met mercaptanen:

1. Bij de verhitting van een mengsel van 80 delen xyleen, 16.8 delen dodecylmercaptaan, 7 delen zinklauraat, 5 delen ZnO en 1 deel M.B.T. gedurende 4.5 uur bij 150 °C bleken slechts sporen ZnS te zijn gevormd. Na toevoeging van 3 delen zwavel werd nogmaals 2 uur verhit bij 140 °C, waarna bleek, dat er 1 deel zinksulfide was gevormd. Hieruit werd geconcludeerd, dat het reactieschema, opgegeven door *Armstrong* en medewerkers, juist was.
2. Verder werd de invloed van de hoeveelheid zinkzout nagegaan. Hierbij bleek, dat bij aanwezigheid van een spoor zinklauraat in het bovengenoemde mengsel er bij verhitting hoofdzakelijk zwavelwaterstof ontweek, terwijl bij toenemende hoeveelheid zinkzout steeds meer zinksulfide werd gevormd.

Dat mercaptanen niet alleen door zwavel onder invloed van zinkzouten worden geoxydeerd, maar ook door toevoeging van basische stikstofverbindingen, werd aangetoond door *Bloomfield* [37]). Wordt nl. een mercaptaan samen met zwavel bij 140 °C verhit, dan vindt er slechts zeer geringe zwavelwaterstof ontwikkeling plaats, hetgeen er op wijst, dat het mercaptaan nagenoeg niet geoxydeerd wordt. Toevoeging van mercaptobenzthiazol bleek de reactie nagenoeg niet te beïnvloeden. Wel echter kwam vast te staan, dat de verbindingen als diphenylguanidine (D.P.G.), piperidine, pentamethyleen piperidine dithio carbamate (Vulkazit P of Pip Pip) reeds bij kamertemperatuur een sterke H_2S-ontwikkeling veroorzaakten. De hierbeschreven oxydatie van mercaptanen kan als volgt worden geformuleerd:

$$\begin{matrix} R-SH \\ R-SH \end{matrix} \xrightarrow[\text{piperidine}]{S} \begin{matrix} R-S \\ | \\ R-S \end{matrix} + H_2S$$

Gezien het feit, dat toevoeging van bijv. piperidine aan een mengsel van mercaptaan en zwavel binnen zeer korte tijd de zwavel in oplossing doet gaan, zou men kunnen zeggen, dat zwavel in gepolymeriseerde vorm (S_6 of S_8) het mercaptaan niet oxydeert, maar dat toevoeging van een alkalische stikstofverbinding de zwavel via een coördinatief complex in de actieve

(atomaire?) vorm brengt, waardoor de oxydatie spontaan gaat verlopen, hetgeen dezelfde verklaring is als die, welke we aantroffen bij de opvatting omtrent de werking van versnellers.

Uit de resultaten van al deze experimenten wordt het begrijpelijk, waarom men in een vulcanisaat nog nooit het bestaan van SH-groepen heeft kunnen aantonen. Door *Bolland* [38]) is getracht SH-groepen met behulp van de Zerewitinoff-methode aan te tonen in vulcanisaten, echter zonder succes. Het is duidelijk, dat in de aanwezigheid van zwavel, mercaptanen, onder invloed van zinkzouten en versnellers, snel tot disulfiden worden geoxydeerd, zodat nagenoeg geen SH-groepen in het vulcanisaat achterblijven.

Van belang voor ons inzicht in de reacties welke zich tijdens de vulcanisatie afspelen zijn nog de resultaten van de experimenten van *Hull, Olsen* en *France* [39]).

Naast een bevestiging van het reeds bekende feit, dat zink, ter verkrijging van een doelmatige vulcanisatie, in rubber in opgeloste toestand aanwezig moet zijn (*Russell* 1929), hebben de Amerikaanse auteurs laten zien, dat ook de versnellers bij het oplossen van zink een rol spelen. Indien nl. Zn als stearaat of propionaat in een vulcanisatiemengsel aanwezig is, hebben de verschillende versnellers geen invloed op de „crosslinking"-reactie. Als maat voor deze reactie werd de hoeveelheid gevormde ZnS genomen, welke men kan bepalen na afloop der vulcanisatie. Indien men Zn in de vorm van ZnO zonder meer in het vulcanisaat brengt, blijkt dat de „crosslinking"reactie sterk wordt beïnvloed door de verschillende types versnellers. Door mengsels van 100 delen rubber, 3 delen zwavel, 5 delen ZnO en verscheidene versnellers te vulcaniseren en de hoeveelheid ZnS te bepalen, welke in al deze verschillende gevallen ontstond, verkregen zij een indruk van de bijdrage, welke iedere versneller levert tot het in oplossing brengen van zink. Gebleken is, dat naarmate de versneller minder basisch karakter heeft, er minder ZnS wordt gevormd, hetgeen de auteurs toeschrijven aan het feit, dat de door hen gebruikte reeks versnellers in steeds mindere mate neiging tot complexvorming met Zn vertonen.

Uit het werk van verschillende Engelse en Amerikaanse auteurs krijgt men de indruk, dat versnellers tijdens de vulcanisatiereactie een drieledige functie vervullen:

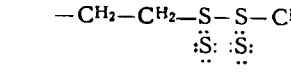
a. het vormen van complexen met zwavel om zo de reactie tussen rubber en zwavel te katalyseren;

b. het vormen van complexen met zink om aldus de oxydatie van mercaptanen met zwavel te versnellen;

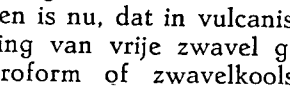
c. het vormen van complexen met zwavel om eveneens de oxydatie van mercaptanen met zwavel te bevorderen.

3. Coördinatief gebonden zwavel in vulcanisaten.

Zoals bekend heeft zwavel een sterke neiging coördinatieve bindingen te vormen [26]). De eigenschap van zwavel in ketens of groepen voor te komen en het voorkomen van elementaire zwavel in gesloten ketens van acht, zes of misschien wel minder atomen mag in dit verband gezien worden als een gevolg van deze neiging. Men mag daarom verwachten, dat vertakkingen in zwavelketens worden veroorzaakt door de vorming van coördinatieve bindingen, bijv.:



Coördinatief gebonden zwavel kan nu worden verwijderd door inwerking van natriumsulfiet of kaliumhydroxyde. Zo neemt men, op grond van het feit, dat uit thiokol



een deel van de aanwezige zwavel gemakkelijk met loog kan worden verwijderd, aan, dat in dit polymeer coördinatief gebonden zwavel voorkomt [40]).

Gebleken is nu, dat in vulcanisaten, welke men ter verwijdering van vrije zwavel gedurende lange tijd met chloroform of zwavelkoolstof heeft geëxtraheerd, een klein deel (circa 3 %) van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid zwavel coördinatief gebonden voorkomt. Uit het kleine percentage coördinatief gebonden zwavel, kan men in combinatie met proeven van enkele Engelse auteurs de volgende conclusie trekken. Door *Bloomfield* [37]) is nl. aangetoond, dat bij de zwaveloxydatie van mercaptanen voor het merendeel verbindingen van het type R—S—S—R worden gevormd. *Naylor* [32]) heeft gevonden, dat bij de reactie tussen olefinen en zwavelwaterstof practisch uitsluitend thioaethers worden gevormd, terwijl bij de reactie tussen zwavel en olefinen slechts een spoor zwavelwaterstof, geen mercaptanen, weinig thioaether, maar overwegend polysulfiden $R—S_x—R$ ontstaan. Laatstgenoemd product bevat coördinatief gebonden zwavel. Het feit nu, dat in vulcanisaten slechts een gering percentage coördinatief gebonden zwavel voorkomt, mag men zien als een aanwijzing, dat „crosslinking" in hoofdzaak wordt gevormd door de volgende reacties:

a. additie van mercaptanen aan dubbele bindingen en

b. oxydatie van mercaptanen met zwavel,

hetgeen in overeenstemming is met het overige bewijsmateriaal. Echter ook ten aanzien van deze conclusie dient men weer de grootste voorzichtigheid in acht te nemen, aangezien hierbij weer reacties met vulcanisaten zijn betrokken. Het is nl. bekend, dat de eliminering van coördinatief gebonden zwavel uit bijv. tetrasulfiden zeer bemoeilijkt wordt indien er zich „bulky" organische groepen aan de uiteinden van de zwavelketen bevinden. Onder omstandigheden, waarbij twee van de vier zwavelatomen in diaethyltetrasulfide volkomen worden verwijderd, neemt natriumsulfiet 60 % van de coördinatief gebonden zwavel weg uit di-n-butyltetrasulfide en slechts 22 % uit dicyclohexyltetrasulfide, tenzij de reactietijd zeer lang wordt genomen [41]).

4. De rol van zwavelwaterstof bij de vulcanisatie.

Armstrong en medewerkers [5]) hebben bij hun proeven betreffende de reactie tussen zwavel en olefinen practisch geen zwavelwaterstofontwikkeling kunnen constateren, hetgeen er op wijst, dat de

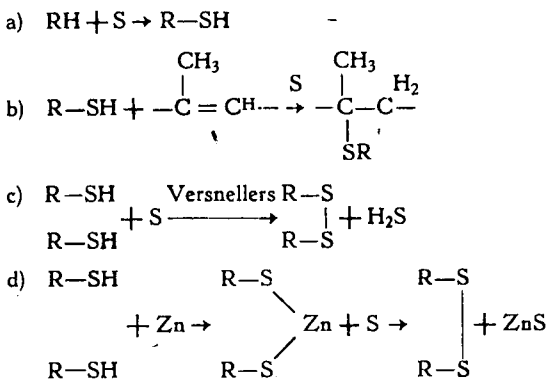
Vesterberg-reactie, nl. de dehydrogenerende werking van zwavel op koolwaterstoffen bij temperaturen beneden 140 °C niet optreedt. Nu is het bekend, dat tijdens de vulcanisatie van rubber geringe hoeveelheden H_2S worden gevormd [37] [42].

Uit proeven van *Bloomfield* is gebleken, dat zwavelwaterstof een versnellende werking uitoefent op de reactie tussen gezuiverde rubber en zwavel. Ook mercaptanen hebben dezelfde werking. Thioaethers echter niet. In het schema van *Bloomfield* (fig. 1) zien we dan ook, dat H_2S. hetwelk zich, afhangende van de hoeveelheid oplosbare zink in het vulcanisaat, tijdens de vulcanisatie ontwikkelt, weer in de reactie-keten wordt opgenomen. Bij de huidige stand van zaken moet men aannemen, dat de zwavelwaterstof, welke bij de oxydatie van mercaptanen met zwavel wordt gevormd voor een deel weer in de reactieketen treedt (zie schema *Bloomfield*), voor een ander deel in ZnS wordt omgezet en dat het restant ontwijkt.

5. **Conclusies:**

Zoals reeds in het begin werd opgemerkt, mag niet worden verwacht, dat de „structuur" van de zwavelbevattende groepen in gevulcaniseerde rubber op korte termijn wordt opgehelderd. De moeilijkheden, welke men heeft bij de studie van de chemie van polymeren en de vele problemen, welke de zwavelchemie ons stelt, zijn hiervan de belangrijkste oorzaken.

In grote lijnen kan men op het ogenblik met vrij grote waarschijnlijkheid aannemen, dat de volgende, ook technologisch belangrijke, reacties bij de vulcanisatie van natuurrubber een rol spelen:



Hierbij hebben we in het midden gelaten of zwavel met de methyleengroep in rubber dan wel met de dubbele binding heeft gereageerd.

Summary.

A survey has been given about recent work concerning the vulcanisation of natural rubber. It has been shown that no unambiguity exists as far as concerned the initial attack of rubber by sulphur. From the experiments, carried out by English and American authors it appears that the polar addition of mercaptans under the catalytic influence of sulphur and the oxydation of mercaptans by sulphur, catalysed by zincsalts and accelerators contribute highly to the formation of crosslinks in vulcanisates.

1) *van Rossem, A.*, India-Rubber J., p. 845 (1936); *Houwink, R.* en *van Amerongen, G. J.*, Rev. gén. caoutchouc **19**, 303 (1942).
2) *Bloomfield, G. F.*, India-Rubber J., p. 277 (1946).
3) A discussion on "The structure and reactions of Rubber", Faraday Soc. London, 1942. Rubber Chem. and Technol. **15**, 756, 765 (1942).
4) Zie *Farmer, E. H.*, over vulcanisatie in Advances in Colloid Science, Vol. II, p. 299—361. Interscience Publishers Inc. New York. 1946.
5) *Armstrong, R. T., Little, J. R., Doak, K. W.*, Ind. Eng. Chem. **36**, 628 (1944).
6) *Selker, M. L., Kemp, A. R.*, Ind. Eng. Chem. **36**, 16 (1944) en **39**, 895 (1947).
7) *Meyer, K. H., Hohenemser, W.*, Helv. Chim. Acta **18**, 1061 (1935).
8) *Oefele, A. von*, Ann. **132**, 82 (1864).
9) *Klinger, H.* en *Maassen, A.*, Ann. **252**, 256 (1889).
10) *Nozaki, K.*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2920 (1942); zie ook *Harnish, D. P.* en *Tarbell, D. S.*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4123 (1948).
11) *Ray, F. E.* en *Levine, J.*, J. Org. Chem. **2**, 267 (1937).
12) *Claesson, P.*, J. prakt. Chem. [2] **15**, 193 (1877); *Müller, M.*, J. prakt. Chem. [2] **4**, 39 (1871); *Holmberg, B.*, Ber. **43**, 220 (1910).
13) *Ray, F. E.* en medewerkers, J. Indian Chem. Soc. **7**, 297 (1930); **8**, 537, 739, (1931).
14) *Bloomfield, G. F.*, Rubber Techn. Conf. London 1948, paper No. 8.
15) *Kemp, A. R.* en medewerkers, Ind. Eng. Chem. **19**, 531 (1927); **20**, 427 (1928); Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 52 (1934); *Brown, I. R.* en *Hauser, E. A.*, Ind. Eng. Chem. **30**, 1291 (1938); *Olsen, S. R., Hull, C. M., France, W. G.*, Ind. Eng. Chem. **38**, 1273 (1946).
16) *Selker, M. L.* en *Kemp, A. R.*, Ind. Eng. Chem. **40**, 1467, 1470 (1948).
17) *Lewis, W. K., Squires, L.* en *Nutting, R. D.*, Ind. Eng. Chem. **29**, 1135 (1937).
18) *Kratz, G. D., Flower, A. H.* en *Coolidge, C.*, Ind. Eng. Chem. **12**, 317 (1920).
19) *Scott, W.* en *Sebrell, L. B.*, in Chemistry and Technology of Rubber, *Davis* en *Blake*, p. 309. Reinhold Publishing Corp. New York 1937.
20) *Williams, Ira*, India Rubber World **117**, 69 (1947).
21) *Stiehler, R. D.* en *Wakelin, J. H.*, Ind. Eng. Chem. **39**, 1647 (1947).
22) *Adams, E. Q.* en *Rosenstein, L.*, J. Am. Chem. Soc. **36**, 1452 (1914).
23) *Taft, R. W.*, J. Am. Soc. **70**, 3364 (1948).
24) Technologische proeven uitgevoerd door Dr. *B. B. S. T. Boonstra.*
25) *Salomon, G.*, A General Discussion on the Labile Molecule. The Faraday Society Vol. 43 B (1947).
26) *Farmer, E. H.* en *Shipley, F. W.*, J. Chem. Soc. London 1519 (1947).
27) *Sheppard, N.* en *Sutherland, G. B. B. M.*, J. Chem. Soc. London, 1530, 1540 (1947).
28) *Naylor, R. F.*, J. Chem. Soc. London 1532 (1947).
29) *Böeseken, J.* en *van der Linde, N.*, Rec. trav. chim. **54**, 731 (1935).
30) *Jones, S. O.* en *Reid, E. E.*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2452 (1936).
31) *Farmer, E. H.*, J. Soc. Chem. Ind. **66**, 86 (1947).
32) *Naylor*, J. Polymer Sci. **1**, 305 (1946).
33) *Hull, C. M., Weinland, L. A., Olsen, S. R.* en *France, W. G.*, Rubber Chem. and Technol. **21**, 553 (1948).
34) *Holmberg, B.*, Ann. **359**, 81 (1908).
35) U.S.P. 2.446.072 ((1948) United States Rubber Co. New York.
36) *Hull, C. M., Olsen, S. R.* en *France, W. G.*, Ind. Eng. Chem. **38**, 1278 (1946).
37) *Bloomfield, G. F.*, Rubber Chem. and Technol. **21**, 543 (1948).
38) *Bolland, J. L.*, Trans. Inst. Rubber Ind. **16**, 267 (1941).
39) *Huul, C. M., Olsen, S. R.* en *France, W. G.*, Ind. Eng. Chem. **38**, 1282 (1946).
40) *Patrick, J. C.*, Trans. Faraday Soc. **32**, 347 (1936).
41) *Bloomfield, G. F.*, J. Chem. Soc. 1547 (1947).
42) *van Rossem, A.*, Rubber Chem. and Technol. **10**, 203 (1937).

Titrimetrische bepaling van natrium-alkyl-sulfaten *)

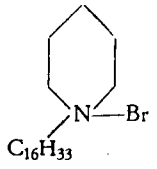
door Th. Hekker en A. W. M. Schets

547.26-122

§ 1. *Inleiding.*

Door *Barr, Oliver* en *Stubbings* [1]) enerzijds en *Epton* [2]) anderzijds wordt een merkwaardige titratiemethode vermeld ter bepaling van het gehalte van oplossing van hoogmoleculaire gesulfateerde alcoholen. Deze bepalingsmethode berust op de volgende waarneming.

Voegt men aan een oplossing van Na-alkyl-sulfaat [3]) ($ROSO_3Na$, waarin R meer dan 7 C-atomen bevat) chloroform en methyleenblauwsulfaat [4]) toe, dan wordt de onderlaag (chloroform) blauw gekleurd. Voegt men vervolgens een aequivalente hoeveelheid cetyl-pyridine-bromide bij het mengsel, dan gaat de blauwe kleur over naar de waterlaag (boven-



laag). Men verklaart dit verschijnsel als volgt. Na-alkyl-sulfaten zijn goed oplosbaar in chloroform, zodat men bij een voldoende lange alkyl-keten deze stoffen met dit oplosmiddel uit een waterige oplossing kan extraheren. Heeft men ook methyleenblauwsulfaat in de waterige oplossing, dan vindt een aanlegging van het methyleenblauw aan het alkylsulfaat plaats, zodat de kleurstof mede naar de chloroformlaag overgaat. Men zou kunnen zeggen:

Na-alkyl-sulfaat + methyleenblauwsulfaat →
→ Methyleenblauw-alkyl-sulfaat + Na_2SO_4,

waarbij dan het methyleenblauwalkylsulfaat door de door de chloroform wordt opgenomen. Is echter bovendien cetyl-pyridine-bromide aanwezig, dan wordt blijkbaar de voorkeur gegeven aan de reactie:

Na-alkyl-sulfaat + cetyl-pyridine-bromide →
→ cetyl-pyridine-alkyl-sulfaat + NaBr.

Nu wordt het alkylsulfaat-zout van het pyridinederivaat opgelost in de chloroform en het methyleenblauw-sulfaat blijft in het water achter.

Volledigheidshalve mogen nog enige andere in recente litteratuur voorkomende methodes — vooral voor de bepaling van sulfonaten — genoemd worden.

Lambert [5]) titreert eveneens een anionactieve met een kationactieve stof (o.a. Igepon T — het condensatieproduct van oliezuur met methyl-amine-aethaansulfonzuur — met cetyl-pyridine-bromide) doch bepaalt het aequivalentiepunt nephelometrisch.

Marron en *Schifferli* [6]) geven een bepalingsmethode voor Na-alkyl-arylsulfonaten: het sulfonaat wordt met *p*-toluïdine-hydrochloride omgezet in het *p*-toluïdine-alkyl-arylsulfonaat. Laatstgenoemd product wordt met CCl_4 uitgeschud en dan getitreerd met NaOH.

Preston [7]) titreert de anion-actieve stof met de kation-actieve door de oppervlaktespanning van de oplossing te meten volgens de „maximum bubble pressure" methode van *Sugden*. Het aequivalentiepunt wordt gekenmerkt door een scherpe daling van de „bubble pressure". In ons laboratorium werden enige metingen volgens dit principe verricht, doch de uitkomsten waren minder bevredigend.

§ 2. *Eigen onderzoek.*

De bovenstaande titratie-methode is door ons met succes gebruikt voor de contrôle van het gehalte van verdunde Na-alkyl-sulfaatoplossingen. Daarbij bleek het volgende analysevoorschrift goed te voldoen.

a. *Analyse-voorschrift.*

Ter bepaling van het gehalte aan Na-alkyl-sulfaat in de grondstof gaat men als volgt te werk.

In een maatkolf van 2 *l* lost men zoveel van de grondstof op, dat ca. 10 cm^3 van een 1 $^0/_{00}$ cetyl-pyridine-bromide oplossing verbruikt wordt. 20 cm^3 van deze oplossing van de grondstof, 30 cm^3 water, 25 cm^3 methyleenblauwsulfaatoplossing (0.003 % methyleenblauw, 1.2 % H_2SO_4, 5.0 % Na_2SO_4) en 15 cm^3 chloroform worden overgebracht in een erlenmeyer van 300 cm^3 met ingeslepen stop. Aan deze kolf voegt men vanuit een buret cetyl-pyridine-bromide toe in porties van ca. 2 cm^3. Na elke toevoeging wordt krachtig geschud. In het begin van de titratie heeft men een sterke emulsievorming. Zodra deze emulsievorming ophoudt — scherpe scheiding tussen de twee lagen — geschiedt de verdere toevoeging in porties van ca. 0.3 cm^3 totdat de bovenlaag heel lichtblauw gekleurd wordt. Men is nu nog slechts enige druppels van het eindpunt verwijderd, dat gekenmerkt is door het feit, dat de onderlaag — bij opvallend licht — duidelijk lichter van kleur is, dan de bovenlaag (de onderlaag is niet volkomen kleurloos).

Is de titer van de cetyl-pyridine-bromide oplossing bekend (vergelijk § 2b), dan berekent men uit het titratiecijfer het aantal aequivalenten Na-alkyl-sulfaat in de oplossing aanwezig. Is het gemiddelde molecuulgewicht M van de alcohol bekend, dan kan men vervolgens het gehalte becijferen. Dit gemiddelde molecuulgewicht kan men te weten komen aan de hand van uit de litteratuur bekende voorschriften (zie bijv. [1]), [2])). O.a. kan men het Na-alkyl-sulfaat verzepen met zuur, zodat men de vrije alcohol in handen krijgt: deze uittrekken met dichlooraethaan, dit oplos-

*) Noot van de Redactie.

Deze bijdrage ontvingen wij voor de publicatie van het artikel van Dr. *P. W. O. Wijga*, „Bepaling van oppervlakte-actieve stoffen in verdunde oplossingen" (Chem. Weekblad **45**, 477 (1949)), waarmede het op sommige punten een treffende overeenkomst vertoont. Het vrijwel gelijktijdig aanbieden van twee onafhankelijke publicaties over hetzelfde onderwerp accentueert wel het belang van dit actuele probleem. Wij meenden dan ook, ondanks de punten van overeenkomst, deze wijze van behandeling onzen lezers niet te mogen onthouden.

middel verdampen en wegen levert het gehalte aan alcohol. Door voorts in het preparaat de hoeveelheid gebonden sulfaat te bepalen is M te berekenen: stel een zekere hoeveelheid preparaat *b* g alcohol en *c* g gebonden SO_4 dan vindt men voor het gemiddeld moleculair gewicht:

$$M = \frac{96\,b}{c}$$

Berekent men met een gevonden titratiecijfer en een aldus berekende M het gehalte aan Na-alkyl-sulfaat, dan vindt men dus het aantal grammen vrije alcohol, dat door verzeping van het in 100 g preparaat aanwezige Na-alkyl-sulfaat ontstaat. Op deze wijze zijn door ons steeds berekeningen uitgevoerd.

Bij de contrôle van de sterkte van Na-alkyl-sulfaat-oplossingen gaat men op dezelfde wijze te werk. Men maakt een zodanige verdunning, dat ca. 10 cm³ cetyl-pyridine-bromide titeroplossing worden verbruikt. Naar onze ervaring kan men de methode alleen nauwkeuriger maken door met onpractisch grote volumina te gaan werken. Maakt men n.l. de titer-oplossing minder sterk dan is de omslag minder nauwkeurig, terwijl ook bij aanwezigheid van meer Na-alkyl-sulfaat in de te titreren oplossing de titratie minder bevredigend verloopt.

Er zij nog opgemerkt, dat goed schudden essentieel is voor de bepaling: dan alleen is er het benodigde innige contact tussen de bestanddelen van de beide lagen.

b. *Het stellen van de cetylpyridine-bromide oplossing.*

Het onder de naam van Fixanol C door de I.C.I. in de handel gebrachte cetyl-pyridine-bromide wordt door omkristalliseren gezuiverd [2]); wij slaagden erin een voldoende zuivering te verkrijgen door viermaal om te kristalliseren uit aceton. Na deze zuivering verkrijgt men een product met een gehalte van 75—90 %.

Van dit product bereidt men een titeroplossing van 1 ‰. De titer wordt bepaald door 100 cm³ te bedelen met 20 cm³ 0.1 N $K_2Cr_2O_7$, het ontstane neerslag van cetyl-pyridine-bichromaat na samenballen op het stoombad af te filtreren en de overmaat bichromaat — na uitwassen van het neerslag met koud water — terug te titreren met thio (na toevoegen van KJ en H_2SO_4).

Stel dat a cm³ thio verbuikt worden, terwijl 20 cm³ 0.1 N $K_2Cr_2O_7$ (blanco) b cm³ 0.1 N thio verbruikt, dan is de cetyl-pyridine-bromide oplossing:

$$\frac{b - a}{1000} \times 1/3 \text{ molair } (= \text{normaal}).$$

c. *Voorbeeld.*

Men heeft een preparaat, waarin het gemiddelde molecuulgewicht der vrije alcohol 650 bedraagt [8]).

Bij de titerstelling verbruikt men voor de blanco-bepaling 20.12 cm³ (b) 0.1 N thio, terwijl 13.13 cm³ (a) wordt teruggetitreerd. De titer van de cetyl-pyridine-bromide oplossing bedraagt dus:

$$\frac{20.12 - 13.13}{1000} \times 1/3 = 0.00233 \text{ N}.$$

Van het bovengenoemde preparaat lost men 0.9440 g tot 1 *l* op. 50 cm³ van deze oplossing verbruikt 11.60 cm³ 0.00233 N cetyl-pyridine-bromide oplossing. Het gehalte aan vrije alcohol bedraagt dus:

$$100\left(\frac{11.60}{1000} \times 0.00233 \times 20 \times 650 : 0.9440\right) = 37.2\ \%.$$

Uit de gravimetrische bepaling (Na-alkyl-sulfaat verzepen en de verkregen alcohol afzonderen en wegen) werd een gehalte van 40.7 % gevonden.

Dergelijke verschillen in uitkomst bij verschillende methodes zijn meer geconstateerd, zoals o.a. uit de gerefereerde litteratuur blijkt. Voor een gehalte-contrôle is deze discrepantie niet ernstig: wil men de gravimetrisch gevonden waarde als het „ware" gehalte beschouwen dan kan men gemakkelijk de titrimetrisch gevonden waarde daarop corrigeren.

Tenslotte betuigen wij gaarne onze dank aan Dr. Ir. *E. de Roy van Zuydewijn* voor zijn aanmoediging bij dit onderzoek en aan de heer *J. Breukel* voor de zorgvuldige wijze waarop hij de analyses heeft uitgevoerd.

Juli 1949.

Researchafdeling N.V. Kunstzijdespinnerij NYMA, Nijmegen.

[1]) *Barr, T., Oliver, J.* en *Stubbings, W. V.*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 45 (1948).
[2]) *Epton, S. R.*, Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).
[3]) De bepalingsmethode geldt ook voor met Na-alkyl-sulfaat verwante verbindingen: in de koolstofketen van de alkyl-groep mogen ook andere groepen gesubstitueerd zijn.
[4]) Met methyleenblauwchloride neemt men hetzelfde waar, wij gebruikten evenwel evenals *Epton* methyleenblauwsulfaat.
[5]) *Lambert, J. M.*, J. Coll. Sci. **2**, 479 (1947).
[6]) *Marron, T. U.* en *Schifferli, J.*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 49 (1946).
[7]) *Preston, J. M.*, J. Soc. Dyers and Colourists **61**, 165 (1945).
[8]) Een gemiddeld molecuulgewicht van 650 vindt men op de in § 2a aangegeven wijze eveneens voor een onvolledig gesulfateerde alcohol met een lager molecuulgewicht. Voor de berekening van het gehalte kan men in dat geval echter aan het schijnbare molecuulgewicht van 650 vasthouden.

Bibliotheek en Documentatiewezen

018.11(492) : 05 : 5/6

De Nider-inventaris van natuurwetenschappelijke, medische en technische periodieken in Nederlandse bibliotheken.

In 1936 riep de toenmalige voorzitter van het Geologisch-Mijnbouwkundig Genootschap, wijlen Prof. Ir. *J. A. Grutterink*, een aantal afgevaardigden van op natuurwetenschappelijk, medisch en technisch gebied werkzame verenigingen bijeen om te overwegen of er na de verschijning in 1935 van de door Dr. *N. Wing Easton*, m.i., samengestelde Inventaris van technische en natuurwetenschappelijke periodieken in Nederlandse bibliotheken, die van belang kunnen zijn voor mijningenieurs, geologen, en palaeontologen, tevens ten gebruike van schei-, natuur-, dier-, plant- en aardrijkskundigen, behoefte bestond aan een inventaris van periodieken, die het gehele gebied der natuurwetenschappen in de ruimste zin zou omvatten. De vergadering toonde voor dit denkbeeld grote

belangstelling. Een commissie [1]) werd gevormd ter nadere bestudering en voorlopige uitwerking van het plan, van welke commissie Prof. *Grutterink* de aangewezen voorzitter was, terwijl aan ondergetekende, toen nog 2de algemene secretaris van het Nederlands Natuur- en Geneeskundig Congres, werd opgedragen hem als secretaris ter zijde te staan. Aan de samenwerking met een zo voortvarend man en prettig mens als Prof. *Grutterink* bewaar ik nog steeds de beste herinneringen. Er kwam dadelijk veel werk aan de winkel. Allereerst moest worden overwogen of dezelfde nauwkeurigheid zou worden nagestreefd als door Dr. *Wing Easton* betracht was. Na ampele bestudering moest de vraag ontkennend beantwoord worden. Bij een zoveel grotere opzet dan die van Dr. *Wing Easton* zou daarmee te veel tijd gemoeid zijn en het zou ook te veel kosten. De commissie gaf zich er rekenschap van dat de waarde van de te vervaardigen inventaris daaronder lijden zou, maar zij verenigde zich met het standpunt van de voorzitter dat de wetenschappelijke wereld meer gebaat zou zijn met een uitgaaf op korte termijn, die nog het een en ander te wensen overliet, dan met voorlopig helemaal niets, zij het dan met een meer geperfectioneerde publicatie over lange, misschien zelfs zeer lange tijd in het vooruitzicht. Verder moest nauwkeurig worden nagegaan tot hoever de Inventaris zich meer bepaald in de randgebieden tussen de natuurwetenschappen en de humaniora zou uitstrekken. En er moest gezorgd worden dat de commissie de beschikking kreeg over een bedrag aan geldmiddelen, waarmee iets te beginnen zou zijn. Een actie werd hiervoor opgezet met het resultaat dat een volstrekt niet onaardig bedrag bijeen kwam, maar toch nog bij lange na niet genoeg om een vólledig afgewerkte inventaris te doen verschijnen in boekdruk met de nodige, toch eigenlijk wel gewenste differentiatie in lettertype.

Terwijl een en ander van lieverlede een ietwat moeilijke situatie veroorzaakte bleek het, dat er grote belangstelling voor het werk bestond bij het Nederlands Instituut voor Documentatie en Registratuur (het NIDER) in Den Haag, dat overeenkomstige plannen koesterde, zodat die instelling bereid was het handschrift gereed te maken. In de loop van het jaar 1937 werd daarop in een vergadering van de samenwerkende verenigingen (welke dat waren staat in het Voorwoord op pag. 1 van de Inventaris en het heeft me altijd gespeten dat daarbij verzuimd is de Nederlandse Ornithologische Vereniging te vermelden) besloten het aanbod van het NIDER aan te nemen en tegelijk, dat bij het verzamelen der gegevens niet gestreefd zou worden naar absolute nauwkeurigheid, maar dat volstaan zou worden met de vermelding van incompleetheid. En ook nog op enkele andere punten, zoals het bepalen van de grenzen der inventarisering, het bewerken van de verschillende bibliotheken al of niet door persoonlijk bezoek e.d. werden de wensen van de commissie vastgelegd. Een open vraag bleef hoe de uitgaaf verzorgd zou worden, door boekdruk of anderszins. Dat hing voornamelijk af van de resultaten van een nieuwe, thans in samenwerking met het NIDER, te voeren actie om de geldmiddelen te versterken. Gelijk bekend, is het niet tot boekdruk gekomen, maar heeft het NIDER moeten volstaan met rotaprintdruk, een procédé, dat vele voordelen heeft, maar helaas geen relief in de tekst kan brengen door verscheidenheid van lettertype.

Zo is ten slotte in 1941 de inventaris verschenen in de vorm, die men kent, en onder de titel NIDER-Inventaris. De commissie bleef bestaan, 1e omdat het NIDER er prijs op stelde haar bij de verdere ontwikkeling van de Inventaris bij wijze van Raad van Advies te kunnen raadplegen en 2e omdat een nog steeds onder mijn berusting zijnd bedrag aan geld in die dagen misschien nog maar het veiligst op de girorekening van de commissie geborgen was.

Intussen is op Nieuwjaarsdag van dit jaar onze zo zeer gewaardeerde voorzitter, Prof. *Grutterink*, overleden. Met hem is de bezielende leider van de commissie voor inventarisatie heengegaan en ik breng hem hierbij gaarne een eerbiedige laatste groet van zijn medeleden der commissie. Het openkomen van het voorzitterschap heeft bij mij de vraag doen rijzen of het eigenlijk wel zin heeft dat de commissie, 8 jaar na het verschijnen van de Inventaris, nog maar steeds blijft bestaan, temeer daar zij feitelijk met het inventariswerk geen bemoeienis meer gehad heeft. Na informatie bij de voorzitter van het NIDER, Mr. Drs. *Alingh Prins* in Den Haag, kwam wel vast te staan, dat inderdaad de betekenis van de commissie langzamerhand meer historisch dan actueel geworden is, en tevens, dat het NIDER ernstig overweegt tezamen met anderen de algemene inventarisatie van tijdschriften te bewerkstelligen en eventueel zichzelve tot gespecialiseerde inventarisuitgaven te beperken. Gezien de niet onbelangrijke kosten, die het NIDER zich voor de totstandkoming van de Inventaris getroost heeft, ligt het voor de hand de nog onder berusting van de commissie zijnde gelden aan het NIDER af te staan ten bate van zijn verdere plannen, waarvoor wij het NIDER gaarne het allerbeste toewensen. Na rondschrijving onder de leden is daarom besloten de commissie per 1 Augustus 1949 op te heffen en de gelden van de commissie en alle op de inventarisatie betrekking hebbende bescheiden aan het NIDER over te dragen.

Hiermede is een einde gekomen aan een werkzaamheid, die wij allen met groot genoegen verricht hebben, en wanneer men door het lezen van deze regelen nog weer eens indachtig wordt op het belang van de Inventaris in zijn tegenwoordige vorm en in zijn verdere ontwikkeling, en zich rekenschap geeft van de grote betekenis van de persoon van Prof. *Grutterink* voor dit werk, dan zal mij dat alleen maar genoegen doen.

Bussum, Augustus 1949. N. R. Pekelharing Az.

*) Waarin Dr. *W. P. Jorissen* de Nederl. Chem. Vereniging vertegenwoordigde.

Boekbesprekingen

66.048

R. J. Forbes, Short History of the art of distillation from the beginnings up to the death of Cellier Blumenthal, E. J. Brill, Leiden, 1948, 15 x x 24 cm, VIII + 405 pp., 203 fig., prijs geb. *f* 18.—.

Wat totnogtoe over de geschiedenis der destillatie verscheen is òf fragmentarisch òf van twijfelachtige waarde. Het hier besproken werk is nu inderdaad een volledige, door deskundige hand geschreven, geschiedenis van de destilleerkunst van het begin der jaartelling tot het begin der 19e eeuw. De tekst is verlucht met een groot aantal uitstekende illustraties, welke men elders niet gemakkelijk zal vinden. Daarbij is niet verzuimd ook aandacht te schenken aan de alkoholindustrie (in het bijzonder de Nederlandse). Terecht heeft de auteur aan de techniek bij zijn onderzoek een zeer ruime plaats toegekend, daar ook de laboratoriumapparatuur voor een groot deel uit de techniek afkomstig is. Aan de invloed van de zuiver wetenschappelijke en de economische factoren is eveneens aandacht gewijd, zodat het werk in vele opzichten door de originele opzet van de gangbare historische litteratuur afwijkt.

Boeken met annotaties zijn terecht niet geliefd bij de doorsnee lezer, die een dóórlopende geschiedenis verlangt en zich niet bekommert om het bewijs van elke mening, die in de tekst verkondigd wordt, zegt de schr. en daarom heeft hij voor hen, die het onderwerp verder willen bestuderen een uitvoerige bibliographie toegevoegd, naar

welke de tekst verwijst. Wij menen echter, dat de „general reader" vrij is om de annotaties al of niet te lezen en dat de bruikbaarheid voor de wetenschappelijke onderzoeker door weglating ervan ernstig geschaad wordt, vooral ook omdat niet steeds de bladzijde van de geciteerde tekst vermeld wordt en de verwijzingen soms zijn naar werken, die vrijwel niet toegankelijk zijn. Een letterlijk citaat aan de voet der bladzijde zou hier de waarde van het boek verhoogd hebben, temeer omdat een „algemeen publiek" zich aan een werk als dit toch niet wagen zal. Het storende element is trouwens toch niet vermeden; de biografische bijzonderheden, die steeds weer het verhaal onderbreken, hadden o.i. beter in annotaties verwerkt kunnen worden.

Onjuist is om (p. 162) aan Angelo Sala de naam „Angli Salae Vicentini" (een genitief; bovendien is het laatste woord een plaatsaanduiding en geen deel van de gangbare naam) te geven. Voor de (door de Schr. verworpen) opvatting, dat Rhasis de werken van Dschabir niet gekend heeft, verwijst de Schr. (p. 34) naar een artikel van Ruska uit 1928; in 1935 echter heeft Ruska zelf het bewijs gegeven voor het tegenovergestelde (Der Islam **22**, 288; *25*, 19).

Deze geschiedenis der destillatie is een werk, dat alle respect afdwingt voor de speurzin en volharding van de schr., die een zeer omvangrijk materiaal, op voor een groot deel onontgonnen terrein, heeft moeten verzamelen. Er is de laatste tijd een betreurenswaardige neiging onder geschiedschrijvers om, inplaats van exact onderzoek te verrichten, zich te wagen aan grootse syntheses, die meer getuigen van een rijke fantasie dan van een nauwgezet wetenschappelijk geweten. Onze kennis van de ontwikkeling der experimentele natuurwetenschap en van de techniek is echter nog zo gering, dat aanvulling hiervan een eerste vereiste is, wil men inderdaad tot een enigszins betrouwbare synthese komen. Immers, men kan de wetenschappelijke verdiensten van een tijdperk niet beoordelen, als men de instrumenten waarover beschikt werd, niet kent. Prof. Forbes heeft, door over één bepaald onderdeel een vrijwel volledige historie te schrijven, op voortreffelijke wijze een leemte in de historisch-chemische litteratuur aangevuld.

R. Hooykaas.

* * *

547.458.81 : 547.458.84

Nature of the chemical components of wood. Tappi Monograph Series No. 6, Appleton (Wisc.) (1947). Edited by C. J. West, New York, 234 pag. 15 x 22.5 cm, (Prijs voor niet-leden $ 5.—).

Onder leiding van *Dr H. F. Lewis* van het „Institute of Paper Chemistry" in Appleton werd bovengenoemd symposium gehouden, waaraan de voornaamste Amerikaanse onderzoekers op dit gebied deelnamen. De verschillende voordrachten en daarbij behorende discussies zijn thans in druk verschenen in de Tappi Monograph Series.

In ruim 230 pagina's worden achtereenvolgens de cellulose, hemicellulosen, suikers, gommen, lignine, looistoffen, harsen en kleurende stoffen van het hout behandeld.

De eerste voordracht over „Unsolved Cellulose Problems" werd door de bekende cellulose-onderzoeker *E. Heuser* gehouden en beslaat 16 pagina's druk. Daarop volgde onder leiding van *Prof. Mark* een discussie, die in ruim 50 pagina's is weergegeven. Deze discussie is vooral belangrijk, omdat hieruit blijkt, hoe relatief onze kennis van de fundamentele problemen der cellulosechemie vaak nog is. Verschillende nieuwe proefnemingen werden door de deelnemers tijdens de besprekingen naar voren gebracht, zoals die over de ketenlengte van cellulose van verschillende herkomst. Verder bleek, dat de structuur der cellulose van katoen en loofhout op verschillende punten met elkaar overeenkomt, doch afwijkt van die van naaldhout.

Een ander punt, waarover het laatste woord nog niet gesproken is, betreft de niet-omkeerbare verandering, die cellulose tijdens het drogen ondergaat, hetgeen door *Jayme* destijds reeds als „verhoorning" is aangeduid.

Mark wees er terecht op, dat de conclusies uit een cellulose-onderzoek steeds slechts gelden voor de onderzochte cellulosebron. Verder werd gesproken over de verandering, die cellulose bij de isolering kan ondergaan, over het voorkomen van inter- naast intra-cellulosebindingen, waarbij *Mark* op overeenkomstige problemen bij de zwelling van polystyreen wees, over de reactie van formaldehyd met cellulose, de invloed van ultraviolet licht op cellulose in zuurstof- resp. stikstofatmosfeer enz. enz.

De hemicellulosen werden door *Dr Wise* behandeld, doch daar de voornaamste problemen hier, evenals die van de cellulose, op het gebied der polymeerchemie liggen, waren deze in hoofdzaak reeds tijdens de discussie over de eerste voordracht besproken.

Over de chemie der lignine, waarover *Brauns en Russell* spraken, kon wegens tijdgebrek niet uitvoerig gediscussieerd worden. Enkele punten kwamen echter wel ter tafel, bijv. de microbiologische isolering der lignine zoals die door *Virtanen* in Finland is bestudeerd. Een comité adhoc stelde een aantal methodes voor, waarop de isolering der lignine nader onderzocht kan worden.

Aan de structuur en synthese van lignine uit planten, zoals de spar, is speciaal de voordracht van *Russell* gewijd.

Prof. *Shriner* behandelt de chemie van de natuurlijke kleurende stoffen in het hout en onderscheidt daarbij 76 verschillende verbindingen.

Uit deze korte opsomming kan opgemaakt worden, dat de inhoud van deze monografie voor verschillende groepen chemici van groot belang is. De uitvoering is eenvoudig maar goed en de prijs niet te hoog.

G. v. Nederveen.

Korte economische berichten

De Nederlandse in- en uitvoer in Mei 1949.

Het Centraal Bureau voor de Statistiek geeft de volgende cijfers omtrent de in- en uitvoer:

		Invoer			Uitvoer		
Maand-gemiddelde		1.000 ton	mill. gld.	diamant in mill. gld.	1.000 ton	mill. gld.	diamant in mill. gld
1947		1.379	355.6	1.3	487	157.7	2.1
1948		1.592	413.7	2.2	613	226.5	3.1
1949	Januari	1.498	464.5	1.9	653	317.7	2.3
	Februari	1.269	401.3	2.8	644	245.2	2.7
	Maart	1.632	475.8	2.2	728	282.7	3.7
	April	1.770	438.2	0.6	684	255.9	1.7
	Mei	1.678	427.3	3.0	722	272.6	3.9
	Juni	1.977	442.3	0.4	741	311.8	3.2
	Juli	1.750	410.0	1.9	654	284.0	3.1

De daling van de uitvoer in de maand Juli 1949 werd voornamelijk veroorzaakt door geringere export van tin, schepen en groenten, dezelfde goederen die in Juni de oorzaak waren van hogere cijfers. Aangezien ook de invoer vooral door lagere import van minerale oliën, copra, lijnzaad en tabak achteruitging, was de verandering in het dekkingspercentage niet groot en daalde het deel van de invoer dat door uitvoer werd gedekt slechts van 70.5 % in Juni tot 69.3 % in Juli 1949.

* * *

De distributie van vrijwel alle chemische producten opgeheven.

Nu de distributie van beenderlijm, vleeslijm, linoleum, schellak, wassen en een aantal teerproducten is opgeheven zijn thans de distributiebepalingen nog slechts van kracht voor ruwe koolteer, ruwe benzol, toluol, xylol, solventnaphta, carbololie, phenol en beenderen.

Nieuwe Courant.

Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied

Jaarbeursnieuws. Op de najaarbeurs te Utrecht is de N.V. Chemische Fabriek „Naarden" vertegenwoordigd met talrijke bekende producten en primeurs.

In een uitnodiging tot een bezoek aan de stands 3102—3104 en 3106 in het gebouw Vredenburg worden o.a. vermeld:

Capsaroma's, zeer kleine capsules die de smaak onveranderd laten tot de huisvrouw de puddingpoeder in de melk uitstort, Cremulsine, een nieuwe emulgator voor het bereiden van consumptie-ijs, een twaalftal verschillende ijssmaken, Vanilline bereid uit nagelolie, smaakstoffen voor limonade, dranken en suikerwerken, een collectie reukstoffen en etherische oliën, parfum composities, benzoëzuur en natriumbenzoaat, die thans door „Naarden" als eerste in ons land worden bereid, glycerine, theobromine en caffeïne.

Nedalo N.V. Electrische Verwarmings-apparaten en Machinefabriek te Hengelo (O.), komt uit met de volgende nieuwigheden op het gebied van electrische apparaten:

Parachutekachel, plastic dompeltank, kookketel o.a. voor de sterilisatie van voedingsmiddelen, bordenwarmer, accumulerende verwarmingsplaat, banketoven, luchtverhittingsrooster en Nedalo-apparaten op basis van gesloten en gepantserde verwarmingselementen.

Gebr. Stork en Co's Apparatenfabriek N.V. exposeert o.a. Centrifugaalpompen van brons en van roestvrij staal en kookketels in geheel roestvrijstalen uitvoering.

Personalia

Drs. P. Mars te Delft is van 1 September 1949 af werkzaam als scheikundige bij het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen in Limburg te Geleen.

* * *

Medio September zal in Kuala Lumpur (Malakka) een conferentie gehouden worden over de uniformiteit van natuurlijke rubber en over nieuw te ontwikkelen soorten van natuurrubber. Aan deze conferentie zal namens de Rubber-Stichting te Delft deelgenomen worden door Dr. Ir. R. Houwink. Het I.N.I.R.O., het Buitenzorgse Instituut ter ontwikkeling van natuurrubber zal vertegenwoordigd zijn door Dr. Ir. G. J. van der Bie.

* * *

B. en W. van Amsterdam hebben de Raad voorgesteld om aan Ir. J. Straub op zijn verzoek met ingang van 19 September 1949 eervol ontslag te verlenen als lector in de keuring van voedingsmiddelen aan de Gemeentelijke Universiteit.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

('s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680)

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 9 Juli 1949 onder 233 en 234 genoemde candidaat-leden zijn thans aangenomen als gewone leden van de Ned. Chem. Vereniging.

Candidaat-leden.

240: Perry (Prof. James W.), Newton Centr. Mass., U.S.A., 219 Langley Road, Mass. Inst. of technology; voorgesteld door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Ir. J. P. F. Huese te 's-Gravenhage.

Adreswijzigingen.

Beens (H. J.), chem. stud., Delft, Julianalaan 76.
Blink (Ir. W. P. van den), Utrecht, Dantelaan 15.
Goedkoop (Drs. J. A.), State College, Pensylvania, U.S.A., Pensylvania State College, Dept. of physics.
Groenewege (Kapitein M. P.), chem. stud., st. no. 150724003, staf 4-2 R.I., 2e Div., Veldpost Medan, Sumatra.
Hertog-Polak (Mevrouw Dra. M. den), Leiden, Morschsingel.
Heukensfeldt Jansen (Ir. H. V. P.), Amsterdam, Breitnerstraat 3.
Kerkhof (Dr. J. G.), Wassenaar, Rijksstraatweg 584 b.
Kranenburg (Ir. J. J.), Delft, Julianalaan 112.
Kuperus (H. J.), chem. cand., Amsterdam-Z., Beethovenstraat 68 huis.
Kwee Hwie Tien (Mej.), pharm. stud., Bandoeng, Java, Beatrixboulevard 17.
Lange (Ir. J. J. de), Rijswijk (Z.H.), Koninginnelaan 5.
Liem Hok Ie, ap., Semarang, Java, Pieter Sijthofflaan 54.
Limburg (Ir. A. E. Roest van), Amsterdam-W., J. J. Cremerplein 18III.
Mars (Drs. P.), Beek (L.), Laurentiusstraat 42.
Philipszoon (J. C.), chem. stud., Amsterdam-Z., Fr. v. Mierisstraat 127 boven.
Speckens (Ir. P. J. M.), Sluiskil (Z.Vl.), Casino, Cie. Néerl. de l'Azote.
Steendam (Drs. M. H.), 's-Gravenhage, Okkernootstraat 8.
Vinkenborg (J.), mil. ap. 1e kl., Palembang, Verbruiksmagazijn v. geneesmiddelen.
Wanmaker (Dr. W. L.), Eindhoven, Dommelstraat 18.

De Secretaris is afwezig tot 24 September 1949.

Chemisch Jaarboekje, deel I.

De nieuwe, acht en twintigste druk van het Chemisch Jaarboekje, deel I, Personalia, met Aanhangsel „Lijst van Overheids- en particuliere laboratoria en andere gegevens" is verschenen en aan alle donateurs, ere-, gewone, buitengewone en geassocieerde leden toegezonden. De Redactiecommissie van het Chemisch Jaarboekje verzoekt een ieder na te gaan of naam, adres en functie juist zijn vermeld en, ingeval dit niet het geval is, correctie te zenden aan het Secretariaat der Nederlandse Chemische Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

Men gebruike daartoe bij voorkeur de zich achterin het boekje bevindende formulieren.

Examens voor Analyst

Examen naar de algemene ontwikkeling.

In de tweede helft van Augustus van dit jaar is door de Centrale Commissie voor het Analystexamen een circulaire aan als zodanig officieel bekend staande opleiders voor het Algemeen Analystexamen eerste gedeelte toegezonden betreffende de regeling van het examen algemene ontwikkeling.

Aangezien er nog tal van andere personen zijn, die min of meer incidenteel een of meer candidaten voor dit examen opleiden en die deze circulaire niet ontvingen, komt het de Centrale Commissie gewenst voor deze hieronder in extenso af te drukken ten einde de kans op dupering van die candidaten, die niet volledig vrijgesteld zijn van het afleggen van het examen naar de algemene ontwikkeling, tot een minimum terug te brengen.

Centrale Commissie
voor het
Analystexamen
der
Nederlandse Chemische
Vereniging

's-Gravenhage, 19 Augustus 1949.
Lange Voorhout 5, telefoon 110744.

Aan
Opleiders voor het
Algemeen Analystexamen eerste gedeelte.

Bijlage: 1.

L.S.,

Nu de aanvang der cursussen weer in zicht komt verzoekt de Centrale Commissie voor het Analystexamen Uwe bijzondere aandacht voor de in het Chemisch Weekblad van 16 Juli 1949, blz. 475 verschenen mededeling over het examen naar de algemene ontwikkeling, waarvan U bijgaand een afdruk ontvangt.

De Centrale Commissie verzoekt U dringend deze nieuwe regeling onder de aandacht van diegenen Uwer leerlingen te brengen, die niet ten volle van het afleggen van dit examen zijn vrijgesteld. Deze moeten hunne aanmelding voor het Analystexamen inclusief het examen algemene ontwikkeling uiterlijk 30 November hebben ingediend, willen zij deel kunnen nemen aan het examen algemene ontwikkeling, dat in de tweede helft van December zal plaats vinden. Heeft een niet volledig van dit examen vrijgestelde niet aan dit examen deelgenomen, of wel, is hij/zij voor dit examen afgewezen, dan is deelneming aan het Algemeen Analystexamen zelf, in Februari 1950, uitgesloten.

Hieruit volgt, dat het voor die candidaten, bij wie ook maar enige twijfel bestaat of hun vooropleiding ten volle vrijstelling van het examen algemene ontwikkeling geeft, uiterst noodzakelijk is zich tijdig in verbinding te stellen met de Centrale Commissie ten einde hieromtrent een uitspraak te krijgen. Doen zij dit niet,

dan lopen zij grote risico niet tot het algemeen analystexamen te worden toegelaten.

Hoogachtend,
Voor de Centrale Commissie
voor het Analystexamen,
De Secretaris der
Ned. Chem. Vereniging.

Secties

Nederlandse Keramische Vereniging.

(Sectie der Nederlandse Chemische Vereniging)

De invloed van disperse fazen op de physische eigenschappen van keramische materialen.

Symposium

van de Nederlandse Keramische Vereniging, georganiseerd in samenwerking met de Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

Symposiumcommissie:

Prof. Dr. M. J. Druyvesteyn, voorzitter
Ir. G. van Gijn, secretaris
Dr. H. Brinkman
Prof. Dr. Ir. C. J. van Nieuwenburg
Prof. Dr. H. Salmang
Dr. J. M. Stevels.

Het symposium zal gehouden worden op Woensdag 5 October te Eindhoven in de collegezaal van het laboratorium voor Wetenschappelijk Onderzoek van de N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Kastanjelaan, Eindhoven.

Programma:

11.00	Opening door de voorzitter.
11.00—12.00:	Prof. Dr. E. F. M. van der Held; Warmtegeleiding.
12.00—12.30:	Pauze.
12.30—13.30:	Prof. Dr. E. F. M. van der Held; Methodes voor de bepaling van de warmtegeleidingscoëfficient.
13.30—14.30:	Lunchpauze.
14.30—15.00:	Dr. C. H. Jonker; Diëlectrische constante van inhomogene diëlectrica.
15.00—16.00:	Ir. A. Bruins; De invloed van een kristallijne faze op de physische eigenschappen van emailles.

In de spreektijd is de tijd voor discussie begrepen.

De lunch kan gebruikt worden in de koffiekamer van het laboratorium. Tijdens de eerste pauze zal door de N.V. Philips koffie en koek worden aangeboden; tijdens de lunchpauze soep, koffie en fruit, terwijl de deelnemers verzocht wordt zelf brood mee te nemen.

De voordrachten met discussie zullen worden gepubliceerd in het Chemisch Weekblad.

De overdrukken kunnen, tegen een nog nader te bepalen prijs, besteld worden door intekening tijdens het symposium.

Ir. G. van Gijn,
Secretaris.

Korte inhoud der voordrachten.

Prof. Dr. E. F. M. van der Held.

Warmtegeleiding.

Voor het verkrijgen van een goed begrip van de warmtegeleidingsverschijnselen in inhomogene stoffen is het nodig eerst deze verschijnselen in **homogene** stoffen te bespreken.

Wij kunnen onderscheid maken tussen:

1°. zuivere geleiding, nl. tengevolge van het uitwisselen van trillingen over hun bindingen door de atomen onderling,

2°. warmtetransport door vrije deeltjes zoals:

a. electronen in goede electrische geleiders, welke de oorzaak zijn van de hoge warmtegeleiding in metalen (verband tussen electrische geleiding en warmtegeleiding: wet van Lorenz),

b. moleculen in gassen (geringe warmtegeleiding), of door:

c. convectie in gassen en vloeistoffen.

3°. Warmtetransport door straling over afstanden klein t.o.v. de afmetingen van het voorwerp (van belang bij hoge temperaturen).

In **inhomogene** stoffen zal de zuivere geleiding ongeveer het gemiddelde zijn van die van de samenstellende materialen. Het warmtetransport door vrije electronen is kleiner dan men volgens de samenstelling zou verwachten. Poreuze stoffen nemen een bijzondere plaats in onder de inhomogene stoffen. Bij lage temperatuur en gas in de poriën is de warmtegeleiding laag t.g.v. de geringe warmtegeleiding van gassen. Een vloeistofvulling verhoogt de warmtegeleiding aanmerkelijk. De invloed van vochtigheid op de warmtegeleiding van poreuze materialen wordt gedemonstreerd aan vochtig zand. De invloed van stroming van gassen of vloeistoffen door de capillairen zal kort ter sprake worden gebracht.

Bij hoge temperaturen gaat het warmtetransport door straling in de poriën overheersen. Hetzelfde is het geval bij straling doorlatende bijmengsels zoals kwarts. Het verschijnsel wordt nog gecompliceerder doordat deze straling aan grensvlakken verstrooid wordt. Evenals bij zichtbaar licht is deze strooiing afhankelijk van de wet met de golflengte verlopende verhouding der brekingsindices.

Prof. Dr. E. F. M. van der Held.

Methodes voor de bepaling van de warmtegeleidingscoëfficiënt.

De temperatuurverdeling in een materiaal wordt beheerst door de differentiaalvergelijking van Fourier

$$\lambda\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial z^2}\right)=c\,\varrho\,\frac{\partial\Theta}{\partial t}$$

Θ = temperatuur,
λ = warmtegeleidingscoëfficiënt,
c = soortelijke warmte,
ϱ = soortelijke massa,
x, y, z = coördinaten,
t = tijd,
$\frac{\lambda}{c\varrho}$ = a = temperatuurvereffeningscoëfficiënt
en de oppervlaktecondities.

Er zijn twee types van meetmethodes:

1°. stationnaire methodes: Op elk punt in het materiaal blijft de temperatuur gedurende de proef constant ($\frac{\partial\Theta}{\partial t}=0$). Men moet bij het begin van de proef met het meten wachten tot de aanloopverschijnselen voorbij zijn en zich een stationnaire toestand heeft ingesteld (1 tot meer dagen). Ter vereenvoudiging van de berekening worden de materialen in eenvoudige vormen onderzocht (vlakke plaat, cylindrische of bolvormige schalen). De hierbij optredende moeilijkheden worden besproken.

2°. niet-stationnaire methodes:

a. opdringen van een bepaald temperatuurverloop aan een oppervlak van het monster en volgen van het temperatuurverloop op een andere plaats in het materiaal,

b. opdringen van een constante warmtestroom het materiaal in en volgen van het temperatuurverloop op dezelfde of op een andere plaats.

Er zijn dan 4 mogelijkheden al naar gelang de inrichting van de proef. Men kan nl. vinden:

1. de soortelijke warmte per volume-eenheid $c\varrho$,
2. de temperatuurvereffeningscoëfficiënt $\lambda/c\varrho$,
3. de contactcoëfficiënt $\sqrt{\lambda c\varrho}$,
4. de warmtegeleidingscoëfficiënt λ.

Combinatie van de uitkomsten van twee der proeven 1, 2 en 3 leveren ook de waarde van λ.

Is de waarde van $c\varrho$ van elk der samenstellende delen van een materiaal bekend, dan kan men de soortelijke warmte van dit materiaal berekenen en door combinatie met de uitkomsten uit proeven 2 of 3 eveneens de waarde van λ bepalen.

Een eis bij de niet-stationnaire methodes, voortkomend uit het gebruik van oplossingen van de diff.verg. van Fourier, is dat λ, c en ϱ voldoende constant zijn in het temperatuurgebied, waarbinnen de proef verloopt.

Enige voorbeelden van elk der methodes worden besproken.

Dr. G. H. Jonker.

Diëlectrische constante van inhomogene diëlectrica.

De waarde van de diëlectrische constante, ε, van een diëlectricum dat uit twee naast elkaar daarin voorkomende isolerende componenten is opgebouwd, is altijd gelegen tussen de waarden van de diëlectrische constante der zuivere componenten. Hoe groot de diëlectrische constante echter is, hangt af van:

a) de ε's der zuivere componenten,
b) de volumenverhoudng der componenten in het diëlectricum,
c) de vorm en de oriëntering van de gebiedjes van iedere phase.

Een berekening van de ε van een dergelijk diëlectricum is alleen in enkele speciale gevallen mogelijk. Zo is bekend het gedrag van een diëlectricum, waarin in een homogene phase zeer weinig van een andere phase in de vorm van ellipsoiden is gedispergeerd.

Eveneens te behandelen is een homogene phase, waarin een andere phase in de vorm van lamellen verdeeld is. Aan de hand van dit voorbeeld zal het boven besprokene nader worden toegelicht.

Wanneer bij een behandeling van het diëlectricum een der factoren (a)—(c) verandert, zal ook de ε veranderen. Als voorbeeld zal worden gegeven het sinteren van een samengeperst poeder.

Het hiervoor het diëlectrische materiaal besprokene geldt eveneens voor de permeabiliteit van magnetische materialen zij het ook dat bij ferromagnetica complicaties optreden.

Chemische Kringen

Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. Op Dinsdag 20 September te 20.00 uur zal Prof. Dr. *J. A. A. Ketelaar* in het gebouw van het Academisch Genootschap, ten Hagestraat 1 te Eindhoven, een voordracht houden over *„Insecticiden"*.

Wij ontvingen:

Verslag van de Keuringsdienst van Waren voor het gebied Dordrecht over het jaar 1948.

Jaarverslag over 1948 van de Nederlandse Naamlooze Vennootschap Fransch-Hollandsche Oliefabrieken Nouveaux Etablissements Calvé-Delft N.V. te Delft.

Vraag en Aanbod

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

Correspondentie wordt over deze rubriek niet gevoerd: de Redactie, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage, zendt alleen brieven door, *waarvoor men porto insluite.*

Ter overneming gevraagd:

J. A. M. van Moll, Handboek der practische galvanotechniek.
Metz, Woordverklaring.
Vosmaer, Materialenkennis.
Analytische balans.
Toestellen voor phys. en chem. proeven op middelbare scholen.
Penguin Science News nr. 1 en 2.
Hückel, Theor. Grundlagen d. org. Chemie.
Van Arkel en de Boer, De chem. binding als electrost. verschijnsel (met supplement).
Infeld, Stof, straling en atomen.

Ter overneming aangeboden:

Chem. Weekblad 1905 t/m 1915 geb.; 1927 t/m 1937 in afl.
Guinau, Fotografie in kleuren 1946.
Bucherer, Lehrb. d. Farbenchemie 1921.
Möhlau-Bucherer, Farbenchem. Praktikum 1920.
Hartwich, Die menschl. Genussmittel 1911.
Mercer, Alchemy 1821.
Councell, Apologia Alchymae 1925.
Eenige philosophische en medicinale tractaatjes 1688.
Lancilot, de brandende salamander 1680.
Stillmann, Paracelsus 1920.
Gratarolus, Peri Chemeias 1567.
Porta, Magia Natinalis 1651.
Boyle, Specimen de Gemmarum 1673.
Beguin, Tyrocinium Chymicum 1659.
Ben Jonson, The Alchymist.

De opgaaf van het aangebodene en gevraagde wordt tweemaal geplaatst. Wenst men daarna nog plaatsing, dan is daarvoor een nieuwe opgaaf nodig. Men wordt dringend verzocht dadelijk kennis te geven, indien plaatsing niet meer nodig is.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 36.

Bij het Departement van Economische Zaken in Indonesië bestaat gelegenheid tot plaatsing op kort verband voor de tijd van 3 jaar van een technoloog-ceramicus (academicus) voor de leiding van het Keramisch Instituut te Bandung; een technoloog of chemicus (academicus) met ervaring van voedingsconservering; twee technologen (T.H. Delft) en een technoloog of chemicus (academicus) voor research inzake corrosie.

Het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek T.N.O. Afd. Graan-, Meel- en Broodonderzoek, Wageningen roept sollicitanten op voor de betrekking van Research-scheikundige met physisch-chemische en analytische belangstelling.

Bij het Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater 's-Gravenhage kan geplaatst worden een scheikundige-bacterioloog, bij voorkeur een scheikundig ingenieur.

Eberhard Hoesch & Söhne, Dueren zoeken een ervaren ingenieur (civiel of chemisch ingenieur) als vertegenwoordiger.

Staatsmijnen in Limburg zoeken ter assistentie van de Chef van het laboratorium van het Stikstofbindingsbedrijf een jong chemicus (Drs., Dr. of Ir.).

Gevraagde betrekkingen

522: Scheikundig ingenieur, diploma 1927, met jarenlange industriële ervaring als kolloïdchemicus, bekend met analytische chemie en verfstoffen, goede talenkennis, zoekt verbetering van positie.

763: Apotheker met verlof in Nederland zoekt tijdelijke functie.

769: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt werk als adviseur. Genegen op elk terrein werkzaam te zijn.

818: Dr. in de chemie, 8 jaar ervaring in voedingsmiddelenanalyse en litteratuurstudie, zoekt bijverdienste voor de avonduren.

821: Chem. Dra., hoofdvak organische chemie, bijvakken microbiologie en physiologische chemie, met 3 jaar ervaring in litteratuurstudie en research, goede talenkennis, wonend in Amsterdam, zoekt thuiswerk eventueel ook op ander gebied.

822: Scheikundig ingenieur, diploma Delft 1932, zoekt passende functie; ervaring op het gebied van gasfabricage, stremselfabricage en cellulose-lakken. Ook genegen op ander terrein werkzaam te zijn.

827: Scheikundig ingenieur (academicus) met jarenlange ervaring in binnen- en buitenland op gebied van bedrijfsleiding, research- en octrooibewerking; goed organisator. Grondige kennis van organische chemie; plastica en lakken; Physische chemie; adsorptie en filtratie, wenst van werkkring te veranderen.

828: Chem. Drs., physico-chemicus, promotie voorbereidend, met onderwijs ervaring (bevoegdheden, natuurk., mechanica) zou gaarne enige avonden en eventueel een aantal uren overdag productief maken (Amsterdam of omgeving).

Agenda van vergaderingen

17 Sept.: Nederlandse Natuurkundige Vereniging (Amsterdam). Wetenschappelijke vergadering. Zie Chem. Weekblad pg. 486.

19 t/m 22 Sept.: Internationaal congres over plastica (Turijn). Zie voor bijzonderheden Chem. Weekblad pg. 556.

20 Sept.: Chemische Kring Eindhoven, den Bosch e.o. (Eindhoven): Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar, Insecticiden. Zie Chemisch Weekblad pg. 588.

22—24 Sept.: The Faraday Society (Reading): General discussion on chromatographic analysis. Zie Chem. Weekblad pg. 571.

22—24 Sept.: Society of Dyers and Colourists (Harrogate): symposium over photochemistry in relation to textiles. Zie Chem. Weekblad pg. 164 en 571.

29 Sept.: Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie ('s-Gravenhage): Dr. A. E. Lacomblé, Ontwikkeling van de synthese van acroleïnen. Zie Chem. Weekblad pg. 554 en 570.

3—12 Oct.: 41ste jaarlijkse bijeenkomst van het Institute of Metals (Parijs). Zie voor bijzonderheden Chem. Weekblad pg. 556.

5 Oct.: Nederlandse Keramische Vereniging: Symposium over de invloed van disperse fazen op de physische eigenschappen van keramische materialen. Zie Chem. Weekblad pg. 570 en 587.