

# CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Blz.		Blz.
Mededeling van de Redactiecommissie	673	Personalialia	687
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	674	Verenigingsnieuws	688
Dr. G. J. van Amerongen, De oxydatie van rubber en verwante olefinen.		Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. Oproepen en uitslagen. — Chemische Kringen.	
Laboratoriummededelingen	682	Mededelingen van verwante verenigingen	690
Dr. F. Th. van Voorst, Over het reagens volgens Luff.		Mededelingen van verschillende aard	691
Veiligheid in laboratorium en bedrijf	684	Vraag en Aanbod	692
Ir. F. Groeneveld, M.A.C.		Aangeboden betrekkingen	692
Korte economische berichten	686	Agenda van Vergaderingen	692

### *Mededeling van de Redactiecommissie*

Van verschillende zijden bereikte ons het verzoek om een duidelijk recent portret van de nestor der Nederlandse chemici in het Chemisch Weekblad af te drukken.

De Redactiecommissie prijst zich gelukkig dat zij Professor Holleman bereid heeft gevonden om zich in zijn werkkamer te laten fotograferen. Zij is overtuigd hiermede tevens tegemoet te komen aan een wens van zijn talrijke vrienden en bewonderaars in binnen- en buitenland.

Losse exemplaren van deze foto kunnen worden besteld bij het Redactie bureau van het Chemisch Weekblad. De prijs zal f 1.— à f 1.50 voor een gewone afdruk, f 1.50 à f 2.— voor een afdruk met passe partout bedragen, afhankelijk van het aantal bestelde exemplaren.



Foto Fortgens, Haarlem

Prof. Dr. A. F. Holleman na zijn 90ste verjaardag in zijn werkkamer in Bloemendaal.

## De oxydatie van rubber en verwante olefinen

door G. J. van Amerongen

678.1.012.314/33

Mededeling No. 113 van de Rubber-Stichting, Delft

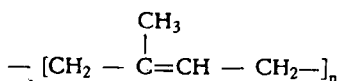
Een overzicht wordt gegeven over het verloop van de oxydatie van rubber en verwante laagmoleculaire olefinen volgens recente literatuurgegevens. De oxydatie van deze stoffen wordt opgevat te verlopen volgens een kettingreactie, waarbij in eerste instantie als oxydatie-product een onverzadigd hydroperoxyde ontstaat. Deze kettingreactie kan gestart worden door vrije radicalen, welke ontstaan kunnen uit toegevoegde peroxyden, uit het bij de oxydatie ontstane hydroperoxyde en door belichting. De oxydatiereactie wordt geremd door wederzijdse neutralisatie van ontstane radicalen en in veel effectievere mate door antioxydanten. De effectiviteit van een antioxydant wordt voornamelijk bepaald door de oxydatie-reductie potentiaal. Besproken wordt hoe de oxydatie van rubber gepaard gaat met ketenafbraak en brugvormingsreacties, welke respectievelijk een gevolg zijn van een secundaire ontleding van het ontstane hydroperoxyde en van een wederzijdse reactie van vrije radicalen.

### 1. Inleiding.

De grote praktische betekenis van de oxydatie voor de levensduur van rubberartikelen heeft tot gevolg gehad dat er reeds ontelbare publicaties over dit onderwerp verschenen zijn. Voor een goede samenvatting van de oudere literatuur (tot 1936) kan verwezen worden naar een drietal hoofdstukken in het bekende handboek van *Davis and Blake, The Chemistry and Technology of Rubber*<sup>1)</sup>.

De bedoeling van het hier volgende overzichts-artikel is de behandeling van de nieuwere inzichten over de oxydatie van rubber welke gedurende en na de oorlog naar voren gekomen zijn. Het is voor een goed begrip van de oxydatie van rubber noodzakelijk om ook de onderzoeken welke met verwante laagmoleculaire olefinen verricht zijn, in dit overzicht te betrekken.

Een bespreking van de oxydatie van rubber is ook van nut voor het verkrijgen van inzicht in de oxydatie van koolwaterstoffen in het algemeen. Alle koolwaterstoffen, dus niet alleen onverzadigde, kunnen geoxydeerd worden onder invloed van zuurstof, licht en warmte. Zelfs een verzadigd polymeer als polyethyleen kan bloot staan aan een betrekkelijk sterke autooxydatie. Het is echter welbekend dat de oxydatieneiging bij onverzadigde verbindingen zeer veel groter is dan bij verzadigde. Een sprekend voorbeeld is lijnolie, een onverzadigde vetzure ester met twee dubbele bindingen, dat zijn technische toepassing juist baseert op een gemakkelijke oxydeerbaarheid. Natuurrubber bestaat uit polyisopreen



waarin  $n$  2000 tot 5000 kan bedragen. Het is dus niet verwonderlijk dat een stof met een dergelijk sterk onverzadigd karakter, evenals lijnolie gemakkelijk te oxyderen is door zuurstof. De meeste synthetische rubbersoorten hebben eveneens een olefinisch karakter.

### 2. Reactiemechanisme.

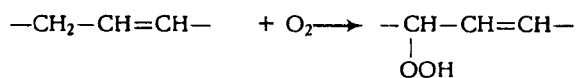
De gecompliceerdheid van de oxydatiereactie van rubber is zeer groot en vergelijkbaar met de vulcanisatiereactie<sup>2)</sup>. Zowel bij de oxydatie, als bij de vulcanisatie heeft men te maken met de reactie van een element van de 6e groep van het periodiek systeem (respectievelijk zuurstof en zwavel) met een olefine-

achtige stof. In beide gevallen zijn er een groot aantal reactiemogelijkheden en zijn de gevolgen voor de mechanische eigenschappen van de rubber zeer groot.

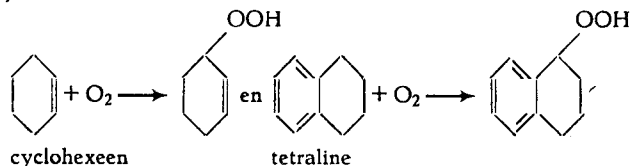
Een grote moeilijkheid bij het vaststellen van het oxydatiemechanisme is dat men op rubber en diens oxydatieproducten niet de in de organische chemie gebruikelijke bewerkingen kan uitvoeren, welke bij laagmoleculaire stoffen geen moeilijkheden bieden. Natuurrubber is uiterst moeilijk in een zuivere toestand te verkrijgen, iets wat zeer gewenst zou zijn, omdat verontreinigingen een zeer grote invloed hebben op de oxydatiereactie. Het is onmogelijk om geoxydeerde rubber in fracties van ook maar enigszins constante samenstelling te scheiden. Door de grote lengte van het rubbermolecuul immers zal men binnen elk molecuul reeds verschillen in de aard van de oxydatie kunnen aantreffen, zodat elk molecuul inwendig inhomogeen is. De oxydatieproducten zijn verder ten dele instabiel en reageren gemakkelijk verder. Zelfs is het zeer moeilijk om te bepalen hoeveel van de door de rubber gebonden zuurstof, keton, alcohol of zuurgroepen gevormd heeft. Het is om deze moeilijkheden dat *Farmer* en medewerkers<sup>3) 4)</sup> er toe overgingen het oxydatiemechanisme van natuurrubber te bestuderen aan laagmoleculaire modelstoffen, met een structuur welke zoveel mogelijk die van natuurrubber nabij komt. Het voordeel van het gebruik van modelstoffen is dat men deze betrekkelijk gemakkelijk kan zuiveren en definiëren. Ook de oxydatieproducten kunnen meestal, bijv. door destillatie, door kristallisatie of door chromatografie, gezuiverd worden en volgens de gebruikelijke methodes geanalyseerd worden. Geschikte modelstoffen voor natuurrubber zijn: tetraline, cyclohexeen, 1-methylcyclohexeen en aethylinoleaat. Interessante modelstoffen zijn ook dihydromyrcen en squaleen, welke respectievelijk 2 en 6 isopreen groeperingen bevatten, en dus in hoge mate dezelfde structuur hebben als natuurrubber. Bij deze laatste stoffen was het echter reeds zeer lastig om de oxydatieproducten te scheiden en te identificeren.

Volgens een colorimetrische ferro rhodanide methode<sup>5)</sup> en ook jodometrisch<sup>6)</sup> kan het bestaan van peroxyde groepen in het primaire oxydatieproduct van de modelstoffen aangetoond worden. Actieve waterstofbepalingen<sup>7)</sup> volgens *Zerewitinoff* tonen aan dat het actieve waterstofgehalte overeenkomt met de helft van het peroxydische zuurstof-

gehalte. Volgens joodgetal bepalingen blijken de dubbele bindingen onveranderd gedurende de oxydatie aanwezig. Ook elementaire analyses zijn in overeenstemming met bovenstaande bepalingen. Het primaire oxydatieproduct<sup>8)</sup> kan, althans bij de meer eenvoudige olefinen, door dergelijke analyses gedefinieerd worden als een hydroperoxyde, waarbij de hydroperoxyde groep in de  $\alpha$ -positie ten opzichte van de dubbele band gebonden is.



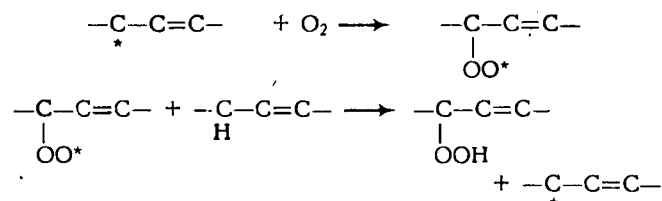
bijv.



In veel gevallen wordt de analyse echter gecompliceerd, doordat het gevormde hydroperoxyde weer kan ontleden in andere producten zoals ketonen en alcoholen.

Het blijkt dus dat in de primaire reactie zuurstof gebonden wordt zonder verlies van dubbele bindingen, hetgeen in scherpe tegenstelling is tot de oudere opvatting, welke een additie van  $\text{O}_2$  aan de dubbele band onder vorming van een peroxydische vierring veronderstelt<sup>9)</sup>.

Het was reeds lang bekend<sup>10)</sup> dat de oxydatie-reactie van aldehyden het typische karakter van een radicaalreactie draagt, welke in gang gezet kan worden door bepaalde radicaalvormende katalysatoren of stopgezet kan worden door bepaalde inhibitoren. Deze oxydatiereactie is verder sterk autokatalytisch. *Farmer* en medewerkers<sup>3)</sup> kwamen nu tot de conclusie dat de oxydatie van olefinen eveneens een radicaalreactie is, welke men als volgt kan formuleren:



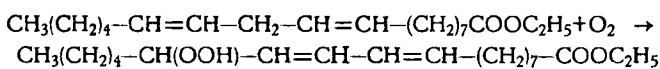
Een voorwaarde voor het verloop van de reactie is dat er enige vrije radicalen aanwezig zijn. Deze vrije radicalen zijn zeer reactief met zuurstof onder vorming van een peroxyderadicaal, welke op zijn beurt weer reageert met een  $\alpha$ -methylene waterstofatoom onder vorming van een hydroperoxyde en een nieuw olefineradicaal. Een reactie welke eenmaal in gang is blijft dus steeds doorlopen, zodat het eindresultaat zou zijn, wanneer geen nevenreacties optreden, dat het olefine omgezet wordt in een olefinehydroperoxyde.

We treffen hier het geval aan dat een  $\alpha$ -methylene waterstofatoom een grote reactiviteit blijkt te bezitten. Het is vooral *Farmer*<sup>9)</sup> geweest welke op deze grote reactiviteit van  $\alpha$ -methylene waterstofatomen heeft gewezen, welke, behalve bij de oxydatie, ook blijkt bij reacties van rubber met maleïnezuuranhydride, zwavel en chloor.

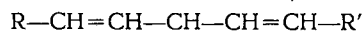
Argumenten voor het hierboven aangegeven radicaalmechanisme voor de oxydatie kunnen ook ont-

leend worden aan kinetisch onderzoek, zoals nog besproken zal worden.

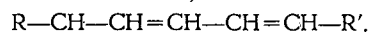
Dat er nog wel complicaties op kunnen treden blijkt bij aethylinoleaat. Onderzoek van het ultraviolet absorptiespectrum heeft waarschijnlijk gemaakt dat de oxydatie van deze stof gepaard gaat met een dubbele bandverschuiving, onder vorming van een geconjugeerd hydroperoxyde<sup>12)</sup>.



Deze dubbelé band verschuiving kan men verklaren door te veronderstellen dat het vrije radicaal

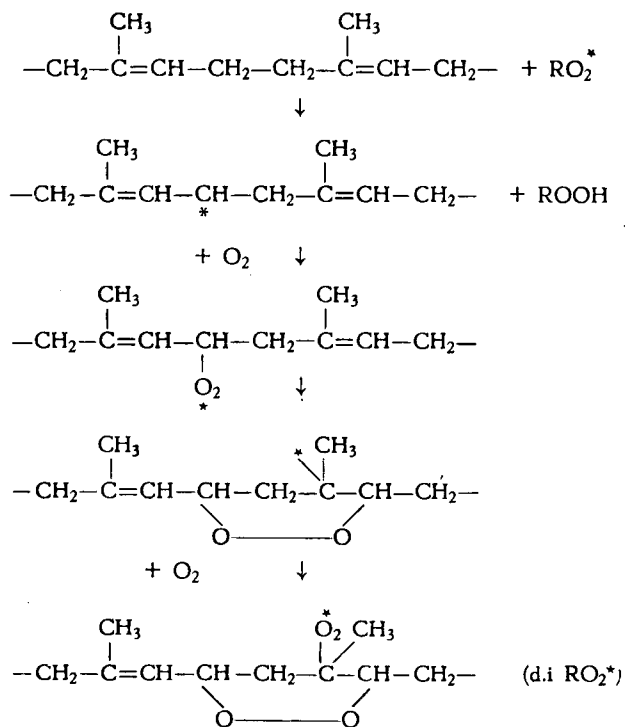


in resonantie staat met bijv.



De tot nu toe besproken oxydaties hebben een betrekkelijk eenvoudig karakter. Bij de polyisopreenmodelstoffen dihydromyrcen en squalen wordt echter een iets ingewikkelder oxydatiemechanisme gevonden. Zowel kinetisch als analytisch onderzoek hebben aangetoond<sup>13) 14)</sup> dat het primaire oxydatieproduct 4 atomen zuurstof per molecuul bevat, waarvan slechts de helft als hydroperoxyde gebonden is. Hydrogenering levert een product met 3 hydroxylgroepen.

De feiten worden het beste verklaard met het volgende reactieschema:



Het ontstane diperoxyde radicaal reageert dan vervolgens weer met een nieuw molecuul volgens hetzelfde schema. De brutoreactie is dus een reactie van squalenen met  $\text{O}_2$  onder vorming van een squalen-diperoxyde. Vergelijken met de oxydatie van aethylinoleaat en dergelijke meer eenvoudige onverzadigde verbindingen treffen we bij de polyisoprenen twee extra oxydatietrappen aan. Blijkbaar heeft het primair ontstane peroxyde radicaal een zeer grote cyclisatieneging, een neging welke groter is dan de reactietendenz met een  $\alpha$ -methylene waterstofatoom van een

naburig polyisopreenmolecuul. Dit reactieschema is niet het enig mogelijke, daar het bijv. denkbaar is, dat het primaire radicaal niet het aangegeven  $\alpha$ -methylene koolstofatoom, doch juist aan het  $\alpha$ -methylene koolstofatoom aan de andere kant van de dubbele binding gevormd wordt. Volgens Bolland is het in het reactieschema reagerend  $\alpha$ -methylene waterstofatoom echter aanzienlijk reactiever dan de waterstofatomen van de andere  $\alpha$ -methylene groep of van de methylgroep. Het aangegeven schema geeft een goed beeld van het verloop van de oxydatiekettingreactie (de „propagation” reactie) bij polyisopreen en kan geacht worden van toepassing te zijn bij natuurrubber.

Bij de bestudering van dergelijke kettingreacties doemen verschillende problemen op. Men kan zich afvragen hoe men een kettingreactie in gang kan zetten (chain initiation). Verder kan men nagaan of en zo ja, hoe een eenmaal in gang zijnde kettingreactie gestopt kan worden (chain termination).

### 3. De invloed van peroxyden.

De allesbeheersende rol van de aanwezigheid van vrije radicalen voor de oxydatie van onverzadigde koolwaterstoffen is vooral duidelijk geworden door het kinetische onderzoek van Bolland<sup>15)</sup> en medewerkers, dat voornamelijk uitgevoerd werd met modelstoffen, zoals aethylinoleaat. In dit onderzoek werd de oxydatiesnelheid bepaald als functie van de olefineconcentratie, de peroxydeconcentratie, de zuurstofdruk, de tijd en de temperatuur.

Een zeer belangrijk argument voor het vrije radicaal karakter van het oxydatiemechanisme is het feit dat toevoeging van peroxyden, bijv. benzoylperoxyde, de reactie zeer versnelt, zoals fig. 1 toont voor het geval van aethylinoleaat<sup>16)</sup> 17). Men moet veronderstellen

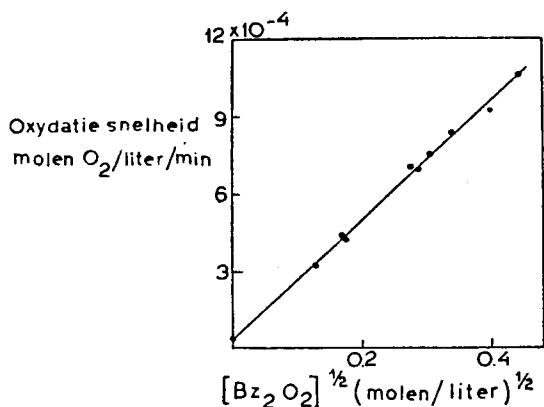


Fig. 1. De invloed van de benzoylperoxyde concentratie op de oxydatiesnelheid van aethylinoleaat.

dat het toegevoegde peroxyde splitst in radicaalfragmenten, welke in staat zijn de oxydatiekettingreactie in gang te zetten („initiation” reactie) volkomen op dezelfde manier als welbekend is bij polymerisaties.

Fig. 2 toont wat de invloed is van de zuurstofdruk op de oxydatiesnelheid van aethylinoleaat. Aan het systeem is wat benzoylperoxyde toegevoegd om een behoorlijk meetbare reactie te verkrijgen. De oxydatiesnelheid blijkt als volgt van de zuurstofdruk af te hangen:

$$R_{\infty}/R_p = 1 + \lambda/p \dots 1)$$

waarin  $R_p$  en  $R_{\infty}$  de oxydatiesnelheden zijn bij een

zuurstofdruk van  $p$  mm Hg en oneindig, en  $\lambda = k[RH] =$  een constante.

Uit dergelijke variaties van de proefomstandigheden valt af te leiden dat de oxydatiesnelheid van aethylinoleaat en analoge onverzadigde koolwaterstoffen in overeenstemming is met de vergelijking

$$-\frac{dO_2}{dt} = KR^{1/2}[RH] \frac{p}{k[RH] + p} \dots (2)$$

waarin  $R_i$  = de snelheid van de startreactie (rate of chain initiation),  $[RH]$  = olefine concentratie,  $K$  en  $k$  = constanten.

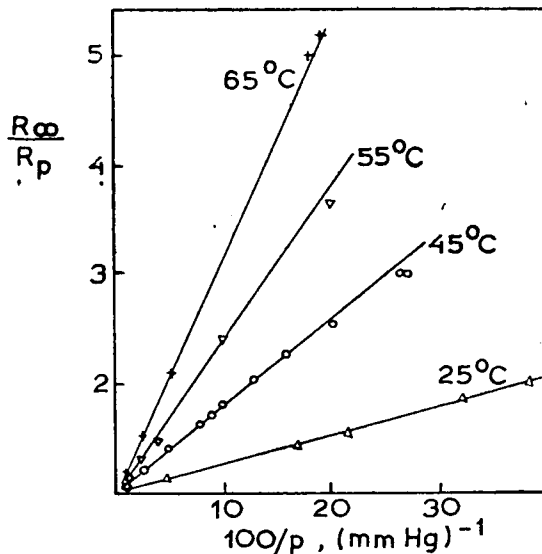


Fig. 2. De invloed van de zuurstofdruk op de oxydatiesnelheid van aethylinoleaat ( $R_p$  en  $R_{\infty}$  = oxydatiesnelheden bij een zuurstofdruk van  $p$  mm Hg en oneindig).

De snelheid van de startreactie is in het geval van benzoylperoxyde gegeven door

$$R_i = k_1 [Bz_2O_2] \dots (3)$$

Voor de oxydatiesnelheid volgt dan in combinatie met (2)

$$-\frac{dO_2}{dt} = k_b [Bz_2O_2]^{1/2} [RH] \frac{p}{k[RH] + p} \dots (4)$$

Deze afhankelijkheid van de oxydatiesnelheid met de benzoylperoxyde concentratie is in overeenstemming met fig. 1.

### 4. Autooxydatie.

Meet men de oxydatiesnelheid van stoffen als aethylinoleaat en squalen gedurende langere tijd,

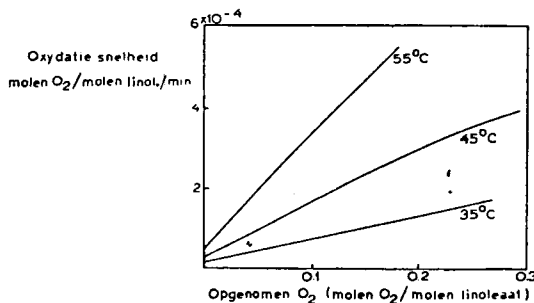


Fig. 3. De autokatalytische oxydatiesnelheidstoename van aethylinoleaat.

zoals in fig. 3, dan blijkt deze snelheid autokatalytisch sterk toe te nemen<sup>16)</sup> 13). Deze autokatalyse is

typerend voor de meeste oxydaties van koolwaterstoffen en is van buitengewoon praktisch belang. Een eenmaal begonnen oxydatie heeft dus de neiging om steeds sneller te verlopen. De verklaring van de autokatalyse is betrekkelijk eenvoudig. Door de oxydatie ontstaan uit het olefine, olefineperoxyden, welke op dezelfde manier als benzoylperoxyde na splitsing in radicaalfragmenten in staat zijn nieuwe reactiekettingen in gang te zetten. In het geval van aethyl-linoleaat wordt een hydroperoxyde gevormd. De ontleding van dit hydroperoxyde volgt een tweede orde reactie:

$$R_i = k_1 [\text{ROOH}]^2 \dots (5)$$

waarin  $[\text{ROOH}]$  = hydroperoxyde concentratie. Met (2) volgt dan voor de oxydatiesnelheid van de autokatalytische reactie:

$$-\frac{d\text{O}_2}{dt} = k_a [\text{ROOH}] [\text{RH}] \frac{p}{k[\text{RH}] + p} \dots (6)$$

De ontleding van het gevormde hydroperoxyde en daarmee de autokatalytische versnelling van de oxydatie wordt sterk bevorderd door hogere temperatuur. Het feit dat sommige metaalionen, zoals van koper, cobalt, ijzer en mangaan, een zeer sterk bevorderende invloed hebben op de oxydatie van rubber moet voornamelijk verklaard worden uit de katalytische invloed, welke deze ionen hebben op de ontleding van peroxyden<sup>18) 19)</sup>.

#### 5. De invloed van belichting.

Licht heeft een grote oxydatiebevorderende invloed. Deze invloed is zo op te vatten, dat de lichtquanten in staat zijn, al dan niet met behulp van zuurstof, vrije radicalen te vormen in de te oxyderen stof. Deze radicalen zetten dan weer het gewone kettingmechanisme voor de oxydatie in gang.

Dat lichtquanten van voldoende hoge energie inderdaad in staat zijn moleculen te splitsen in brokstukken is reeds lang bekend. Speciaal voor het oxydatieprobleem van rubber heeft *Bateman*<sup>20)</sup> nagegaan wat

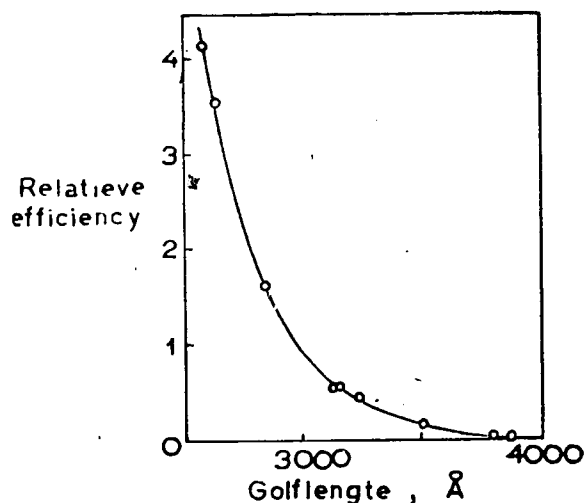


Fig. 4. Effectiviteit van de ontleding van natuurrubber als functie van de golflengte van het licht.

de invloed is van ultraviolet licht op sterk gezuiverde rubber onder uitsluiting van zuurstof. Het bleek daarbij dat dergelijk licht een gasontwikkeling teweeg brengt, welke evenredig is met de intensiteit van het licht en de belichtingsduur en sterk afhangt van de golflengte van het licht.

Deze gasontwikkeling, welke natuurlijk zeer gering is ( $\sim 10^{-5}$  gewichts % per uur) werd manometrisch bepaald, waarna vervolgens de quanteneffectiviteit van de belichting, d.i. de hoeveelheid ontwikkeld gas per lichtquant per sec, berekend werd. Fig. 4 laat zien hoe de quanteneffectiviteit beheerst wordt door de golflengte van het licht. Naarmate de lichtquanten energierijker zijn wordt meer gas ontwikkeld. Boven 4000 Å is de quantenopbrengst nog maar zeer gering. De ontwikkelde gassen bestaan voor 80 % uit  $\text{H}_2$  en voor 20 % uit lagere koolwaterstoffen (bijv.  $\text{CH}_4$ ). Bij hogere temperatuur ontstaat ook isopreen. De vorming van  $\text{H}_2$  bewijst dat lichtquanten in staat zijn H atomen van natuurrubber af te splitsen, hetgeen dan noodzakelijkerwijze gepaard gaat met een rubberradicaal vorming. Het ontstane H atoom kan bovendien nog met een rubbermolecuul als volgt reageren:



onder vorming van een rubberradicaal, waarvan men verwachten kan dat dit een oxydatiekettingreactie in gang zet. Inderdaad blijkt er een nauw verband te bestaan tussen de quanteneffectiviteit en de oxydatie-

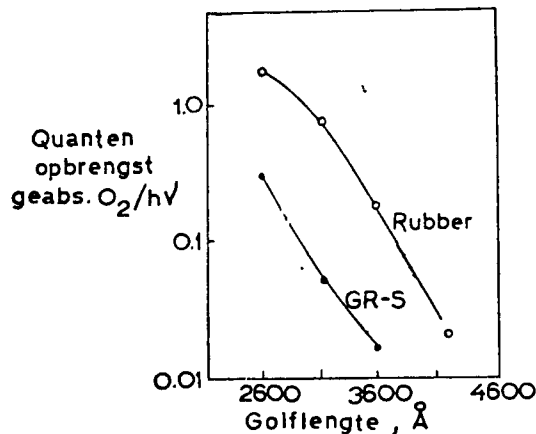


Fig. 5. De oxydatiesnelheid van natuurrubber en GR-S onder bestraling als functie van de golflengte van het licht<sup>21)</sup>.

snelheid van natuurrubber en ook van de synthetische rubber GR-S. Fig. 5 laat zien dat bij bestraling met licht van kortere golflengte de oxydatiesnelheid enorm toeneemt.

*Bateman* en *Bolland*<sup>22)</sup> vonden bij olefinische modelstoffen dat de snelheid van radicaalvorming (chain initiation)  $R_i$  bij de oxydatie als volgt met de geabsorbeerde lichtintensiteit  $I$  samenhangt:

$$R_i = \varphi I \dots (7)$$

waarin  $\varphi$  = quanten opbrengst. In combinatie met vgl. (2) vindt men dan weer de oxydatiesnelheid als functie van de belichting en de andere variabelen.

Bij bestraling met licht van een golflengte van 3650 Å neemt de oxydatiesnelheid autokatalytisch toe tot een bepaalde maximumwaarde. Deze snelheidstoename kan weer in verband gebracht worden met de stijging in peroxydeconcentratie tijdens de oxydatie. Het hydroperoxyde neemt namelijk zeer veel gemakkelijker lichtquanten op dan het olefine zelf. Fig. 6 illustreert dat cyclohexeenhydroperoxyde ongeveer  $1000 \times$  effectiever licht van 2400—3600 Å absorbeert dan cyclohexeen. Deze lichtabsorptie bevordert de ontleding van het hydroperoxyde in vrije radicalen, welke werkzaam zijn bij de oxydatie van

het olefine. Dit inzicht is van groot praktisch belang. In daglicht treft men immers vrijwel geen licht aan

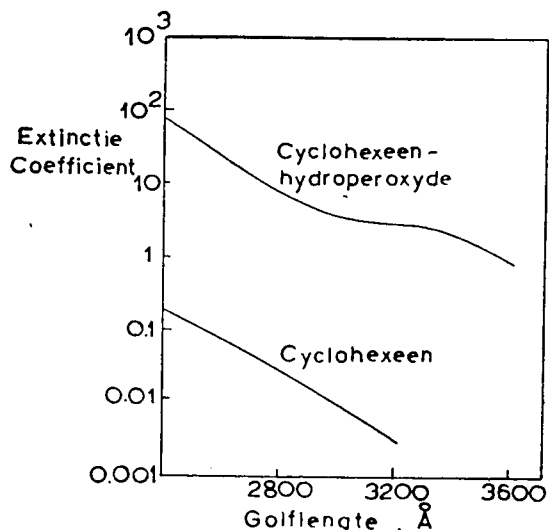


Fig. 6. De absorptie van licht door cyclohexeen en door cyclohexeenhydroperoxyde<sup>23)</sup>.

beneden een golflengte van 3000 Å, waardoor men zou verwachten dat daglicht niet zo bevorderend op de oxydatie zou werken als het in werkelijkheid doet. Zodra zich echter ook maar iets hydroperoxyde gevormd heeft is het zeer gemakkelijk om nieuwe reactiekettingen in gang te zetten, aangezien het hydroperoxyde vlot door daglicht ontleed wordt in vrije radicalen. Het proces verloopt dan verder auto-katalytisch.

Bij belichting met licht van kortere golflengte, bijv. 2537 Å, wordt slechts weinig autokatalyse gevonden<sup>23)</sup>. Het olefine is zelf reeds in staat deze energie-rijke lichtquanten onder vorming van radicalen op te nemen, al zal ook hier na enige tijd de radicaalbron het hydroperoxyde zijn, daar dit nu eenmaal ook hier gemakkelijker splitst dan het olefine zelf.

Interessant zijn de oxydatieproeven, waarbij intermitterend belicht wordt volgens de methode van *Melville*<sup>24)</sup>. Met behulp van deze methode is het mogelijk een idee te krijgen over de duur van een reactiecyclus en de levensduur van de radicalen. Bij een voldoende kleine interruptiesnelheid overleven de radicalen, welke ontwikkeld worden gedurende een belichtingsperiode, de verduisteringsperiode niet. Elke belichting bevordert een onafhankelijke reactie, en de totale waargenomen reactie is de som hiervan. Wanneer de verduisteringsperiode erg kort is heeft er daarentegen gedurende die periode geen noemenswaardige vermindering in radicaalconcentratie plaats. *Bateman* en *Gee*<sup>25)</sup> konden op deze manier door systematische variatie van de belichtings- en verduisteringstijden experimenteel bepalen, dat een gemiddelde oxydatieketting uit 10 à 50 elementaire reacties bestaat en een duur heeft van 2 à 4 sec. De levensduur van een peroxyderadicaal ligt in de orde van 0.1 sec. Hier blijkt dus dat onder de gegeven omstandigheden de oxydatie niet steeds door blijft lopen. Na een zekere tijd wordt het radicaal door een of andere nevenreactie onwerkzaam, zodat er een nieuwe activering nodig is, bijv. door belichting, om de kettingreactie weer in gang te zetten.

*Mesrobian* en *Tobolsky*<sup>25)</sup> vinden echter bij een belichting van 30 sec afgewisseld met een periode van

30 sec donker dezelfde oxydatiesnelheid van rubber als bij voortdurende belichting.

Het is van belang er op te wijzen dat voorafgaande belichting zijn ongunstige invloed blijft behouden in een daarop volgende oxydatie in het donker.

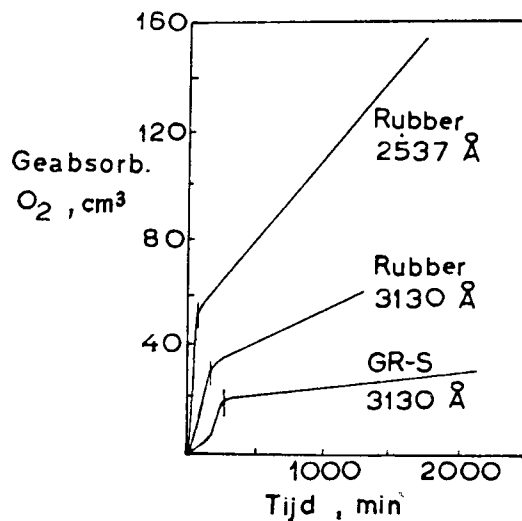


Fig. 7. De oxydatie met en zonder ultraviolet belichting van natuurrubber en GR-S<sup>21)</sup>. Bij de knik is de belichting stopgezet.

Dit blijkt ook uit fig. 7. Zodra men ophoudt met belichten met ultraviolet licht daalt de oxydatiesnelheid in een tijdsverloop van enige minuten met 75, 60 en 50 %, afhankelijk van de voorgeschiedenis. De rubber welke echter aanvankelijk het sterkst belicht geweest is en daardoor de meeste zuurstof heeft opgenomen en het hoogste peroxydegehalte heeft, blijft ook in het donker sterker absorberen.

Het feit dat licht in staat is radicalen te vormen, verklaart ook het bekende verschijnsel van photogelering<sup>26) 27)</sup>. Bij bestraling van rubbersoluties met diffuus licht neemt men bij afwezigheid van zuurstof een gelering waar. Het is niet strikt noodzakelijk om ultraviolet licht te gebruiken, al kan daarmee wel het beste effect bereikt worden. Het optreden van de gelering is sterk afhankelijk van het oplosmiddel. Onderscheiden kunnen worden actieve oplosmiddelen, welke een sterk effect geven, zoals tetra, chloroform en aceton, en daarnaast de inactieve oplosmiddelen, waartoe de meeste alifatische en aromatische koolwaterstoffen behoren. Kleine hoeveelheden van sommige stoffen kunnen een inactief oplosmiddel activeren. Deze activatoren behoren gewoonlijk tot de aldehyden of ketonen.

Het verschijnsel van de photogelering moet verklaard worden uit een afbraak van de rubbermoleculen door lichtquanten in vrije radicalen. Bij afwezigheid van zuurstof zullen deze vrije radicalen elkaar verzadigen. Aangezien dit gewoonlijk een reactie betekent tussen twee verschillende rubbermoleculen is het resultaat brugvorming (crosslinking) tussen de verschillende moleculen, hetgeen uiteindelijk tot een aaneengesloten netwerk leidt. Photogelering moet dus als een soort vulcanisatie beschouwd worden. De werking van de actieve oplosmiddelen en activatoren berust blijkbaar daarop dat deze stoffen gemakkelijker, dus met lichtquanten van minder energie, in radicalen gesplitst worden. Deze radicalen kunnen dan weer uit de rubber moleculen radicalen vormen.



Naarmate de rubber van te voren verder afgebroken was op de wals, duurt het langer om een gelinging te bereiken. Men kan gemakkelijk inzien, dat wanneer de ketens  $10 \times$  korter zijn er  $10 \times$  zoveel cross-links gevormd moet worden om een aaneengesloten netwerk te vormen, hetgeen natuurlijk een veel langere tijd vergt.

De aanwezigheid van zuurstof maakt een photogelinging onmogelijk, daar zuurstof met de gevormde radicalen het oxydatiekettingmechanisme in werking stelt, hetgeen uiteindelijk tot een sterke afbraak van de moleculen leidt.

Ook synthetische rubbersoluties geleren gemakkelijk onder belichting. Zuurstof remt de gelinging hier minder dan bij natuurrubber, omdat de oxydatie van synthetische rubber uiteindelijk naast afbraak ook crosslinking teweeg kan brengen. Ook bij vaste rubber kan men waarnemen dat bij uitsluiting van zuurstof door ultraviolet belichting brugvormingsreacties optreden.

#### 6. De vorming van de eerste radicalen.

Het is begrijpelijk dat er radicalen gevormd kunnen worden uit aanwezige peroxyden en door belichting van het olefine. Een moeilijker probleem is of het ook mogelijk is dat in peroxyde-vrij olefine in het donker een oxydatie op kan treden. Inderdaad neemt men dan nog wel oxydatie waar, doch slechts in zeer geringe mate.

Vooraf bij hogere temperaturen, bijv.  $200^\circ \text{C}$ , kan men zich voorstellen dat af en toe een thermische doorbraak van rubbermoleculen plaats kan vinden onder vorming van vrije radicalen<sup>28</sup>), welke vervolgens op de normale manier een oxydatiekettingreactie in gang kunnen zetten. Men kan zich verder voorstellen dat spoortjes ozon in de lucht de startreactie kunnen bewerkstelligen. Verder lijkt het waarschijnlijk dat spoortjes metaalionen, bijv. van koper, mangaan of ijzer, op een of andere wijze de dubbele binding dusdanig kunnen activeren dat dit een punt van uitgang wordt voor een oxydatie<sup>29</sup>). Het is echter wel duidelijk dat ruwe rubber bij kamertemperatuur niet gemakkelijk uit zich zelf tot oxydatie te brengen is. Men kan standard crêpe of sheet rubber dan ook in het donker tientallen jaren bewaren zonder dat er een noemenswaardige oxydatie optreedt, al wordt deze stabiliteit ook mede veroorzaakt door aanwezige natuurlijke antioxidanten. Een dergelijke rubber is echter onder invloed van zonlicht in enige weken duidelijk zichtbaar aangetast door oxydatie.

#### 7. De oxydatie bij ge vulcaniseerde rubber.

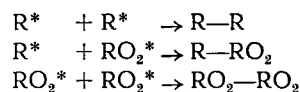
Tot nu toe is alleen gesproken over ongevulcaniseerde rubber. In de praktijk heeft men echter meestal te maken met ge vulcaniseerde rubber, waarbij de rubbermoleculen door middel van zwavel en versnellers met elkaar verbonden zijn onder vorming van een netwerk. Er is zeer weinig bekend over het mechanisme van de oxydatie bij ge vulcaniseerde rubber. Wel kan gezegd worden dat de invloed van vulcanisatie een zeer belangrijke is. Het is een feit dat de oxydatiesnelheid van ge vulcaniseerde rubber sterk toeneemt naarmate meer zwavel gebonden is. Een normaal ge vulcaniseerd rubbermengsel heeft dan ook een oxydatiesnelheid, welke ongeveer  $10 \times$  groter is dan van ongevulcaniseerde rubber. Men zou

deze toeneming in oxydatiesnelheid door zwavelbinding kunnen verklaren door te veronderstellen dat de gebonden zwavel de rubbermoleculen op een of andere wijze activeert. Gedacht zou kunnen worden aan de grote oxydatieneiging van organisch gebonden zwavel, waarbij SO en  $\text{SO}_2$  groepen kunnen ontstaan, welke katalytisch zouden kunnen werken. Het is ook bekend dat mercaptanen als prooxydanten („peptizers”) werken in rubber. Het is in ieder geval zeker dat de oxydatie van ge vulcaniseerde rubber een zeer gecompliceerde zaak is, zodat men zich voor fundamenteel onderzoek gewoonlijk beperkt tot ongevulcaniseerde rubber.

#### 8. Stopreacties.

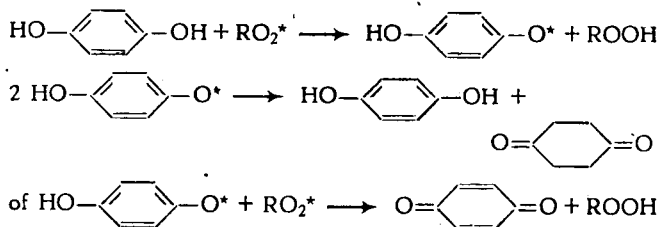
Reeds bij de proeven met intermitterende belichting werd vermeld dat een reactieketting een bepaalde lengte heeft, doordat het radicaal op een of andere wijze door nevenreacties verbruikt wordt. Dit heeft dus een stopzetting van verdere oxydatie voor deze bepaalde reactieketting tot gevolg (chain termination). Daar oxydatie meestal ongewenst is, is het van groot practisch belang om te weten onder welke omstandigheden een dergelijke stopreactie kan optreden en hoe men een dergelijke stopreactie kan bevorderen.

Er zijn verschillende stopreacties denkbaar<sup>15</sup>). De volgende zijn het meest voor de hand liggend:



Hierbij reageren dus twee radicalen met elkaar onder wederzijdse verzadiging. Bij afwezigheid van zuurstof overheerst de eerste reactie, bij aanwezigheid van zuurstof de derde reactie. In de praktijk is deze wederzijdse neutralisatie van radicalen te zeldzaam om de oxydatie van het materiaal noemenswaardig te voorkomen, al is deze stopreactie wel waarneembaar bij kinetisch onderzoek van de oxydatiereactie. Een betere methode is de oxydatie van het begin af tegen te gaan, waardoor voorkomen wordt dat in het materiaal een belangrijke concentratie aan peroxyde gevormd wordt. Afwezigheid van de zo gemakkelijk in vrije radicalen splitsende peroxyden is inderdaad een van de belangrijkste voorwaarden voor een zekere oxydatiebestendigheid.

De meest bekende en effectieve methode om de oxydatie van koolwaterstoffen te voorkomen is de toevoeging van speciale stoffen, welke bekend staan als antioxidanten. De werking van deze stoffen berust op een waterstofatoom overdracht aan de vrije radicalen, waarbij dus het vrije radicaal zijn radicaalkarakter verliest en daarmee zijn vermogen om een oxydatiekettingreactie in gang te zetten. Het vermogen om de oxydatie van koolwaterstoffen te remmen is voornamelijk aanwezig bij stoffen, welke gemakkelijk geoxydeerd worden, in dit geval door afgifte van waterstofatomen. Bij de uitoefening van zijn werking wordt de antioxidant dus opgebruikt. Een antioxidant is in het algemeen niet in staat om eenmaal ontstane peroxyden door ontleding onwerkzaam te maken. Een geschikt voorbeeld van een dergelijke antioxidant is hydrochinon, welks werking men als volgt kan formuleren:



Er blijkt dus dat aanvankelijk een antioxydant-radicaal gevormd wordt. Dit radicaal, dat gewoonlijk door resonantie een betrekkelijk grote levensduur heeft, reageert vermoedelijk verder met een ander radicaal ter neutralisatie. Het is denkbaar dat het antioxydantradicaal met het koolwaterstof reageert onder vorming van een koolwaterstofradicaal, waardoor dit weer een oxydatiekettingreactie in gang zou zetten. Gelukkig is dit blijkbaar meestal niet het geval, al treft men wel gevallen aan dat antioxydanten onder bepaalde condities als pro-oxydant werken. Geschikte antioxydanten voor rubber zijn onder meer te vinden bij derivaten van de volgende stoffen

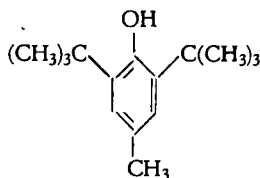
- 1) phenolen           bijv.  $\beta$ -naphтол
- 2) diphenolen       bijv. hydrochinon
- 3) aminen           bijv. phenyl- $\beta$ -naphtylamine
- 4) diaminen         bijv. benzidine

Ortho en para diphenolen of diaminen zijn sterker werkend dan overeenkomstige meta-derivaten. Aminen werken meestal minder goed dan phenolen.

Tot de eisen die men aan een goede antioxydant mag stellen behoort niet alleen de effectiviteit. In het geval van rubber is het noodzakelijk dat de antioxydant in staat is zonder ontleding de vulcanisatie (een reactie van rubber met zwavel bij 140 à 150° C) te doorstaan. Dikwijls is een zeker lichtstabiliteit gewenst. Sommige antioxydanten zoals phenyl- $\beta$ -naphtylamine ontleden op de duur door belichting onder vorming van donkerbruin gekleurde stoffen, welke het te beschermen voorwerp sterk kleuren. Bij vetten is het dikwijls noodzakelijk dat de antioxydanten niet giftig zijn.

In het algemeen is het voor de effectieve werking noodzakelijk dat de antioxydanten goed oplossen in het te beschermen materiaal. Hydrochinon, dat op zichzelf een goede antioxydant is, is door de geringe oplosbaarheid minder bruikbaar bij rubber. Deze oplosbaarheid kan men verbeteren door alifatische groepen in te voeren. Di-t-amyl-hydrochinon bijv. lost dan ook goed op in rubber en is goed bruikbaar als antioxydant.

Zeer recent<sup>30) 31)</sup> werd de aandacht gevestigd op gehinderde phenolen als antioxydant, bijv. di-t-butyl-parakresol:



Tengevolge van de alifatische zijgroepen lost deze stof uitstekend op in rubber. Bovendien is deze stof lichtbestendig, waardoor de rubber niet verkleurt bij belichting. Het merkwaardige van dit phenol is, dat de OH groep sterk sterisch gehinderd is door de grote alifatische substituenten, waardoor de reactiviteit sterk afwijkt van het gewone phenol. De stof is

bijv. niet meer oplosbaar in loog. Verder is de reactiviteit nog verminderd doordat de reactieve ortho en para plaatsen bezet zijn. Er bestaan thans een hele serie antioxydanten van dit type, bijv. 2,4-dimethyl-6-isobornylphenol en 2,6-di-t-octyl-4-methylphenol. Op de para plaats treft men steeds een methylgroep aan.

Men heeft herhaaldelijk getracht de effectiviteit van een antioxydant vast te leggen in een bepaalde fysisch meetbare grootte. Daar de werkzaamheid van een antioxydant vooral afhangt van het gemak waarmee het zelf geoxydeerd wordt, lijkt de oxydatie-reductie potentiaal wel de meest voor de hand liggende grootte. Deze potentiaal is echter alleen direct meetbaar wanneer een stabiele geoxydeerde vorm van de stof in oplossing in evenwicht is met een gereduceerde stof, dus bijv. bij chinon-hydrochinon. In de meeste gevallen is een stabiele geoxydeerde vorm van een antioxydant niet aanwijsbaar, waardoor het onmogelijk is een oxydatie-reductie potentiaal te bepalen. Men heeft voor deze gevallen het begrip kritische oxydatie potentiaal ingevoerd<sup>32) 33)</sup>. Deze potentiaal wordt bepaald door bij een bekend anorganisch oxydatie-reductie systeem (bijv.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 - \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) een 0.5 % van de stof met onbekende potentiaal te voegen. De potentiaal van de oplossing wanneer deze stof in 5 min geoxydeerd wordt bij aanwezigheid van aequivalente hoeveelheden oxydan en stof, wordt de kritische oxydatie potentiaal genoemd. De oxydatie-reductie potentiaal blijkt in de gevallen waarin deze bepaald kan worden 0.068 volt hoger te zijn dan deze kritische oxydatie potentiaal. Inderdaad is de kritische oxydatie potentiaal een goede maat voor de effectiviteit van antioxydanten.

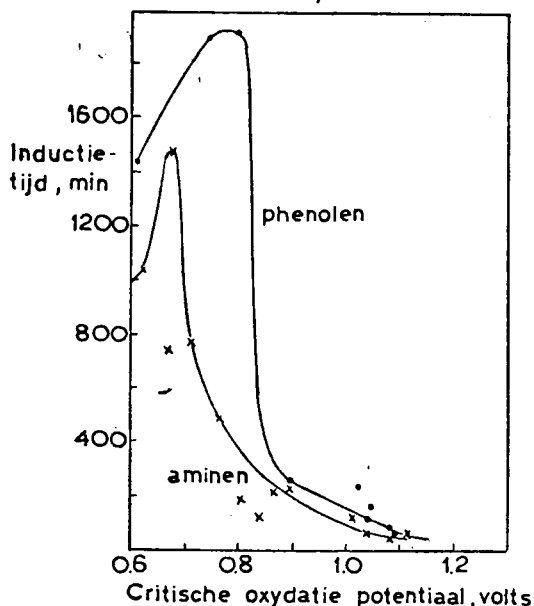


Fig. 8. De inductietijd bij de oxydatie van benzine bij aanwezigheid van antioxydanten van verschillende kritische oxydatiepotentiaal<sup>34)</sup>.

In proeven over de oxydatie van benzine bij 100° C en 7 at druk werd de inductietijd van de oxydatie bepaald bij aanwezigheid van 0.00005 mol. antioxydant per 100 g benzine. Fig. 8 laat zien hoe de inductietijd, d.i. de tijd gedurende welke de antioxydant effectief is, bij een serie phenolen en aminen afhangt van de kritische oxydatie potentiaal. Beneden



0.7 volt daalt de effectiviteit, doordat daar de anti-oxydant te gemakkelijk oxydeert en dus vermoedelijk reeds ten dele direct met zuurstof reageert.

Een meting van de inductietijd als criterium voor de effectiviteit heeft het bezwaar dat het systeem niet goed vastgelegd is, bijv. wat het peroxydegehalte betreft. Bovendien verandert het systeem gedurende de oxydatie nog van karakter. *Bolland en ten Have*<sup>35)</sup> hebben daarom effectiviteitsmetingen gedaan met aethylinoleaat, waaraan van te voren een nauwkeurig bekende hoeveelheid peroxyde toegevoegd was. Vervolgens werd de vermindering van de oxydatiesnelheid gemeten als gevolg van de toevoeging van een bepaalde hoeveelheid antioxydant. De relatieve efficiency werd vervolgens aangegeven volgens de formule

$$\text{Relatieve efficiency} = \frac{R_u^2}{R_a[RH][AH]} \dots (8)$$

waarin  $R_u$  en  $R_a$  = oxydatiesnelheid met en zonder antioxydant,  $[RH]$  = concentratie van het olefine,  $[AH]$  = concentratie van de antioxydant. Fig. 9 laat

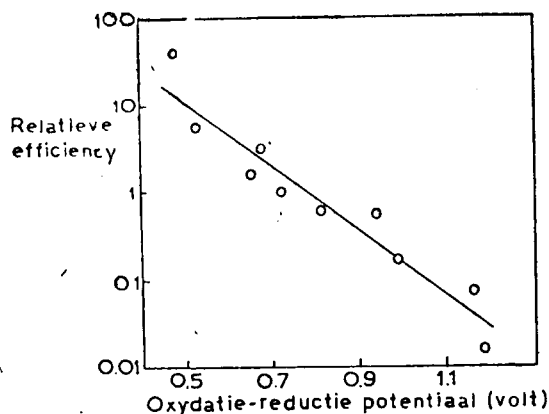


Fig. 9. De relatieve efficiency van antioxydanten (phenolen) als functie van de oxydatie-reductie potentiaal.

zien dat deze relatieve efficiency op een analoge manier als de inductietijd in fig. 8 afhangt van de oxydatie-reductie potentiaal. De omstandigheid en de aard van de meting waren zo dat de aldus bepaalde relatieve efficiency niet beïnvloed wordt door een eigen oxydatie van de antioxydant. In het geval van een voldoende oxydeerbare antioxydant (oxydatie-reductie potentiaal < 0.6 volt) wordt de vernietiging van de antioxydant door directe reactie met zuurstof de belangrijkste factor voor de praktische bruikbaarheid, zoals reeds bleek uit fig. 8.

### 9. Volgreacties en invloed op mechanische eigenschappen.

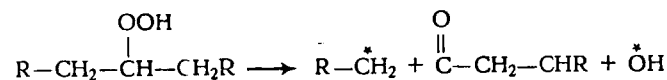
De oxydatie beïnvloedt in het algemeen de mechanische eigenschappen van de rubber, zoals trekvastheid en elasticiteit in zeer ongunstige zin. Het is wel direct begrijpelijk, dat een (denkbeeldig) rubberperoxyde geen rubberachtige eigenschappen zou hebben.

Zonder dat het tot een volledige oxydatie komt, zijn de gevolgen voor de mechanische eigenschappen echter reeds zeer groot. De reden hiervan is dat de oxydatie steeds gepaard gaat met een aanzienlijke afbraak van de rubbermoleculen in kleinere brok-

stukken. Bij een absorptie van 1 % zuurstof ziet men bijv. het molecuulgewicht van de natuurrubber dalen van 350.000 tot 80.000, hetgeen men reeds bemerkt bij een oppervlakkige beschouwing aan een kleverig worden van de rubber. Bij ge vulcaniseerde rubber bemerkt men deze afbraak aan een daling in trekvastheid. Ook het plasticeren van natuurrubber op de mengwals berust op een ketenafbraak door oxydatie. Verondersteld mag worden dat daarbij tengevolge van de grote mechanische krachten plaatselijk hoge temperaturen voorkomen, welke de zuurstof in staat stellen te reageren.

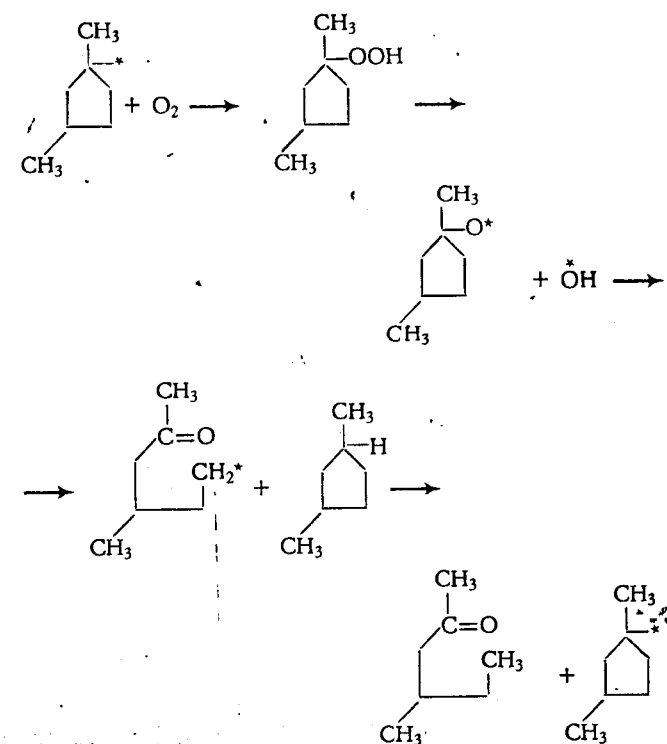
Het is wel van belang op te merken dat de afbraak van rubbermoleculen een nevenreactie is bij de oxydatie. Slechts 2 à 10 % van de reagerende zuurstofmoleculen zijn effectief in het afbreken van rubbermoleculen; de andere zuurstofmoleculen worden gebonden zonder afbraak.

Over de formulering van de afbraakreactie is veel gespeculeerd<sup>36)</sup>. Men moet veronderstellen dat het primair gevormde hydroperoxyde zeer instabiel is en blijkbaar in staat is verder te reageren, ten dele onder moleculafbraak. *Tobolsky*<sup>37)</sup> <sup>38)</sup> veronderstelt bijv.



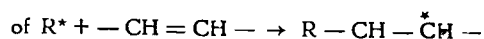
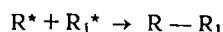
De radicalen kunnen dan weer opnieuw oxydatiekettingreacties in gang zetten. Inderdaad kan men met behulp van infraroodonderzoek OH en C=O groepen in geoxydeerde rubber aantonen, terwijl het hydroperoxydegehalte, tengevolge van een dergelijke ontleding, steeds betrekkelijk laag is.

De afbraakreactie zou men weer het beste kunnen bestuderen bij modelstoffen. *George en Walsh*<sup>39)</sup> hebben de afbraak bestudeerd bij de oxydatie van 1,3-dimethylcyclopentaan, waarvan het hydroperoxyde een structuur heeft, welke sterk gelijkt op dat van bijv. dihydromyreen-hydroperoxyde. De afbraak, een verbreking van een C—C binding, wordt als volgt geformuleerd:



Men ziet dat de ontleding van dit hydroperoxyde weer als een kettingreactie opgevat is. Het is mogelijk dat men dit mechanisme ook kan toepassen op de ontleding van rubberhydroperoxyde.

Naast een afbraak van rubbermoleculen in kleinere brokstukken door oxydatie, treft men ook brugvorming (crosslinking) aan. Deze brugvorming kan tegelijkertijd met ketenafbraak in een rubber optreden. Terwijl bij rubbersoorten met methylzijk groepen, zoals natuurrubber en butylrubber bij de oxydatie de afbraak overheerst, hetgeen merkbaar is aan een kleverig worden, is bij sommige synthetische rubbersoorten zoals GR-S en Neoprene de crosslinkingsreactie de belangrijkste, hetgeen zich uit in een verharding van het materiaal. Een brugvormingsreactie kan men gemakkelijker begrijpen dan de afbraakreactie. Brugvorming is denkbaar als een gevolg van de reactie van twee rubberradicalen met elkaar of van een reactie van een rubberradicaal met een dubbele band van een ander rubbermolecuul.



Het  $R^*$  rubberradicaal kan ook het rubberperoxyde-

radicaal zijn. De tweede reactie is de basis van alle radicaalpolymerisaties, zodat men hier dus weer een verband vindt tussen polymerisatie en oxydatie.

De mate van ketenafbraak en brugvorming in een rubber kan op verschillende manieren vastgesteld worden. De eenvoudigste methode is de bepaling van de invloed van de oxydatie op de ketenlengte in een verdunde oplossing. Doordat de rubbermoleculen in oplossing betrekkelijk ver van elkaar verwijderd zijn komt een brugvormingsreactie slechts zelden voor, en is de mate van de afbraak van de rubbermoleculen een directe maat voor de afbraakreactie zelf. Een ander tegenwoordig veel gebruikte methode om de afbraakreactie van een brugvormingsreactie in rubber te scheiden is die van *Tobolsky* en medewerkers<sup>40)</sup> 25). Vermeld zij slechts dat deze methode gebaseerd is op de invloed welke beide reacties hebben op de mechanische spanning in gerekte, ge vulcaniseerde rubber.

Tenslotte is het mij een aangename taak, Prof. Dr. Ir. A. van Rossem, directeur van de Research Afdeling van de Rubber-Stichting, te bedanken voor zijn medewerking bij het tot stand komen van deze publicatie.

Delft, 20 Mei 1949.

- 1) *Davis, C. C. en Blake, J. T.*, The Chemistry and Technology of Rubber: *Semon, W. L.*, p. 414, *Dufraisse, C.*, p. 440, *Cotton, F. H.*, p. 525.
- 2) *Veersen, G. J. van*, Chem. Weekblad.
- 3) *Farmer, E. H., Bloomfield, G. F., Sundralingam, A. en Sutton, D. A.*, Trans. Faraday Soc. 38, 348 (1942).
- 4) *Farmer, E. H. en Sundralingam, A.*, J. Chem. Soc. 1942, 121.
- 5) *Bolland, J. L., Sundralingam, A., Sutton, D. A. en Tristram, G. R.*, Trans. Inst. Rubber Ind. 17, 29 (1942).
- 6) *Dastur, N. N. en Lea, C. H.*, Analyst 66, 90 (1941).
- 7) *Bolland, J. L.*, Trans. Inst. Rubber Ind. 16, 267 (1941).
- 8) *Criegee, R., Pilz, H. en Flygare, H.*, Ber. 72, 1799 (1939).
- 9) *Täufel, K. en Rothe, H.*, Angew. Chem. 61, 84 (1949).
- 10) *Bäckström, H. L. J.*, J. Am. Chem. Soc. 49, 1460 (1927).
- 11) *Farmer, E. H.*, Trans. Faraday Soc. 38, 340, 356 (1942).
- 12) *Bolland, J. L. en Koch, H. P.*, J. Chem. Soc. 1945, 445.
- 13) *Bolland, J. L. en ten Have, P.*, Trans. Faraday Soc. 45, 93 (1949).
- 14) *Bolland, J. L. en Hughes, H.*, J. Chem. Soc. 1949, 492.
- 15) *Bolland, J. L.*, Quart. Revs. 3, 1 (1949).
- 16) *Bolland, J. L. en Gee, G.*, Trans. Faraday Soc. 42, 236, 244 (1946).
- 17) *Bolland, J. L.*, Trans. Faraday Soc. 44, 669 (1948).
- 18) *George, P. en Robertson, A.*, Trans. Faraday Soc. 42, 217 (1946).
- 19) *Waters, W. A.*, Annual Rep. Chem. Soc. 42, 130 (1945).
- 20) *Bateman, L.*, J. Polymer Sci. 2, 1 (1947).
- 21) *Hart, E. J. en Matheson, M. S.*, J. Am. Chem. 70, 784 (1948).
- 22) *Bateman, L. en Bolland, J. L.*, Proc. XIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, 1947.
- 23) *Bateman, L. en Gee, G.*, Proc. Roy. Soc. London A 195, 391 (1948).
- 24) *Burnett, G. M. en Melville, H. W.*, Nature 156, 661 (1945); Proc. Roy. Soc. London A 189, 456 (1947).
- 25) *Mesrobian, R. B. en Tobolsky, A. V.*, J. Polymer Sci. 2, 463 (1947).
- 26) *Naunton, W. J. S.*, Trans. Faraday Soc. 38, 332 (1942).
- 27) *Stevens, H. P.*, Advances in Colloid Science, Vol. II, p. 363.
- 28) *Bolland, J. L. en Orr, W. J. C.*, Trans. Inst. Rubber Ind. 21, 133 (1945).
- 29) *Bie, G. J. van der*, Koperverbindingen in Latex en Rubber en hun Invloed op de Duurzaamheid, Proefschrift, Delft, 1948, p. 176.
- 30) *Winkler, D. E. en Mc Millan, F. M.*, Chem. Eng. News 26, 3481 (1948).
- 31) *Kitchen, L. J., Albert, H. E. en Smith, G. E. P.*, Rubber Age N.Y. 62, 666 (1948).
- 32) *Fieser, L. F.*, J. Am. Chem. Soc. 52, 5204 (1930).
- 33) *Fieser, L. F. en Peters, M. A.*, J. Am. Chem. Soc. 53, 793 (1931).
- 34) *Lowry, C. D., Eglöf, G., Morrell, J. C. en Dryer, C. G.*, Ind. Eng. Chem. 25, 804 (1933).
- 35) *Bolland, J. L. en ten Have, P.*, Trans. Faraday Soc. 43, 201 (1947); Faraday Soc. Discussions 2, 252 (1947).
- 36) *Farmer, E. H.*, Trans. Faraday Soc. 42, 228 (1946).
- 37) *Tobolsky, A. V.*, Faraday Soc. Discussions 2, 384 (1947).
- 38) *Tobolsky, A. V.*, India Rubber World 118, 363 (1948).
- 39) *George, P. en Walsh, A. D.*, Trans. Faraday Soc. 42, 95 (1946).
- 40) *Tobolsky, A. V., Prettyman, I. B. en Dillon, J. H.*, J. Applied Phys. 15, 380 (1944).

## Laboratorium-mededelingen

### Over het reagens volgens Luff

door F. Th. van Voorst

545.2[547.455]

Ten behoeve van een betrouwbare bereiding van grotere hoeveelheden nauwkeurig samengestelde Luffoplossing werden enige beschouwingen en voorschriften gegeven.

For preparation of greater quantities of Luffreagent some considerations and formulae were given.

Sinds *Schoorl*<sup>1)</sup> in 1929 het reagens volgens *Luff*<sup>2)</sup> aanbeval en in een voor de titrimetrische suikeranalyse uitstekende staat bracht, is een lange ervaring met dit voortreffelijke hulpmiddel opgedaan.

Het reagens volgens *Luff-Schoorl* is daarbij bestand gebleken tegen de vele moeilijkheden die de moderne suikeranalyse heeft opgeleverd, waaronder wij in het bijzonder noemen de analyse van door sterke hydro-

lyse ontstane producten, zoals deze bij de door *Kruisheer*<sup>3)</sup>, *van Voorst*<sup>4)</sup> en *van de Kamer*<sup>5)</sup> gegeven methodes worden gevormd.

Het reagens volgens Luff-Schoorl bevat per liter 25 gram  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 50 gram citroenzuur,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 388 gram  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Het bevat derhalve per liter 0.1002 gramaequivalenten koper, 0.714 gramaeq. citroenzuur en 2.713 gramaeq. natriumcarbonaat.

Dit komt neer op een kopertiter van 0.1 N en een alkaliteit van 2 N.

Wie veelvuldig van dit reagens gebruik maakt ervaart de noodzakelijkheid op enige kleinigheden te letten, die in het volgende zullen worden vermeld.

In de eerste plaats kan niet voldaan worden aan de door *Schoorl*<sup>1)</sup> gestelde eis dat het gebruikte kopersulfaat geheel ijzervrij moet zijn. Weliswaar wordt deze eis in de vijfde uitgave der Nederlandse Pharmacopee gesteld, doch de handelspreparaten die men als Sulfas cupricus Ed. V krijgt geleverd, voldoen er geenszins aan. Men mag intussen verlangen dat aan de in de Commentaar<sup>6)</sup> op de Nederlandse Pharmacopee gestelde eis van minder dan 0.01 % ijzer wordt voldaan.

Naar onze ervaring is dit voldoende om troebeling van het reagens volgens Luff tijdens het bewaren tot een minimum te beperken. Kopersulfaat met een hoger ijzergehalte geeft aanleiding tot onaangename troebelingen in het reagens.

Het bepalen van ijzer in kopersulfaat kan als volgt worden uitgevoerd:

5 gram gekristalliseerd kopersulfaat wordt opgelost in ongeveer 25 cm<sup>3</sup> warm water, waaraan 25 cm<sup>3</sup> 6 N ammonia wordt toegevoegd en gefiltreerd door een klein filter. Het precipitaat wordt met heet water uitgewassen, opgelost in 2 cm<sup>3</sup> kokend 4 N zoutzuur en nagespoeld met kokend water tot alle ijzer uit het filter is verwijderd. De oplossing wordt met 5 cm<sup>3</sup> 6 N ammonia heet geprecipiteerd, afgefiltreerd en uitgewassen met heet water. Het precipitaat lost men op in 5 cm<sup>3</sup> 4 N zoutzuur, waarbij men opvangt in een maatkolfje van 50 cm<sup>3</sup>. Men spoelt het filter na met kokend water, koelt het filtraat af tot kamertemperatuur en brengt het op 50 cm<sup>3</sup>. Na mengen gebruikt men 25 cm<sup>3</sup> van deze oplossing voor een colorimetrische ijzerbepaling in een colorimeterglas van 50 cm<sup>3</sup>. Men voegt daartoe bij de oplossing 20 cm<sup>3</sup> water en 5 cm<sup>3</sup> twintigprocentige kaliumrhodanide-oplossing en vervaardigt de vergelijkingsoplossing door bij een mengsel van 45 cm<sup>3</sup> water en 5 cm<sup>3</sup> twintigprocentige kaliumrhodanide-oplossing zoveel van een ferri-oplossing met 0.5 milligram ijzer per cm<sup>3</sup> te titreren tot de kleuren gelijk zijn. Als het ijzergehalte hoger uitvalt dan voor de colorimetrische bepaling gewenst is, kan men in een kleinere hoeveelheid oplossing de bepaling overdoen.

Van het kopersulfaat kan men een oplossing maken die 1.2 N is zonder kans te lopen dat bij bewaring boven 15° C kristallisatie optreedt. Uit de literatuurgegevens verkregen wij de volgende cijfers voor verzadigde kopersulfaatoplossingen:

temperatuur	% $\text{CuSO}_4$	s.g. t/4	g $\text{CuSO}_4$ /liter	normaliteit
0	12.90	1.149	148.2	0.929
15	16.20	1.184	191.8	1.203
25	18.73	1.204	227.4	1.426

Voor het natriumcarbonaat zijn de oplosbaarheidsverhoudingen zo, dat een 3 N oplossing in een vrij groot temperatuurstraject houdbaar is zonder dat gevaar voor kristallisatie optreedt.

De oplosbaarheden en de soortelijke gewichten der verzadigde oplossingen bij verschillende temperaturen, benevens enige daaruit afgeleide cijfers vindt men in onderstaande tabel:

temperatuur	% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	s.g. t/4	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ /liter	normaliteit
0	6.52	1.072	69.89	1.32
10	10.76	1.115	119.97	2.26
15	13.94	1.148	160.03	3.02
20	17.84	1.189	212.12	4.00
25	22.18	1.238	274.58	5.18
30	27.14	1.293	350.92	6.62

waaruit men kan afleiden dat de normaliteiten voldoen aan de betrekking:

$$N = 1.32 + 0.0514 t + 0.00415 t^2.$$

Gebruikt men bij het bereiden van een Luff-oplossing een kopersulfaatoplossing die 1:2 N is, dan heeft men daarvan 83 cm<sup>3</sup> nodig per liter reagens. Naar wij bemerkten neemt het gebruikte citroenzuur (50 g per l) een volume van ruim 40 cm<sup>3</sup> in. Rekenen wij veiligheidshalve 45 cm<sup>3</sup>, dan blijft ruimte over voor 1000 — (83 + 45) = 872 cm<sup>3</sup> soda-oplossing, zodat de normaliteit daarvan ten minste 2.713 : 0.872 = 3.12 N moet zijn. Een dergelijke oplossing kan alleen boven 15.6° C blijven bestaan zonder uit te kristalliseren.

Hieruit volgt, dat men verstandig doet het reagens volgens Luff-Schoorl te bereiden in de zomer, waarin de te gebruiken soda-oplossing houdbaar is, zonder dat kans op uitkristalliseren bestaat. In koudere jaargetijden kan men de voorraad soda-oplossing bewaren op een warme plek, bijv. boven een radiator der centrale verwarming. Men kan gemakkelijk een grote voorraad maken omdat het reagens zelf houdbaar is.

Wij kregen goede resultaten met het volgende voorschrift: 350 gram watervrije soda wordt in kokend water opgelost, gefiltreerd verdund tot ongeveer 2 liter en gesteld op de volgende wijze.

25 cm<sup>3</sup> soda-oplossing verdunt men in een maatkolf tot 200 cm<sup>3</sup>, pipetteert van deze verdunning 25 cm<sup>3</sup> af in een erlenmeyerkolf, voegt een kleine overmaat 0.5 N zoutzuur toe (ongeveer 20 cm<sup>3</sup>) en 1 druppel methylroodoplossing 0.1 %, kookt het ontstane koolzuurgas uit, koelt af en titreert met 0.1 N loog terug.

Op dezelfde wijze bereidt men een kopersulfaatoplossing die ruim 1.2 N is door ongeveer 300 gram gekristalliseerd kopersulfaat in kokend water op te lossen, te filtreren en na afkoeling tot 1 liter te brengen. Het stellen van deze oplossing geschiedt als volgt:

25 cm<sup>3</sup> wordt in een maatkolf verdund tot 250 cm<sup>3</sup>. Aan 25 cm<sup>3</sup> van deze verdunning worden

toegevoegd 25 cm<sup>3</sup> tweeprocentige kaliumjodide-oplossing, 20 cm<sup>3</sup> 8 N zwavelzuur (voorzichtig, CO<sub>2</sub>!) en 10 cm<sup>3</sup> twintigprocentige kaliumrhodanide-oplossing, waarna onmiddellijk met 0.1 N thio wordt getitreerd. Daarna verdunt men de kopersulfaatoplossing tot precies 1.2 N en verkrijgt zo een houdbare oplossing die helder is en blijft.

Voor het bereiden van een hoeveelheid Luff-Schoorlreagens gaat men nu als volgt te werk:

Een passende hoeveelheid soda-oplossing wordt afgemeten met een maatglas, overgebracht in een maatkolf van twee liter, daaraan worden langzaam toegevoegd 100 g gekristalliseerd citroenzuur en, na ophouden van de koolzuurontwikkeling, in langzaam tempo 167 cm<sup>3</sup> 1.2 N kopersulfaatoplossing. Nadat de oplossing geschud en helder geworden is, wordt tot 2 liter aangevuld. Men herhaalt deze bereiding zo vaak als de inhoud van het voorraadvat toelaat.

De uiteindelijk verkregen voorraad Luffoplossing controleert men op de volgende wijze:

Aan 25 cm<sup>3</sup> worden toegevoegd 25 cm tweeprocentige kaliumjodide-oplossing, 20 cm<sup>3</sup> 8 N zwavelzuur (voorzichtig) en 10 cm<sup>3</sup> twintigprocentige kaliumrhodanide-oplossing, waarna onmiddellijk met 0.1 N thio wordt getitreerd.

Ter controle van de alkaliteit volgt men het volgende voorschrift:

10 cm<sup>3</sup> Luffoplossing wordt in een maatkolf tot 100 cm<sup>3</sup> verdund. Aan 10 cm<sup>3</sup> van deze verdunning wordt in een erlenmeyer 25 cm<sup>3</sup> 0.1 N zwavelzuur toegevoegd en gedurende 1 uur op een kokend waterbad verwarmd. Daarna koelt men af en titreert op phenolphthaleïne met 0.1 N loog terug.

Voor een juist ingesteld reagens dient men een kopertitercijfer van 25.0 en een alkaliteitstitercijfer van 19.0 te vinden. Indien het bereide reagens hieraan niet voldoet, dient men het te corrigeren door toevoeging van geschikte hoeveelheden kopersulfaat, soda en/of water.

Ter illustratie en verduidelijking volgen hieronder een paar voorbeelden.

I. Bereid: 6 liter reagens uit drie maal 2 liter, die elk bevatten: 1300 cm<sup>3</sup> 4.18 N soda-oplossing, 100 g citroenzuur en 167 cm<sup>3</sup> 1.2 N kopersulfaatoplossing. Gevonden kopercijfer 24.8, alkaliteitscijfer 19.2. Toegevoegd 9.2 cm<sup>3</sup> kopersulfaat 1.2 N en 53.6 cm<sup>3</sup> water. Eindtiters: koper 25.0, alkaliteit 19.0.

II. Bereid: 8 liter Luffreagens uit vier maal 2 liter, ieder samengesteld uit 1414 cm<sup>3</sup> 3.84 N soda-oplossing, 100 gram citroenzuur en 167 cm<sup>3</sup> kopersulfaat 1.2 N. Resultaat: kopertitercijfer 24.4, alkaliteitstitercijfer 19.3. Toegevoegd 26.5 cm<sup>3</sup> kopersulfaat 1.2 N en 100 cm<sup>3</sup> water. Eindtitercijfers: koper 24.9, alkaliteit 18.95.

Ter verduidelijking zullen wij voor het laatste geval aangeven, hoe wij aan de toe te voegen hoeveelheden correctievloeistof komen. Als men 8 liter reagens heeft met een kopertiter 24.4 (te laag) en een alkaliteitscijfer 19.3 (te hoog), kan men corrigeren door toevoeging van x cm<sup>3</sup> N kopersulfaatoplossing en y cm<sup>3</sup> water. De kopersulfaatoplossing is 12 maal zo sterk in kopertiter als de Luffoplossing en heeft dus een kopertitercijfer van 300; de alkalititer is 0. Van water zijn beide titers 0 en men kan derhalve, als men uiteindelijk een reagens wil krijgen met de cijfers 25.0 en 19.0, de volgende vergelijkingen opstellen:

$$\begin{aligned} 8000 \times 24.4 + 300x &= (8000 + x + y) 25.0 \\ 8000 \times 19.3 &= (8000 + x + y) 19.0 \end{aligned}$$

waaruit volgt: x = 26.5 en y = 100.

De op deze wijze verkregen voorraden Luffreagens laat men in de voorraadvaten bezinken, waarna in kleinere flessen kan worden afgeheveld. Wij raden af Luff door filtreerpapier te filteren, omdat na enige tijd de filtratie langzamer gaat, hetgeen wel de helderheid van het filtraat ten goede komt, doch de filtratietijd gewoonlijk op zeer onaangename wijze verlengt.

Alkmaar, Keuringsdienst voor Waren, Augustus 1949.

<sup>1)</sup> Schoorl, N., Chem. Weekblad 26, 130 (1929).  
<sup>2)</sup> Luff, G., Z. ges. Brauw. 21, 392, 410 (1898).  
<sup>3)</sup> Kruisheer, C. I., Chem. Weekblad 23, 226, 430 (1926); 25, 166 (1928); 26, 56, 342 (1929); 26, 254 (1929); 29, 38 (1932); 30, 154 (1933); Rec. trav. chim. 49, 841 (1930); 50, 153 (1931); Z. Untersuch. Lebensm. 58, 282 (1929); 58, 261 (1929); 63, 413 (1932); 65, 275 (1933); 69, 570 (1935).

<sup>4)</sup> Voorst, F. Th. van, Chem. Weekblad 35, 338, 677 (1938); 36, 253, 699, 715 (1939); 37, 180, 222, 506 (1940); 38, 191, 198, 307, 522, 538 (1941); 39, 646 (1942); 40, 92, 127 (1943); Analytica Chimica Acta 2, 813 (1948).  
<sup>5)</sup> Kamer, J. H. van de, Chem. Weekblad 38, 286 (1941).  
<sup>6)</sup> Graaff, W. C. de, Schoorl, N. en Wielen, P. van der. Commentaar op de Nederlandsche Pharmacopee Ed. V.

## Veiligheid in Laboratorium en Bedrijf

M. A. C.

614.898

Dit artikel handelt niet over een nieuw insecticide of strijdgas, noch over een politieke partij of een sportclub. De verklaring der letters luidt: „Maximum Allowable Concentrations”. Daar dit begrip een belangrijke rol begint te spelen in de industriële hygiëne, is het de moeite waard er een beschouwing aan te wijden.

Een „maximum toelaatbare concentratie” is bij definitie die concentratie van een vergiftige luchtverontreiniging, welke door een arbeider zonder schade kan worden verdragen, wanneer hij daarin regelmatig gedurende acht uur per dag zijn bedrijfsarbeid verricht.

In deze definitie vallen onmiddellijk drie duistere pun-

ten op. Allereerst vindt men in geen enkel bedrijf een met de tijd constante concentratie van een luchtverontreiniging; soms zijn de fluctuaties zelfs zeer sterk. Voorts is „een arbeider” geen wel omschreven begrip. Iemand, die zwaar werk verricht, reageert anders op een vergift dan een rustig zittend mens. Afgezien daarvan zijn de individuele verschillen groot, zowel wat het weerstandsvermogen tegen vergiften als de bestandheid tegen hinder betreft. Ten slotte is er een groot verschil tussen „zonder schade” en „zonder waarneembare schade”.

Desondanks moeten de M.A.C. worden beschouwd als een aanwinst voor de beoefenaren van de industriële hy-

giene, want, mits met verstand gehanteerd, geven zij een maatstaf voor de beoordeling van de hygiënische condities in fabrieken, die tot voor weinige jaren ontbrak. Een niet volmaakt nauwkeurige maatstaf is in dit geval zeker beter dan in het geheel geen. Wie in zijn fabriek te maken heeft met luchtverontreinigingen vraagt allereerst: „Zijn deze schadelijk?” en daarna: „Tot welk bedrag moet ik de concentratie terugbrengen, opdat geen schade meer is te vrezen?” Was het antwoord op de eerste vraag al moeilijk, op de tweede was het meestal bedroevend vaag. Tenzij toevallig een uitgebreide ervaring ter beschikking stond, verkregen uit vele vergiftigingsgevallen, vele gehaltebepalingen en moeizame technische pogingen tot verwijdering der verontreinigingen, waarna nieuwe gehaltebepalingen tenslotte een indruk gaven van de verdraagbare concentratie. Uiteraard kan een dergelijke ervaring alleen worden verkregen in een groot bedrijf, maar het blijft een enigszins stuitende gedachte, dat men daar dan eigenlijk vergiftigingsproeven op mensen verrichtte, zij het dan ook niet opzettelijk.

Het is geen wonder, dat men het eerst in de Verenigde Staten op de gedachte is gekomen de reeds beschikbare ervaring in tabelvorm te verzamelen en algemeen bekend te maken. Men had daar immers een belangrijke industrie met veel grote bedrijven en bovendien was het verplichte medische onderzoek van fabrieksarbeiders daar minder ontwikkeld dan in Europa, zodat men er gemakkelijker toe kwam het vraagstuk van de andere, technische zijde aan te pakken. Ook het feit, dat men het daar verafschuwt om in het duister te tasten, en gaarne concrete cijfers ziet, werkte hiertoe mede.

Men denke niet, dat het eenvoudig is een industrieel vergift te „ontdekken” en op zijn juiste waarde te schatten. Bij sommige giften heeft het eeuwen geduurd voor men het juiste verband wist te leggen tussen vergift en ziekte. Nog in het begin van deze eeuw werd door sommigen betoogd, dat de omstreeks 1700 reeds beschreven steenhouwersziekte niet werd veroorzaakt door steenstof, doch door mechanische schokken bij het hakken op de steen en door drankmisbruik, met daardoor verhoogde vatbaarheid voor tuberculose. Van andere reeds vele eeuwen bekende giften, zoals lood en kwik, weet men eerst sinds kortē tijd, welke hoeveelheden vergiftigend werken. Wel zijn met talrijke giften dierproeven verricht en deze worden tegenwoordig ook systematisch uitgevoerd door of vanwege sommige fabrikanten van „nieuwe” chemicaliën. Dierproeven geven echter niet altijd betrouwbare aanwijzingen ten opzichte van de mens en zeker niet aangaande de in de industrie chronisch aan vergiftigingsgevaar blootgestelde arbeiders.

De bedoeling van de M.A.C. is nu om van zoveel mogelijk giften de concentratie vast te stellen, waarvan de gemiddelde mens gedurende een werkzaam leven geen schade ondervindt. Men wenst zodoende de ventilatietechnicus een maatstaf te geven, waarnaar hij zijn maatregelen kan afmeten. Het is uitdrukkelijk niet de bedoeling om een vergift beneden een bepaalde concentratie ten eeuwigden dage onschadelijk te verklaren. De M.A.C. worden dan ook, al naar meer ervaring ter beschikking komt, ieder jaar herzien en de nieuwe lijst wordt goedgekeurd door de American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Men stelt zich op het standpunt, dat het in de practijk onmogelijk is een concentratie 0 te eisen en, om het eens overdreven voor te stellen: wanneer iemand van een bepaalde vergiftconcentratie op zijn 150ste jaar de eerste vergiftigingssymptomen zou gaan bespeuren, is er ook geen bezwaar meer tegen hem aan deze concentratie bloot te stellen. Natuurlijk gelukt het niet om dergelijke scherpe grenzen te trekken, maar men kan toch redelijkerwijze aannemen, dat iemand, die geen hogere concentratie inademt dan de M.A.C., tegen ernstig vergiftigingsgevaar is gevrijwaard. Het spreekt vanzelf, dat fluctuaties in concentratie en individuele gevoeligheid dit beeld ernstig kunnen storen. Ook zal het verschil tussen

schade en waarneembare schade in sommige gevallen eerst na tientallen jaren blijken, maar desondanks is het een stap vooruit, dat ieder kan weten: „Beneden dat bedrag moet ik komen”, in plaats van het vage bewustzijn te hebben, naar 0 te moeten streven, maar dit toch niet te kunnen bereiken.

Bij de samenstelling der M.A.C. moet met vele factoren worden gerekend.

1. *Mogelijkheid van betrouwbare quantitative chemische analyse.*

De chemische bepaling van luchtverontreinigingen eist bijzondere methodes, aangezien het steeds gaat om geringe hoeveelheden stof in sterke verdunning. Als voorbeeld diene, dat een technische koolmonoxydebepaling als behoorlijk nauwkeurig geldt, wanneer men 0,1 % kan bepalen. Maar beneden deze grens, die in de naaste omgeving van het dodelijke gehalte ligt, begint pas de belangstelling van de hygiënist. Eerst in de laatste tientallen jaren zijn voor een groot aantal giften bepalingsmethoden uitgewerkt. En het is nog maar kort geleden, dat het eerste samenvattende boekwerk daarover is verschenen<sup>1)</sup>. Een gelukkige omstandigheid bij deze analyses is, dat zij, ofschoon zeer gevoelig, niet overdreven nauwkeurig behoeven te zijn; bij de beoordeling van het vergiftigingsgevaar speelt de orde van grootte meestal een belangrijker rol dan het nauwkeurige cijfer.

2. *Mogelijkheid van systematisch medisch onderzoek van een betrekkelijk groot aantal personen en uitgestrekt over langere tijd.*

Chronische vergiftigingsverschijnselen zijn veelal van geheel andere aard dan acute door hetzelfde vergift. Voorts kunnen verschijnselen, die beginnen op te treden na 5 of 10 jaar inwerking, alleen worden opgespoord door niet alleen periodiek te onderzoeken, doch tevens een nauwkeurige staat bij te houden van het verloop van de gezondheidstoestand over lange tijd. Bedrijfsartsen verrichten in dit opzicht prachtig werk, doch dit instituut is nog jong.

3. *De wijze van uitdrukking van het gehalte is van belang.*

Een gasvormige verontreiniging kan altijd in zijn oorspronkelijke concentratie in de longen doordringen, het doet hierbij dus niet terzake, of men het gehalte uitdrukt in volumepercenten of in milligrammen per m<sup>3</sup>. Bij stof en nevels gelden echter andere regels, want zolang die betrekkelijk grofdispers zijn en onoplosbaar, kunnen de longen met hun natuurlijke afweermiddelen de toegangsweg versperren. Bevindt hetzelfde vergift zich evenwel in zeer fijne dispersie, dan werken deze afweermiddelen veel minder efficiënt en dringt het vergift tot diep in de longen door. Een sprekend voorbeeld hiervan is kwarts, dat in grove dispersie (om de gedachten te bepalen; boven 10 micron) practisch onschadelijk is, doch in fijnere dispersie de gevreesde silicose veroorzaakt.

4. *De toegangsweg tot het lichaam en de werkingswijze zijn voor verschillende giften verschillend.*

Sommige giften algemene verschijnselen, waarbij meer dan één lichaamsdeel wordt aangetast door het in het bloed getransporteerde vergift (lood, gehalogeneerde koolwaterstoffen), bij andere beperkt zich de werking tot één orgaan. Weer andere giften geven zo hevige prikkeling van de slijmvliezen, dat het zelden tot vergiftigingen komt (ammoniak, zwaveldioxyde, nevel van zwaveltrioxyde). Dan moet nog onderscheid worden gemaakt tussen al of niet cumulatieve werking en rekening worden gehouden met de wijze van uitscheiding van het vergift. Het is bijv. niet onwaarschijnlijk, dat giften, die blaaskanker verwekken, dit niet rechtstreeks doen, doch door middel van de producten, die het lichaam zelf ervan maakt ten behoeve van de uitscheiding. Tenslotte is er een grote groep

van vergiften, die zowel door de ademhalingsorganen als door de huid werken. Een M.A.C. voor tetraaethyllood mist iedere zin, als men niet zeker is, dat huidcontact uitgesloten is.

Een en ander samenvattend blijkt wel, dat alleen uitgebreide kennis van alle factoren en een grote ervaring kunnen leiden tot het opstellen van betrouwbare M.A.C. Doorgaans geven dierproeven de eerste aanwijzingen omtrent de klasse, waarin het vergift moet worden geplaatst, daarna kan echter alleen statistische studie over mensen het gewenste resultaat geven. Men gaat bijv. uit van een geval van vergiftiging, waarin een aantal mensen ziek is geworden, terwijl het toevallig is gelukt de „bijbehorende concentratie” vast te stellen. Schattenderwijs ontstaat nu een eerste voorlopige M.A.C., die natuurlijk ruim beneden de eerste gevonden concentratie wordt gekozen. Op deze basis studeert men verder en komt dan tot correcties, die dikwijls gering zijn, doch in sommige gevallen ook wel eens de orde van grootte hebben gewijzigd. Tenslotte komt het ogenblik, waarop men zo zeker van zijn zaak is, dat een persoon, die nu nog schade ondervindt bij de M.A.C., overgevoelig kan worden verklaard. Men wijzigt dan voor deze enkele persoon de M.A.C. niet meer, doch tracht hem uit de betrokken omgeving te verwijderen en ander werk te geven.

Voor wat betreft vergiften, die meer hinderlijk dan schadelijk zijn, legt men een andere maatstaf aan, die van de hinder. De vaststelling van de M.A.C. is dan natuurlijk betrekkelijk eenvoudig.

Voor nieuwe vergiften wordt nog een andere weg gevolgd. Men verricht met zulk een stof een beperkt aantal dierproeven in vergelijking met een chemisch verwante stof, waarvan de M.A.C. bekend is. Kan men een zekere verhouding vinden tussen de giftigheid van de nieuwe en de bekende stof, dan wordt hieruit een voorlopige M.A.C. voor de nieuwe stof afgeleid.

Ten opzichte van de praktische toepassing in de industrie geven de M.A.C. in de eerste plaats een maatstaf ter beoordeling van de in een werklokaal heersende condities. Men hoede zich daarbij echter voor cijferslavernij! Wanneer men regelmatig 10% beneden de M.A.C. blijft, is dat nog geen aanleiding om op zijn lauweren te gaan rusten. Wellicht kan men met eenvoudige middelen de toestand nog veel verbeteren en dan behoort zulks te geschieden. Een vergift blijft tenslotte altijd een vergift en iedere verlaging van concentratie is winst.

Anderzijds behoeft een fabriek ook niet onmiddellijk te worden gesloten als men 10% boven de M.A.C. blijft. Men heeft dan de tijd om nog eens rustig over het vraagstuk na te denken. Maar een vijf- of tienvoudige overschrijding maakt dit nadenken wel uiterst urgent en verplicht ook tot onmiddellijke maatregelen, al zou het, bij

gebrek aan beter, maar het gebruik van gasmaskers zijn.

Liggen de omstandigheden zo, dat de verspreiding van een vergiftig gas niet met technische middelen kan worden voorkomen, dan vindt men in de M.A.C. een aanwijzing voor de vereiste capaciteit van de algemene ventilatie. Zodra bekend is, welke hoeveelheid vergift zich per tijdseenheid verspreidt, leert een eenvoudig rekensommetje, hoeveel lucht moet worden verplaatst om de stationnaire concentratie in het werklokaal beneden de M.A.C. te houden.

Ook kunnen de M.A.C. worden gebruikt bijv. bij de keuze van een oplosmiddel. Meestal is het voor een technische bewerking betrekkelijk onverschillig, welke van drie of vier oplosmiddelen wordt gekozen. Men neme dan eenvoudig dat met de hoogste M.A.C.

Tenslotte kunnen de M.A.C. helpen om uit te maken, of ziekteverschijnselen bij een bepaalde persoon al of niet met zijn bedrijfsarbeid hebben te maken. De nadruk valt hier sterk op het woord „helpen” en men mag van de M.A.C. geen bindende uitspraak verwachten. Het zij hierbij aangetekend, dat men in Amerikaanse industriële kringen juist zeer huiverig hiervoor is. De Amerikaanse wetgeving verplicht immers de werkgever tot het betalen van schadevergoeding aan de arbeider, die door de bedrijfsarbeid schade aan zijn gezondheid heeft geleden. Dit leidt dikwijls tot processen, die voor de rechter uiterst moeilijk zijn. Men is nu bang, dat de rechter zijn ja of neen zal gaan baseren op enkele luchtanalyses in de fabrieken in vergelijking met de M.A.C. Het is duidelijk, dat dit in beide richtingen tot grove onbillijkheden zou kunnen leiden, vooral omdat het natuurlijk buitengewoon moeilijk is vast te stellen aan welke concentratie iemand inderdaad is blootgesteld geweest, daar de fluctuaties der concentraties zeer groot zijn. Een dergelijk onderzoek kan dan ook alleen worden uitgevoerd door iemand, die goed op de hoogte is van het gehele fabricatieproces (en de „normale” afwijkingen van de normale gang van zaken), die met al deze factoren rekening weet te houden en die gedurende een gehele werkcyclus op strategisch gekozen punten zijn bepalingen verricht.

Ondanks de nog bestaande gebreken, onzekerheden en onvolledigheden is in de M.A.C. dikwijls het antwoord te vinden op de vraag: „Hoe ernstig is dit vergift?” Alleen al uit dien hoofde moet deze tabel, waarin in weinige cijfers een schat van praktische ervaringen is neergelegd, worden beschouwd als een instrument van grote waarde bij de bestrijding van industriële vergiftigingen en beroepsziekten.

's-Gravenhage.

F. Groeneveld.

1) Morris B. Jacobs, Ph. D., The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents.

## Korte economische berichten

Productie-indexcijfers van de industrie.

Algemeen productie-indexcijfer over Augustus 1949: 121.

Het Centraal Bureau voor de Statistiek geeft de hieronder vermelde productie-indices (1938 = 100):

	Maandgemiddelde		1949					
	1947	1948	1ste kw.	April	Mei	Juni	Juli	Aug.
Algemeen	94	113	120	118	122	122	125	121
Aantal arbeidsdagen in de betrokken maand	23 $\frac{1}{2}$	23 $\frac{1}{2}$	23 $\frac{1}{2}$	22 $\frac{1}{2}$	23	23	23 $\frac{1}{2}$	25
Gemiddelde dagproductie	94	113	121	123	125	125	125	114
Bouwmaterialen	71	95	104	94	102	107	111	112
Chemische producten	83	105	110	107	106	103	103	107
Confectie	59	71	79	85	87	98	74	—
Leder, rubber, schoenen	129	166	162	149	138	—	—	—
Steenkolen	75	82	84	82	85	84	87	88
Metaalproducten	93	122	136	137	146	144	150	135
Papier	84	110	126	106	107	129	—	—
Textiel	87	105	116	119	117	118	107	120
Openbare nutsbedrijven	125	148	162	152	154	144	144	145
Voedings- en genotmiddelen	92	97	92	96	100	105	114	—

P.E.Z.



## Indexcijfers van groothandelprijzen Augustus 1949.

Het door het Centraal Bureau voor de Statistiek berekende indexcijfer van groothandelprijzen onderging van Juli op Augustus 1949 een daling van 0.3%. Deze daling werd vrijwel uitsluitend veroorzaakt door de daling der marktprijzen van een aantal plantaardige voedingsmiddelen, met name van granen, aardappelen, erwten en bruine bonen. Daarentegen stegen de boterprijs, de marktprijzen van kaas en de melkprijs (hoger

vetgehalte).

Het indexcijfer voor de voedingsmiddelen daalde als resultaat van deze prijsveranderingen met 1.3%.

De bij de grondstoffen en afgewerkte producten optredende prijsveranderingen compenseerden elkaar, zodat de indexcijfers voor deze hoofdgroepen geen wijziging ondergingen.

Indexcijfers groothandelprijzen <sup>1)</sup> (basis Juli 1938—Juni 1939 = 100)

	Jaargemiddelde				1949		
	1946	1947	1948	Mei	Juni	Juli	Aug.
Voedingsmiddelen . . . . .	200	214	231	240	233	233	230
Grond- en hulpstoffen . . . . .	282	328	342	367	367	364	364
Afgewerkte producten . . . . .	261	276	283	294	296	295	295
Algemeen indexcijfer . . . . .	251	271	281	294	294	293	292

<sup>1)</sup> De wegings-coëfficiënten zijn vastgesteld overeenkomstig de verhoudingen in het jaar 1941.

P. E. Z.

### De Directeur van de Exportbevordering naar Amerika.

Op 11 October j.l. is de Directeur van de Exportbevordering, de heer L. Smit, per m.s. „Nieuw Amsterdam” naar de Verenigde Staten vertrokken. De heer Smit zal aldaar in verband met het onlangs afgekondigde exportbevorderingsplan, besprekingen voeren met Nederlandse en Amerikaanse instanties. De Directeur van de Exportbevordering zal zich persoonlijk oriënteren over de afzetmogelijkheden voor Nederlandse producten en zich voorts op de hoogte stellen van de meest geschikte standplaatsen voor de te benoemen trade commissioners. Gedurende de weken voor zijn vertrek heeft de heer Smit een bureau gevormd. Tijdens zijn afwezigheid kan het bedrijfsleven dus normaal doorgaan met wensen en suggesties ter kennis te brengen van dit bureau, dat aan de Bezuidenhoutseweg 62 te 's-Gravenhage is gevestigd.

P. E. Z.

### Derde uitzonderingsbeschikking beschikking prijsstop 1949.

Het Directoraat-Generaal van de Prijzen deelt mede, dat in de Staatscourant van 7 October 1949 een Derde Uitzonderingsbeschikking Beschikking Prijsstop 1949 is gepubliceerd.

Op grond van deze uitzonderingsbeschikking is het geoorloofd bij het bepalen van de prijzen van hieronder vermelde goederen, welke onder de Beschikking Prijsstop 1949 vallen, de verhoging van de importprijs van de in deze goederen verwerkte importgoederen door te berekenen, voor zover ten minste deze verhoging ook inderdaad betaald of verschuldigd is.

Door de Directeur-Generaal voor de Prijzen kunnen in bijzondere gevallen afwijkingen worden vastgesteld.

De beschikking treedt in werking met ingang van de dag na die van haar bekendmaking in de Staatscourant.

De bovenbedoelde goederen zijn:

rijwiel-, motorrijwiel-, auto- en tractorbanden; gerubberiseerde stoffen; rubberschoeisel en rubbermateriaal voor zolen en hakken, alsmede alle overige geheel of grotendeels uit rubber, latex of thermoplastiek vervaardigde producten, met uitzondering van rubber kunstgebitten; natuur-, synthetische, regeneraattrubber en -latex; verf in iedere vorm en samenstelling, verfabijtmiddelen en verfverduunningsmiddelen, met uitzondering van natuurterpentin, terpentijn en de bij het verven van textielgoederen toegepaste kleurstoffen; appendages uit non-ferro metaal vervaardigd; gietwerk van non-ferro metalen; uit metaal vervaardigde sanitaire artikelen; metalen huishoudelijke artikelen vervaardigd van aluminium, met uitzondering van verwarmings- en kookapparaten; kurk en kurkproducten; accumulatoren, aetherische oliën, synthetische reukstoffen en essences; insecticiden en plantenziektenbestrijdingsmiddelen; aluminium- en koperzouten; ammonium- en magnesiumzouten (andere dan voor bemestingsdoeleinden), badzouten voor galvanische baden en chemische hulpmiddelen voor de galvanische techniek; borax en natriumperboraat.

P. E. Z.

### Besteding van 10% van de export-dollars.

Belanghebbenden die beschikken over dollars welke zijn verkregen door creditering van 10% van de dollarafdrachten uit hoofde van export naar de Verenigde Staten en Canada kunnen, zoals bekend is, deze tegoeden o.m. besteden voor aankoop en invoer van goederen.

De creditering geschiedt op een speciale rekening ten name van de exporteur bij zijn deviezenbank.

De invoervergunningen moeten door rekeninghouders recht-

streeks bij de Centrale Dienst voor In- en Uitvoer, Piet Heiplein 6 te 's-Gravenhage, worden aangevraagd. De aanvragen moeten zijn voorzien van een aantekening van de deviezenbank, waaruit blijkt dat het tegoed voor het aankoopbedrag is geblokkeerd. Alle rekeninghouders zijn geheel vrij in de keus van de te importeren goederen; slechts wanneer tegen een voorgestelde aankoop in een land, waarmede een handelsverdrag is afgesloten ernstige handelspolitieke bezwaren bestaan, zal de gevraagde invoervergunning worden geweigerd.

Beoordeling volgens de algemeen gebruikelijke normen, o.a. met betrekking tot prijs en kwaliteit van de te importeren goederen vindt niet plaats.

Uiteraard behoeft de rekeninghouder geen erkende importeur van de aan te kopen producten te zijn.

Binnenkort zal voor de importen ten laste van de \$-tegoeden een vereenvoudigd systeem voor de afgifte van vergunningen worden ontworpen.

Hierover zullen t.z.t. nadere mededelingen verschijnen.

Tot slot zij opgemerkt, dat het centraal indienen van aanvragen bij de C.D.I.U. niet geldt voor invoer van agrarische producten. Deze aanvragen moeten worden ingediend bij de betrokken bedrijfschappen.

P. E. Z.

### De inrichting van de kantoren der Trade Commissioners in de Verenigde Staten.

De kantoren van de Nederlandse Trade Commissioners in de Verenigde Staten zullen geheel met Nederlandse producten, die in de Amerikaanse sfeer passen, worden ingericht. De vloerbedekking, het behang, meubilair, wandversiering, tot zelfs het pennebakje op de schrijftafel zullen goede Nederlandse producten zijn.

Het ligt in het voornemen deze producten in Nederland aan te kopen. Op deze wijze zullen de Amerikaanse bezoekers bij de Trade Commissioners terstond met Nederlandse producten kennis maken. Bovendien zal aan elk dezer kantoren een toonkamer worden verbonden, waar Nederlandse ondernemers hun producten gratis kunnen tentoonstellen.

P. E. Z.

## Personalia

Op 11 October j.l. herdacht Dr. D. J. Hissink, oud-directeur van het Bodemkundig Instituut te Groningen, de dag, waarop hij voor 50 jaar aan de Amsterdamse Universiteit tot doctor in de scheikunde promoveerde op een proefschrift, getiteld: „Mengkristallen van natriumnittraat en kaliumnittraat en van natriumnittraat en zilvernittraat”.

Heden, 22 October, bereikt Dr. Hissink de leeftijd van 75 jaar.

Op Zaterdag 15 October j.l. des middags om 3.30 uur hield Prof. Dr. Ir. S. C. J. Olivier, wegens het overschrijden van de 75-jarige leeftijd aftredend als hoogleraar in de organische scheikunde aan de Landbouw Hogeschool te Wageningen, voor een talrijk gehoor in de grote collegezaal voor scheikunde in het Hoofdgebouw der Hogeschool een afscheidscollege. Na zijn loopbaan voor en na zijn komst als assistent van Prof. Aberson in Wageningen in 1905 te hebben geschetst gaf Prof. Olivier een historisch overzicht van de ontwikkeling van het scheikunde-onderwijs aan de Hogere Landbouwschool, later Landbouw Hogeschool. Hierop volgde een overzicht van de wetenschappe-

lijke onderzoeken, de door hem al of niet met medewerkers in het organisch-chemische Laboratorium te Wageningen in de loop der jaren zijn verricht. Ten slotte wilde hij waarderende woorden aan deze medewerkers, waarbij hij diepbewogen iets langer verwijlde bij de herinnering aan zijn diep betreurde medewerker Dr. Berger, die door de Bezitters naar het Oosten werd gedeporteerd en nimmer terugkeerde. Spreker besloot zijn college met zijn dank uit te spreken aan allen, van hoog tot laag, die hem in zijn werk aan de Landbouwhogeschool bijgestaan hadden.

Namens curatoren bracht vervolgens Mr. Klaassesz, oud-burgemeester van Wageningen, dank voor alles wat de aftredende hoogleraar in zijn leven voor de Landbouwhogeschool had gedaan.

Dr. Ir. Dorst, rector magnificus der Landbouwhogeschool, belichtte daarna in een geestige rede de plaats, die Prof. Olivier aan de Hogeschool, zowel bij de andere hoogleraren als bij de studenten; had ingenomen, hem eveneens huldigend voor al het werk, dat hij, vooral ook als de eerste rector magnificus na de bevrijding, voor de wederopbouw der Landbouwhogeschool had verricht.

De volgende spreker, Dr. de Graaff, conservator aan het organisch-chemisch laboratorium, bracht hulde en dank namens de medewerkers, het personeel, de oud-assistenten en assistenten, terwijl de rij der sprekers werd besloten door Prof. Tendeloo, voorzitter van het huldigingscomité, die na in het kort de betekenis en de verdiensten van Prof. Olivier als chemicus in en ook buiten de Landbouwhogeschool te hebben geschetst, waarbij hij o.a. herinnerde aan de voorname plaats, die deze in de Ned. Chem. Vereniging had ingenomen en nog innam, namens vrienden, collegae, medewerkers en oud-leerlingen een welgelijkend in olie- en verf geschilderd portret aan de aftredende hoogleraar aanbod.

Hierna vond een drukbezochte en geanimeerde receptie plaats.

\* \* \*

Dr. Ir. G. A. M. Diepen, thans conservator aan de Technische Hogeschool te Delft, is bij Koninklijk Besluit benoemd tot lector in de afdeling der scheikundige technologie aan de Technische Hogeschool te Delft, om onderwijs te geven in de anorganische en fysische scheikunde.

\* \* \*

Drs. G. Faasse, voorheen te Coevorden, is sinds 1 September 1949 leraar aan de 4e Gemeentelijke H.B.S. te Rotterdam.

\* \* \*

Ir. D. H. Greup te Delft is met ingang van 15 October 1949 benoemd tot scheikundige aan het Centraal Instituut voor Voedingsonderzoek (C.I.V.O.), Afdeling Graan-, Meel- en Broodonderzoek te Wageningen.

\* \* \*

Aan de Universiteit van Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak farmacologie, mejuffrouw Y. H. Mulder.

## Verenigingnieuws

### Mededelingen van het Secretariaat

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

#### Nieuwe leden.

Het in het Chemisch Weekblad van 20 Augustus 1949 onder 23 genoemde candidaat-lid is thans aangenomen als gewoon lid van de Nederlandse Chemische Vereniging.

#### Adreswijzigingen, enz. aan te brengen in de ledenlijst 1949.

- Blz. 11: Gron. Chem. Kring:  
 Dr. F. M. Muller, voorzitter.  
 Drs. J. Bel, ondervoorzitter.  
 Drs. H. de Vries, secretaris, Groningen, Sterrebosch straat 20.  
 Mej. Dr. F. Westendorp Boerma, penningmeesteresse.  
 Dr. J. Strating.
- „ 31: Benninga (H.), chem. stud., Groningen, Oostersingel 72a.
- „ 50: Faasse (Drs. G.), Rotterdam, van Maanenstraat 14B.
- „ 54: Greup (Ir. D. H.), Wageningen, Geertjesweg 55.
- „ 56: Haenen (Ir. A. G.), Arnhem, Bakenbergseweg 214.
- „ 58: Heide (Mej. L. ter) wordt:

- Blz. 91: Plas-ter Heide (Mevr. L. van der), chem. cand., Leiden, Rapenburg 51.
- „ 71: Koek (Ir. W. A.), Delft, Wateringsewest 18.
- „ 73: Krugers Dagneaux (Dr. E. L.), 's-Gravenhage, Mesdagstraat 14.
- „ 76: Lawant (W.), ap., Batavia-C., Rijswijkstraat 18, ap. N.V. Chem. handel Rathkamp en Co.
- „ 88: Odekerken (Drs. J. M.), Huizen, Eikenlaantje 11.
- „ 91: Petri (Mej. Dr. E. M.), Leiden, Bilderdijkstraat 15.
- „ 92: Pluim (Ir. J.), Haarlem, Anna van Burenlaan 51.
- „ 98: Scheers (H. J. H.), chem. cand., Utrecht, Goethe- laan 30.
- „ 107: Tan Koen Hiok (Ir.), 's-Gravenhage, Aronskelkweg 81.
- „ 112: Vercrujisse (J. M.), chem. cand., Heemstede, Zandvoorterallee 16.
- „ 122: Wijmenga (R.), chem. cand., Amsterdam-O., Swammerdamstraat 10 I.

### Examens voor Analyst

#### Botanisch Analystexamen, eerste en tweede gedeelte.

In September zijn voor het Botanisch Analystexamen, eerste gedeelte geslaagd de dames: G. van Anterpen, L. E. C. Bedner, J. Camfferman, A. E. E. van Ees, J. M. Hopman, G. van de Kolk, L. van Makkelenberg, G. de Vos, E. van Wijnen.

Voor het Botanisch Analystexamen, tweede gedeelte slaagden de dames: J. Blom, A. M. Bijlsma, G. M. Green, A. M. C. S. Koster, W. G. van Loon, R. J. Roes en C. W. van Zijl.

#### Analystexamen tweede gedeelte voor diploma B.

Te Delft zijn in September voor het Analystexamen tweede gedeelte voor diploma B geslaagd: de dames: H. C. Happel, J. M. C. Schalij en E. C. Westra, en de heren: J. S. Bontekoe, P. J. A. van Draanen, P. A. Harthoorn, F. de Heer, B. Hurenkamp, D. Lijnzaat, S. P. J. Maas, J. F. Melman, C. J. Mulder, H. G. J. Overmars, W. Ploeger, G. R. Schuurmsma en B. R. Talens.

### Oproep voor het Analystexamen Diploma C, eerste en tweede gedeelte, te houden in Januari/Februari 1950.

Aanmeldingen voor de in hoofde genoemde examens worden voor 22 December 1949 ingewacht bij het Secretariaat van de Centrale Commissie voor de Analystexamens p/a Ned. Chemische Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

De aangiften moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag worden toegezonden en zo volledig mogelijk moeten worden ingevuld. Deze aanvraag moet geschieden voor 20 December 1949.

Oude formulieren mogen niet meer worden gebruikt.

Aangiften voor het eerste gedeelte van het klinische Analystexamen moeten vergezeld gaan van:

1. het bewijs, dat men het analystexamen eerste gedeelte met gunstig gevolg heeft afgelegd;
2. een verklaring omtrent de duur der practische opleiding, ondertekend door degene(n) onder wiens (wier) onmiddellijke leiding de candidaat gewerkt heeft;
3. Bewijs van storting of overschrijving van een bedrag van f 15.—, op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen der Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft (I C). Andere wijze van betalen is niet toegestaan.

Aangiften voor het Klinische Analystexamen tweede gedeelte, moeten vergezeld gaan van:

1. het bewijs, dat men het eerste gedeelte van het klinische analystexamen met gunstig gevolg heeft afgelegd.
2. een verklaring omtrent de opleidingsduur (ten minste een jaar) en de aard der verrichte werkzaamheden, ondertekend door degene(n) onder wiens (wier) onmiddellijke leiding de candidaat heeft gewerkt.
3. Bewijs van storting of overschrijving van een bedrag van f 30.— op girorekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen der Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage. Duidelijk vermelden op welk examen de betaling betrekking heeft (II C). Andere wijze van betalen is niet toegestaan.

N.B. Alleen stukken, waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd, worden in behandeling genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eisen voldoen, terzijde te leggen, zodat de desbetreffende candidaten niet worden opgeroepen.

Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

In verband met de mogelijkheid van verloren of in het ongereede raken van stukken is het zeer gewenst van getuigschriften afschriften te zenden, die dan „voor copie conform” door een der opleiders moeten zijn getekend.

Ook candidaten, die in Juni en/of Juli 1949 zijn afgewezen, met toestemming het examen in Januari of Februari d.a.v. te herhalen, al dan niet met vrijstelling in een der vakken, moeten zich op de bovengenoemde wijze aanmelden. Zij moeten bovendien het uitgereikte stuk overleggen, waaruit blijkt in welk(e) vak(ken) zij moeten worden geëxamineerd.

Het examengeld bedraagt bij examens in één vak voor het eerste ged. klinisch analystexamen f 12.50, voor het klin. anal.-examen tweede gedeelte f 20.—

Tenslotte wordt er de aandacht op gevestigd, dat bij zich terugtrekken voor een der examens, na sluiting van de inschrijving, terugzending der gestorte examengelden, behalve in geval van ernstige ziekte of duidelijke overmacht, niet in overweging kan worden genomen.

De in deze oproep vermelde examengelden zijn overeenkomstig Prijzvaststelling 797/462.4/712.

De Centrale Commissie voor het Analystexamen.

Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

### Oproep tot aanmelding voor het Analystexamen eerste gedeelte, het vereenvoudigd Analystexamen eerste gedeelte en het materiaalanalystexamen eerste gedeelte in 1950.

Aanmeldingen voor de in hoofde genoemde examens worden ingewacht uiterlijk 4 Januari bij het Secretariaat van de Centrale Commissie voor het Analystexamen, p.a. Ned. Chem. Vereniging, Lange Voorhout 5, 's-Gravenhage.

De aanmeldingen voor de examens moeten geschieden op formulieren, welke op aanvraag worden toegezonden. Deze aanvraag moet geschieden voor 22 December 1949.

Op deze formulieren moeten onder het hoofd „Opleiding voor het Analystexamen”, de namen vermeld worden van al degenen, die de candidaat voor het examen hebben les gegeven. De ondertekening behoeft alleen te geschieden door de opleiders gedurende het laatste jaar.

De aangiften moeten vergezeld gaan van:

- 1e. Geboortebewijs of uittreksel uit het bevolkingsregister (dit behoeft niet op gezegeld papier).
- 2e. Verkregen getuigschrift op grond waarvan de candidaat geheel of gedeeltelijk is vrijgesteld van het examen naar de algemene ontwikkeling.

[Dit laatste stuk dient, behalve de omschrijving van het afgelegde examen (genoten onderwijs), ook de volledige naam, geboorteplaats en -datum te bevatten. Het moet zijn ondertekend door de directeur of het hoofd van de bezochte school of vanwege de desbetreffende examencommissie.]

In verband met verloren of in het ongereede raken van stukken is het zeer gewenst afschriften te zenden, die dan „voor copie conform” door de opleider moeten zijn getekend.

Reeds vroeger afgewezen candidaten, die in het bezit zijn van een namens de Centrale Commissie voor het Analystexamen afgegeven verklaring omtrent gehele of gedeeltelijke vrijstelling van het examen algemene ontwikkeling, kunnen met inzending dezer verklaring naast het volledig ingevulde formulier volstaan. Zij behoeven geen geboortebewijs of getuigschrift in te zenden; zij zijn natuurlijk wel examengeld verschuldigd.

- 3e. Storting of overschrijving van f 17.50 op postrekening 173900 van de Centrale Commissie voor het Analystexamen van de Ned. Chem. Vereniging te 's-Gravenhage, NIET op de postrekening van de Ned. Chem. Vereniging. Duidelijk vermelden op welk examen de storting betrekking heeft. (Betaling van het examengeld op andere wijze wordt niet toegestaan.)

Alleen opgaven waarbij het bewijs van storting of overschrijving is gevoegd, worden in behandeling genomen.

Voor het Vereenvoudigd Analystexamen eerste gedeelte dienen bovendien overgelegd te worden een of meer verklaringen van werkgevers, waaruit blijkt, dat de candidaat meer dan 6 jaar gerekend als adspirant-analyst is werkzaam geweest.

Voor verdere op de examens betrekking hebbende gegevens wordt, wat de beide analystexamens eerste gedeelte betreft, verwezen naar het Programma (I) voor het door de Nederlandse Chemische Vereniging ingestelde examen ter verkrijging van het diploma van Analyst; wat het materiaalanalystexamen eerste gedeelte betreft, naar het Programma (II) voor het door de Nederlandse Chemische Vereniging en de Bond voor Materialenkennis ingestelde examen ter verkrijging van het diploma van Materiaalanalyst. Deze worden, voor zover momenteel voorradig, toegezonden na storting van f 0.35 per exemplaar op postrekening 173900 van de Centrale Commissie bovengenoemd. Op het girostrookje geve men aan, welk der beide programma's men wenst te ontvangen.

Het schriftelijke examen in de vakken schei- en natuurkunde zal, onvoorziene omstandigheden voorbehouden, plaats hebben op 16 Februari 1950, terwijl het mondelinge deel en de praktische manipulaties zullen worden afgenomen omstreeks Pasen.

#### Examen algemene ontwikkeling.

De eisen voor dit examen en de redenen tot vrijstelling ervan zijn vermeld in bovengenoemde programma's.

Het examen algemene ontwikkeling wordt slechts afgenomen aan diegenen, die zich tevens voor het analystexamen eerste gedeelte of het materiaalanalystexamen eerste gedeelte aanmelden; het zal waarschijnlijk worden afgenomen half December 1949.

De aanmeldingen voor het examen algemene ontwikkeling kunnen geschieden aan het bovengenoemde adres tot uiterlijk 29 November 1949.

Formulieren hiervoor worden op aanvraag toegezonden. Deze aanvraag moet geschieden voor 25 November 1949. De aanmeldingen moeten eventueel vergezeld gaan van getuigschriften of gewaarmerkte afschriften daarvan, die recht geven op gedeeltelijke vrijstelling van het examen.

De voldoening van het examengeld (f 10.— voor het volledige examen alg. ontwikkeling, f 5.— voor een tot drie vakken), dient tegelijk met die voor het Analystexamen eerste gedeelte of het Materiaalanalystexamen eerste gedeelte te geschieden.

De candidaten hebben het recht het afleggen van het Analystexamen eerste gedeelte (ook het vereenvoudigde) of het Materiaalanalystexamen eerste gedeelte, voor een of meer jaren uit te stellen, mits hiervan bij de aanmelding terstond kennis wordt gegeven. Indien van dit recht gebruik gemaakt wordt, is bij afwijzen voor het examen algemene ontwikkeling bij herhaling slechts voor dit examen opnieuw examengeld verschuldigd.

Ook zij, die zich voor het Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte, in 1950 hebben opgegeven, doch hiertoe wegens een onvoldoend examen algemene ontwikkeling niet worden toegelaten, zijn bij herhaling slechts voor het laatstgenoemde examen opnieuw examengeld verschuldigd.

De mogelijkheid bestaat, dat bij uitzondering en slechts in bijzondere gevallen, geheel of gedeeltelijk vrijstelling kan worden verleend van het betalen van examengeld. Slechts indien daartoe door de opleider van de candidaat een met redenen omkleed verzoek aan de Centrale Commissie wordt gedaan, kan een verzoek in behandeling worden genomen.

Het Bureau der Centrale Commissie behoudt zich het recht voor om aanmeldingen, die te laat binnenkomen of niet aan de eisen voldoen, ter zijde te leggen, zodat de desbetreffende candidaten niet worden opgeroepen.

Aan de opleiders wordt in overweging gegeven om de stukken van de door hen opgeleide candidaten te controleren, alvorens ze aan het Secretariaat van de Commissie \*) worden opgezonden.

Ten slotte wordt er de aandacht op gevestigd, dat bij zich terugtrekken voor een der examens, na sluiting van de inschrijving, terugzending der gestorte examengelden, behalve in geval van ernstige ziekte of duidelijke overmacht, niet in overweging kan worden genomen.

De in deze oproep vermelde examengelden zijn overeenkomstig Prijzvaststelling 797/462.4/712.

De Centrale Commissie voor het Analystexamen.

\*) Verzoeken dringend bij de adressering der stukken vermelding van persoonsnamen achterwege te laten.

Onvoldoend gefrankeerde stukken worden geweigerd.

## Chemische Kringen

*Rotterdamse Chemische Kring.* In de vergadering van 10 October sprak Prof. Dr. J. M. Bijvoet (Utrecht) over: „Röntgenanalyse van grote moleculen”.

Spreeker stelde in de Röntgenanalyse de indirecte trial and errormethode tegenover de directe Fourier-methode. In de laatste gaat men rechtstreeks van buigingsdiagram tot afbuigend voorwerp. Volgens deze Fourier-methode zijn in de laatste tijd de grote successen der Röntgenanalyse op het gebied der structuur-bepaling van ingewikkelde, organische moleculen bereikt.

Het principe dier methode is reeds in 1915 door Sir William Bragg gegeven. Denk de electronendichtheid in het kristal ontwikkeld in een Fourier-reeks. Elk dier Fourier-golven geeft aanleiding tot — en wordt gekend uit — één diffractiestip. De superpositie der aldus bepaalde dichtheidscomponenten tovert de electronverdeling, en daarmee de ligging der atomen, voor ogen.

De essentiële moeilijkheid is echter, dat de ligging van elk dier dichtheidsgolven in de cel voorlopig nog onbepaald is voor wat een evenwijdige verschuiving betreft. Van de verschillende methodes om deze „phasen” der dichtheidsgolven te bepalen werd die der *isomorfe substitutie* besproken. Men legt hierbij, door een isomorfe verzwarende der kristalvulling (door bijv. de substitutie  $Cl \rightarrow Br$ ,  $K \rightarrow Rb$ ,  $S \rightarrow Se$  o.d. een bekende dichtheidsgolf over elk der golven, waarvan men de fase moet bepalen. Het effect dier superpositie op de resulterende amplitudo — bekend uit het diagram der verzwaarde verbinding — leert ons dan de onbekende fase.

Deze localisatie der dichtheidsgolven vereist derhalve een vergelijking van de diffractie-intensiteiten van twee *isomorfe derivaten*, van het molecule welks structuur men wil bepalen. De noodzaak, over deze kristalletjes te beschikken, vormt een ernstige — tevens de enige — beperking van de practische toepasbaarheid dezer methode van structuur-bepaling.

De aanwezigheid van een centrum van symmetrie in het kristal vereenvoudigt de fase-bepaling der dichtheidsgolven aanzienlijk, daar het hen dwingt of maximum of minimum op het centrum te hebben. Bij afwezigheid van een centrum voert de analyse op het ogenblik nog slechts tot een *verdubbeld* structuurmodel, de superpositie van structuur en geïnverteerde structuur. Ruimtelijke overweging moet dan voor elk atoom kiezen tussen punt en tegenpunt. Onbeslist blijft hierbij de keuze tussen structuur en geïnverteerde structuur, tussen D- en L-verbinding. Besproken werd, hoe deze dubbelzinnigheid moet zijn op te lossen door toepassing van een trick, het gebruik van Röntgenstraling van zodanige golflengte, dat aan het verzwaarde atoom bij de verstrooiing een specifieke phasesprong optreedt.

Behalve een aantal resultaten van Engelse bodem (phtalocyanine (1936), rietsuiker, calciferol, penicilline) werd uitvoeriger besproken de structuur-bepaling van het strychnine-molecule, door middel van het isomorfe sulfaat en selenaat.

\* \* \*

*Zwolse Chemische Kring.* Op 14 October sprak Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar over „Insecticiden”. De bijeenkomst was goed bezocht en de interessante voordracht werd door de leden bijzonder geapprecieerd. Een samenvatting van deze lezing werd opgenomen in het Chemisch Weekblad van 8 October j.l. (blz. 649).

### Mededelingen van verwante verenigingen

#### Nederlandse Natuurkundige Vereniging.

#### Symposium over vloeibaar helium 1).

#### Korte inhoud van de voordrachten

#### Overzicht der eigenschappen van vloeibaar Helium II

door J. H. Mellink.

Vloeibaar helium stolt niet, als men het onder zijn verzadigde dampdruk tot het absolute nulpunt afkoelt. Bij 2,19° K treedt evenwel een overgangspunt op; naar aanleiding van de vorm der soortgelijke warmte-temperatuur-kromme van vloeibaar helium is dit overgangspunt het  $\lambda$ -punt genoemd. Vloeibaar helium boven, resp. beneden, het  $\lambda$ -punt heet He I, resp. He II. He I gedraagt zich vrijwel als een normale vloeistof; He II heeft daarentegen uitzonderlijke eigenschappen.

a. **Warmtegeleiding.** Deze is zeer groot: bij de eerste proeven vond men een warmtegeleidingsvermogen, dat 200 maal zo

1) Zie voor het programma Chem. Weekblad 45, 670 (1949).

groot als dat van koper bij kamertemperatuur was. Men kan echter geen warmtegeleidingscoëfficiënten bepalen, daar de warmtestroomdichtheid niet alleen afhangt van de afmetingen van de met vloeistof gevulde capillair, maar ook meestal niet evenredig met de temperatuurgradiënt is. De wijze waarop het warmtegeleidingsvermogen van He II in capillairen en spleten van verschillende afmetingen van de temperatuur en de temperatuurgradiënt, zal worden besproken, evenals het feit, dat het warmtegeleidingsvermogen kleiner wordt, indien men de vloeistof in beweging brengt.

b. **Fonteineffect.** Verbindt men twee gedeeltelijk met He II gevulde en van boven afgesloten vaten A en B, die op verschillende temperatuur gehouden worden — temperatuur in A hoger dan in B — dan zal de vloeistof van B naar A stromen, totdat een zeker hoogteverschil bereikt is. Dit hoogteverschil is een maat voor het zogenaamde „fonteineffect”. De grootte van dit effect hangt sterk af van de afmetingen der verbindingsbuis en van het temperatuurverschil tussen A en B. In zeer nauwe buizen bereikt het fonteineffect  $\Delta p$  een grenswaarde, die bij benadering gegeven wordt door:

$$\Delta p = \rho \cdot S \cdot \Delta T,$$

waarin S de entropie per gram,  $\Delta T$  het temperatuurverschil en  $\rho$  de dichtheid is.

c. **Mechanocalorisch effect.** Als vloeistof stroomt van vat B naar vat A en deze vaten niet op constante temperatuur worden gehouden, treedt tengevolge van de stroming afkoeling in A en verwarming in B op. Stroomt 1 gram vloeistof door een nauwe spleet, dan voldoet het mechanocalorische effect Q bij benadering aan:  $Q = T \cdot S$ .

d. **Heliumfilm.** Als twee concentrische vaten tot op verschillende hoogten met He II gevuld zijn, stroomt de vloeistof over de rand van het binnenste vat, totdat de niveaus even hoog staan. Besproken zal worden hoe de hoeveelheid aldus getransporteerde vloeistof afhangt van hoogteverschil der natuur, temperatuur en afmetingen der vaten.

e. **Viscositeit.** Daar de hoeveelheid vloeistof, die onder invloed van een drukverschil  $\Delta p$  door een capillair stroomt, niet evenredig is met  $\Delta p$ , kan men geen viscositeitscoëfficiënt  $\eta$  bepalen. Tracht men dit toch te doen, dan vindt men waarden voor  $\eta$ , die  $10^6$  maal zo klein zijn als waarden voor  $\eta$ , die men uit proeven vindt, waarbij de demping van een in He II slingerende schijf gemeten wordt.

f. **Second sound.** In He II kunnen zich niet alleen periodieke drukvariaties, maar ook periodieke temperatuurvariaties met geringe demping voortplanten. De wijze, waarop de voortplantingssnelheid van deze „temperatuurgolven” — ook wel „second sound” genaamd — beneden 1° K van de temperatuur afhangt, is een toetssteen voor de verschillende theorieën over He II.

### Het twee-fluida model

door C. J. Gorter.

Het twee-fluida model voor supergeleiders is in staat verschillende eigenschappen van deze metalen te beschrijven. Het twee-fluida model voor helium II stelt ons in staat de ingewikkelde verschijnselen, die optreden bij het transport van warmte en materie in deze vloeistof op eenvoudige wijze te overzien. Op grond van dit model is tevens het optreden van second sound door Tisza en Landau voorspeld.

Het model beschouwt helium II als een innig mengsel van twee fluida: het superfluidum, dat geen viscositeit heeft en het normale fluidum, dat gelijkenis vertoont met helium I. Uit een thermodynamische analyse blijkt een voorwaarde bij de invoering van het model te zijn dat Gibbs' functie (thermodynamische potentiaal) van het mengsel een niet-lineaire functie is van de concentratie van het normale fluidum. Uit de grootte van het fonteineffect, het mechanocalorische effect en de voortplantingssnelheid kan men een indruk krijgen van het verloop van Gibbs' functie als functie van druk, temperatuur en de samenstelling van het mengsel. Bij temperaturen boven 1° K kijkt de entropie ongeveer evenredig te zijn met de concentratie van het normale fluidum.

In de bewegingsvergelijkingen voor de twee fluida blijkt men een wisselwerkingskracht tussen beide te moeten opnemen, die ongeveer evenredig is met de derde macht der relatieve snelheid. Deze bewegingsvergelijkingen beschrijven het gedrag van vloeibaar helium II bevredigend, als men afziet van spleten, die 1 micron of nauwer zijn en van de z.g. heliumfilm.

De theoretische achtergrond van het twee-fluida model is noch voor de supergeleiders noch voor vloeibaar helium duidelijk.

## Theoretische beschouwingen over vloeibaar He

door J. de Boer.

Hoewel geen afgeronde theorie over het vloeibaar helium bestaat, zullen toch mede in aansluiting op de voorgaande voordrachten enige beschouwingen over het He worden gegeven.

### Enkele eigenschappen van He<sup>3</sup> en mengsels van He<sup>4</sup> en He<sup>3</sup>

door K. W. Taconis.

Nadat het in 1947 gelukte het heliumisotoop met massa drie in sterk geconcentreerde vorm te verkrijgen uit het atmosferische heliumgas, waarin het in zeer geringe mate (1:10<sup>6</sup>) voorkomt, en het bovendien in 1948 door middel van kernreacties zuiver kon worden bereid, zijn reeds vele onderzoeken verricht en gegevens over dit belangrijke isotoop verzameld. Het kookpunt (3.20° K), het kritische punt (3.34° K), de dampspanningskromme en de vloeistofdichtheid werden gemeten door Sydorjak, Grilly en Hammel. Een bijzonder goede overeenstemming vertoonden deze resultaten met de op theoretische gronden voorspelde waarden door De Boer. Verschillende scheidingsmethodes werden voor het heliummengsel ontwikkeld, gebruik makende van: 1. De eigenschap van het helium 4 over te gaan in een andere vloeistof-toestand, het helium II, beneden 2.19° K de z.g.  $\lambda$ -temperatuur, gepaard gaande met het optreden van de heliumfilm, n.l. a. de scheiding door middel van heliumfilmtransport (Daunt) en b. scheiding door een warmtestroom (Lane), welke beide methodes in Leiden worden toegepast. 2. Thermodiffusie in de gasfase. Deze laatste methode is zeer kostbaar vanwege de grote warmtegeleiding van het heliumgas.

De bestudering van de mengsels is belangrijk in verband met het nog steeds slecht begrepen gedrag van het helium II en de te verwachten invloed van de He<sup>3</sup> atomen op dit gedrag. Daarom werden allereerst door talrijke onderzoekers metingen gedaan aan het damp-vloeistof-evenwicht van verdunde mengsels. Speciaal in Leiden werden hierover interessante gegevens verkregen. Onlangs werd in Amerika de verschuiving van het  $\lambda$ -punt naar lager temperatuur als functie van het percentage bijgemengd He<sup>3</sup> gemeten. Ook deze metingen en hun mogelijke verklaring zullen worden besproken.

## Bond voor Materialenkennis.

(Kring Verf, Rubber, Asphalt en andere plastische materialen).

### Vierde Latexdag.

Deze Latexdag, aangeboden door de Rubberstichting aan de leden van de Bond voor Materialenkennis, wordt op Woensdag 2 November a.s. in het Gebouw der Stichting, Julianalaan 134 te Delft, gehouden.

#### Programma:

- 10.15 uur: Ontvangst.  
10.30—11.00 „ Dr. Ir. R. Houwink, Waarom rubberlatex?  
11.00—11.20 „ G. E. Rotgans, Economische aspecten van rubber.  
11.20—12.10 „ Dr. G. M. Kraay, De constitutie en eigenschappen van latex.  
12.10—12.30 „ Dr. G. M. Kraay, Film over latex met toelichting.  
12.30—12.50 „ Discussie.  
12.50—14.00 „ Koffielunch aangeboden door de Rubberstichting.  
14.00—14.45 „ Ir. J. van Houweninge, Industriële toepassingen van latex.  
14.45—15.15 „ Film over de verwerking van rubber in fabrieken.  
15.15—16.45 „ Drs. E. J. Tjebbes, Verschillende demonstraties (Brownse beweging, rubberdraad, schuimrubber, Kaysam-procédé, Flow-casting, dompelen, weefsels berubberen).

Aanmelding tot deelneming kunnen rechtstreeks tot de Rubberstichting worden gericht. Ook belangstellende niet-leden van de Bond voor Materialenkennis kunnen zich voor deelneming aan deze latexdag tot de Rubberstichting wenden.

## Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen.

Najaarsvergadering op Zaterdag 29 en Zondag 30 October 1949 te Gouda.

### Zaterdag 29 October.

- 20 uur: Wetenschappelijke Vergadering in de aula van „Het Catharina-Gasthuis”, ingang: Achter de Kerk 32.  
Dr. K. T. A. Halbertsma (Den Haag): Jan Ingenhousz (1730—1799), naar aanleiding van diens 150ste sterfdag.  
Dr. P. G. Cath (Eindhoven): Goethe (1749—1832) over de kleuren.  
21.30 uur: stipt.  
Ontvangst door het Gemeentebestuur in de Regentenkamer van „Het Catharina-Gasthuis”.  
Na afloop: gezellig samenzijn in Hotel „De Zalm”, Markt 34. (De aanwezigheid van niet-leden wordt op prijs gesteld).

### Zondag 30 October.

- 10 uur: Algemene Huishoudelijke Vergadering in Hotel „De Zalm”, Markt 34.  
11 uur: Wetenschappelijke Vergadering.  
G. C. Helbers, conservator van de Stedelijke Musea te Gouda: De oude Schoonheid van Gouda en haar Musea.  
11.45 uur: Bezoek aan „Het Catharina-Gasthuis”, museum en chirurgijnkamer, waar een kleine tentoonstelling is ingericht, en het museum „De Moriaan”.  
12.30 uur: Lunch in Hotel „De Zalm”, Markt 34.  
14 uur: Voortzetting van de Wetenschappelijke Vergadering.  
Prof. Dr. A. Dobrovici (Amsterdam): Les idées médicales de Platon.  
Prof. Dr. H. Freudenthal (Utrecht): Pythagorasbeelden.  
Dr. B. A. G. Veraart (Kerkrade): Over de verbreiding van het gipsverband in ons werelddeel.

De Secretaris: D. Burger,  
(Dr. D. Burger, Statensingel 183a,  
Rotterdam-C. 2).

### Opmerkingen:

Bij de Wetenschappelijke Vergadering zijn belangstellenden welkom. De Algemene Vergadering is niet toegankelijk voor de pers.

Voor de warme lunch à f 3.50, waaraan ook niet-leden kunnen deelnemen, geve men zich zo spoedig mogelijk op bij de secretaris.

Voor logies wende men zich zo tijdig mogelijk tot V.V.V.-Gouda, Markt 31.

## Mededelingen van verschillende aard

### Werktafel te Napels.

In 1950 zal voor enkele biologen (in de ruimste zin van het woord, dus zowel morphologen als physiologen, zowel zoölogen als botanici, medici of pharmacologen) de gelegenheid bestaan omstreeks 1½ maand met vergoeding van Regeringswege gebruik te maken van een werktafel in het Zoölogisch Station te Napels voor het doen van wetenschappelijke onderzoeken.

Het bedrag, dat van Regeringswege vergoed zal worden, zal nog nader worden vastgesteld in verband met de kosten van levensonderhoud te Napels.

Hun, die hiervoor in aanmerking wensen te komen, wordt verzocht zich voor 30 November 1949 aan te melden bij een der leden der Napels-Commissie, de hoogleraren Arisz, Boschma, Kluyver, van Rijnberk en Raven (Secretaris, Zoölogisch Laboratorium, Janskerkhof 3, Utrecht), met opgave van de maanden, waarin zij te Napels zouden wensen te werken en van de onderwerpen, die zij zich voorstellen te bestuderen.

Ook hun, die zonder vergoeding van Regeringswege van de Nederlander werktafel aan het Zoölogisch Station te Napels gebruik wensen te maken, wordt verzocht zich op te geven.

### Vie Congrès Internationale d'Histoire des Sciences.

In opdracht van de Académie en Union d'Histoire des Sciences organiseert het Genootschap voor Geschiedenis van Wiskunde, Geneeskunde en Natuurwetenschappen dit inter-

ationale congres voor de geschiedenis der wetenschappen te Amsterdam van 14 tot 20 Augustus 1950.

Behoudens plenaire zittingen zullen de volgende vier secties vergaderen:

- Sectie I Geschiedenis van wiskunde, natuurkunde en astronomie.
- „ II Geschiedenis van chemie, pharmacie en biologie.
- „ III Geschiedenis van techniek en toegepaste wetenschappen.
- „ IV Geschiedenis der geneeskunde.

Vergaderingen en excursie te Haarlem en Leiden staan op het programma. Voor de toezending van circulaire, inlichtingen of suggesties wende men zich tot de voorzitter der regelingscommissie Prof. Ir. R. J. Forbes, Haringvlietstraat 1, Amsterdam/Z.

### Nieuwe Normbladen.

De Hoofdcmissie voor de Normalisatie in Nederland (H.C.N.N.), Lange Houtstraat 13 A te 's-Gravenhage, deelt mede, dat van 1 Juli tot 1 October 1949 o.a. de volgende normen zijn verschenen.

N betekent: definitieve norm.

V betekent: ontwerp-norm, waarop kritiek wordt verzocht.

#### 637.0/3 Zuiveltechniek.

V 913 Bepaling van de normzuurtegraad in melk.

V 1507 Bepaling van het kiemgetal van melk.

#### 667 Verf, vernis en lak.

N 598 Zinkwitstandolie, 2e gewijzigde druk.

N 599 Rauwe houtolie (Aleurites Fordii), 2e gewijzigde druk.

Deze normbladen en -voorschriften zijn verkrijgbaar in de boekhandel en bij de Uitgeverij Waltman te Delft; de abonnees op de groepen van Nederlandse normen, waarin zij zijn opgenomen, ontvangen deze automatisch.

## 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 insluit.

#### Ter overneming aangeboden:

- Escher, Algem. mineralogie en kristallographie. Schoorl, Org. analyse (3 dln.). 1935.
- Torsie-balans.
- Colorimeter volgens Autenrieth.
- Suikerbuizen volgens Folin.
- Theilheimer, Synth. Meth. d. org. Chemie I en II. van Rijnberk, Inl. t. d. studie der geneeskunde.
- Muysken, Het voortbrengen van energie.
- Büchner, De leer der kolloïden.
- Koningsberger, Inl. t. d. biologie.
- Koller, Hormone (S.G.).
- Bechert & Gerthsen, Atomphysik dl. 1 en 2 (S.G.).
- Spit & Oyens, Van vliegen en vliegtuigen.
- Lamberechts, Het nieuwe fysische wereldbeeld.
- Haverkorn van Rijswijk, Natrium- en kwiklampen. Drug & Cosmetic Review 1946—47.
- Keesings Historisch Archief 1940—41 (geb.).
- Matthews, Principles of biochemistry.
- van Leent, Anal. en warenkennis d. voornaamste vette lichamen. Een in goede staat verkerende anal. balans (Bunge).
- P. I. Smith, Practical plastics 1947.
- Tammann, Lehrb. d. heterog. Gleichgewichte 1924.
- Ulich, Kurz. Lehrb. d. physik. Chemie 1941.
- Bijvoet-Kolkmeijer, Röntgenanal. v. kristallen 1938.
- Schiemann, Die Chem. d. natürl. u. Künstl. org. Farbstoffe 1936.
- v. Arkel, Moleculen en kristallen 1941.
- Rosenberg, Vitamins 1945.
- Remy, Lehrb. d. anorg. Chemie, 2. Aufl. Band I, 1939.
- B. Weitbrecht, Ausgleichungsrechnung.
- R. Hausner, Darstellende Geometrie.
- G. Jäger, Theoretische Physik.
- Graetz, Die Atomtheorie.

H. A. Lorentz, Beginnselen der natuurkunde.

Kruyt, Inleiding tot de fysische chemie.

F. Henrich, Les théories de la chimie organique.

Nieuwe agaat mortier, zonder fouten, Ø 34 mm, ± 50 g.

Derksen en de Laive, Logarithmen tafels in 5 dec.

Behre, Chem. physik. Laboratorien, 3. Aufl. 1942.

Wenusch, Der Tabakrauch 1939.

C. G. v. Arkel, Onverenigbaarheid v. geneesmidd. 2. dr. 1943.

Zeiss microscoop met 2 tubi (voor mineralogisch werk (microchemie) en voor bacteriologisch werk met tekenapparaat) en de objectieven A, C, D en F.

Haverkorn van Rijswijk, Natrium en kwiklampen.

Hückel, Theor. Grundl. d. org. Chem. I en II, 2. Aufl. 1934—'35.

Wenusch, Chem. d. Tabakblattes 1940.

R. Nauth, The Chem. a. Tech. of Plastics 1947.

E. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chem. 1942.

Het Hormoon 10, no. 1 t/m 7 (tegen verzendkosten).

Voeding 5, nr. 1, 3 t/m 6; 6 compl.; 7, 1, suppl., 2 + kaartsyst.

H. Mark, Teilchenstrahlen S.G. 1934.

R. Clausius, Ueber d. bewegende Kraft d. Wärme (Oster. Kl.).

De Ingenieur sedert de bevrijding.

*De opgaaf van het aangeboden 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. 42.

Aan het Laboratorium voor analytische scheikunde van de Technische Hogeschool te Delft, kan een instructeur worden aangesteld.

De Afdeling Scheikunde van de Medische Faculteit der Universiteit van Indonesië zoekt een organicus (Dr. of Drs.) voor het practicum organische chemie.

## Agenda van vergaderingen

- 22 October: Nederl. Natuurk. Vereniging (Amsterdam): Wetenschappelijke vergadering. Zie voor het programma Chem. Weekblad pg. 634.
- 23—30 October: 22e Congrès international de chimie industrielle (Barcelona), Zie Chem. Weekblad, pg. 651.
- 24 October: Nederlands Instituut voor Efficiency ('s-Gravenhage); Lezing van de heer Starreveld. Zie Chem. Weekblad pg. 651.
- 25 October: Utrechtse Chemische Kring (Utrecht): Prof. Dr. Ir. J. Coops, Nauwkeurigheid bij thermochemische metingen. Zie Chem. Weekblad, pg. 670.
- 26 October: Genootschap t.b.v. Natuur-, Genees- en Heelkunde (Amsterdam): Prof. G. J. van Oordt, Geslachtshormonen en geslachtskenmerken bij de gewervelde dieren. Zie Chem. Weekblad, pg. 671.
- 27 October: Nederl. Ver. van Bibliothecarissen (Utrecht), Zie de agenda der vergadering in Chem. Weekblad, pg. 670.
- 28 October: Amsterdamse Chemische Kring (Amsterdam): Prof. Dr. B. C. P. Jansen, De invloed van de voeding op de gezondheidstoestand van de mens. Zie Chem. Weekblad, pg. 670.
- 28 October: Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie: Excursie naar Werkspoor N.V. te Amsterdam. Zie Chem. Weekblad pg. 649.
- 29—30 Oct.: Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen (Gouda): Naajaarsvergadering. Zie het volledige programma in Chem. Weekblad pg. 691.
- 31 October: Symposium thermodynamica (Utrecht). Zie Chemisch Weekblad pg. 571 en 632.
- 1 Nov.: Ned. Natuurk. Vereniging (Leiden): Symposium over vloeibaar helium. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 670 en 690.
- 2 Nov.: Bond voor Materialenkennis (Delft). Vierde latexdag. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 691.
- 16 Nov.: The Institute of Metals (London): Symposium over Metallurgical applications of the electronmicroscope. Zie Chem. Weekblad pg. 571.