

# FEUILLETON.

## JAN VAN GEUNS EN DE ONTDEKKING VAN HET VULCANISEEREN VAN CAOUTCHOUC

DOOR

DR. W. P. JORISSEN. \*)

In een mededeeling over de Fabriek van caoutchouc, asbest- en ebonietartikelen van Gebr. Merens te Haarlem, voorkomend in de Mei-afl levering van het *Tijdschrift der Maatschappij van Nijverheid* wordt opgemerkt, dat het vulcaniseerproces, in 1839 door Goodyear ontdekt, »reeds in 1828 onafhankelijk gevonden en toegepast« is »te Haarlem in de oude geotroyeerde fabriek van veerkrachtige gom«, zooals de voorgangers der firma Merens het bedrijf noemden. »Uit oude bescheiden en papieren toch blijkt, — zoo gaat het bericht voort — dat reeds vóór 1828 in het oude gebouw aan het Zuiderbuitenspaarne <sup>1)</sup> te Haarlem de vereeniging van zwavel met rubber werd voltrokken, m. a. w. er werd gevulcaniseerd. De heer Van Geuns, die deze uitvinding deed, was te veel een wetenschappelijk snuffelaar, om van zijn vinding partij te trekken, zoodat algemeen Goodyear als de eerste, die vulcaniseerde, wordt aangezien.«

Naar aanleiding van het bovenstaande wendde ik mij tot de firma Merens, die mij mededeelde, dat bedoelde

\*) Dr. Jorissen is zoo vriendelijk ons te veroorloven zijne publicaties over dit ons allen zeer zeker interesseerende onderwerp hier af te drukken. De cliché's danken we eveneens aan zijne welwillende bemiddeling. Red.

<sup>1)</sup> Zie echter noot 3 en noot 9.

uitvinder, J. van Geuns, apotheker te Haarlem is geweest en dat een fabrieksboek, van hem afkomstig, in haar bezit is.

Een onderzoek naar J. van Geuns in het Gemeente-archief te Haarlem bracht — o.a. door vriendelijke medewerking van den archivaris Jhr. H. H. Röell — aan het licht, dat Jan van Geuns Jr. 10 Aug. 1799 te Haarlem geboren is als zoon van den doopsgezinden predikant Matthias van Geuns en van Trijntje Cornelis Sijtsis (of Sytses), dat hij 14 Juli 1820 aldaar is ingeschreven als apotheker, 13 Sept. 1827 gehuwd is met Johanna Petronella van der Wissel (geb. 13 September 1806, overl. 3 Febr. 1854) en 23 October 1865 te Haarlem is overleden.<sup>2)</sup>

Uit bovengenoemd fabrieksboek, dat mij door de firma Merens met groote welwillendheid ter inzage werd gegeven, blijkt dat Van Geuns reeds in 1828 met het fabricceeren van caoutchoucvorwerpen is bezig geweest,<sup>3)</sup> want op bladz. 19 treft men een voorschrift aan voor »cathetergom in de fabriek gebruikt van 9 December 1828 tot heden«, n.l.: »1 Ned.  $\bar{u}$  Pulv. Succ. Rubr.<sup>4)</sup>  $1\frac{1}{2}$   $\bar{u}$  oud Gav. (?) Gesneden Gom<sup>5)</sup> en  $2\frac{1}{2}$  N.  $\bar{u}$  Gekookte Lijnolie«.

De eerstvolgende bladzijde, gedateerd Aug. 1833, brengt een voorschrift met onkostenopgaaf van een «Gom-Oplissing voor Platen»:

2 Ned. $\bar{u}$ overgehaalde Therpentijnolie . . . . .	f 3—10
Hierin gesmolten 3 once bloem van zwavel . . . . .	„ —03
Gglomme kolen . . . . .	„ —10

<sup>2)</sup> In den bundel gedichten, gedrukt ter gelegenheid van het huwelijk van G. J. A. Beijerinck en Cornelia Bohn op 29 Jan. 1820 (aanwezig in genoemd archief), komt ook een gedicht voor van J. van Geuns Jr., gedateerd 22 Jan. 1820.

<sup>3)</sup> Volgens »Haarlem als industriestad«, 1906 (uitgave van het Departement der Maatsch. v. Nijverh.) vond de fabricatie sedert 1833 in een schuur in de Doelstraat plaats.

<sup>4)</sup> poeder van barnsteen.

<sup>5)</sup> oude naam voor caoutchouc (vergelijk: gom-elasticiek)

1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ned. $\bar{u}$ Gom Spek <sup>6)</sup> à f 3—20 per $\bar{u}$ . . . . .	„ 4—80
2 daglonen voor het kleinsnijden der Gom à 75	
C. p. dag . . . . .	f 1—50
arbeidsloon voor het fijnwrijven der geweekte	
Gom 4 dagen . . . . .	„ 3—00
arbeidsloon voor het uitrollen en verder bewerken	
der platen <sup>1</sup> / <sub>2</sub> dag . . . . .	„ —40
	<hr/> f 12—93

Op blz. 21 vindt men o.a.:

Gomoplossing voor luchtkussens:

36 Med. oncen zuivere overgeh. Therpentijnolie	f 1—12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
12 do. do. Gesneden Gom Spek à f 2—10	
per <sup>1</sup> / <sub>2</sub> N. $\bar{u}$ . . . . .	„ 1—57 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>
	<hr/> f 2—70
Dr IX zwavel in de olie gesmolten met vuur	„ —10
arbeidsloon voor het fijn wrijven . . . . .	„ 1—00
	<hr/> f 3—80

Uit het eerste voorschrift<sup>7)</sup> blijkt, dat Van Geuns tot de eersten heeft behoord, die zich op het fabriceren van caoutchoucoverwerpen heeft toegelegd.

E. Chapel deelt n.l. in zijn bekend werk<sup>8)</sup> mede, dat in 1823 voor het eerst caoutchoucschoeisel, uit Brazilië afkomstig, te Boston werd verkocht en dat in 1828 aan Dr. Comstock (Hartford, Conn.) een octrooi werd verleend voor het behandelen van stoffen met een oplossing van caoutchouc in terpentijnolie. Chapel vermeldt dan, dat in de volgende jaren verschillende fabrieken ter verwerking van caoutchouc werden opgericht. Onder de voornaamste noemt hij die van New-England en van Rhode-Island,

<sup>6)</sup> gom spek was de goedkoopste caoutchoucsoort (in platen), thans: mattogrosso-para, zie W. Esch, »Gummi-Zeitung« 20, 396 (1906).

<sup>7)</sup> fotografieën van deze opgaven zijn in het bezit van schrijver dezes.

<sup>8)</sup> »Le caoutchouc et la gutta-percha,« Paris, 1892, 42; zie ook »The India Rubber and Gutta Percha Journal« 1885 en 1886.

terwijl als openingsjaar van de fabriek te Roxbury 1832 wordt opgegeven. »Le fièvre du caoutchouc«, zich uitend in de oprichting van een groot aantal fabrieken, kwam eerst tusschen 1834 en 1836. De tegenslag — het hardworden der voorwerpen in de koude en het kleverig worden in de zon — deed vele fabrieken al spoedig weer sluiten.



Daar dit niet het geval is geweest met die van Van Geuns, mag men wel aannemen, dat het de toevoeging van zwavel is geweest, die hem een bruikbaar product heeft doen verkrijgen.

In een circulaire der firma Van Geuns & Co. <sup>9)</sup>

<sup>9)</sup> Van Geuns' compagnon is geweest de Heer H. de Clercq Gzn. De eerste steen van het gebouw, waarin thans nog de kantoren en magazijnen van de firma Merens zijn gevestigd, is gelegd 13 Februari 1839 door M. van Geuns Jzn. (zoon van Jan van Geuns). Daarheen werd toen de fabriek uit de Doelstraat overgebracht. In 1876 werden de zaken overgedaan aan den Heer Allard Merens, die zich 3 jaren later associeerde met zijn broeder en onder de firma Gebr. Merens de exploitatie voortzette. In 1899 werd de tegenwoordige fabriek gebouwd.

dateerend uit 1842 en in het bezit der firma *Merens*, wordt vermeld, dat reeds sedert 1837 brandspuitslangen van »veerkrachtige gom« door haar werden vervaardigd, die »zoowel bij felle koude als bij zomerhitte« waterdicht bleven en »in beide omstandigheden in buigzaamheid voor de lederen niet onderdoen.« Het buigzaam blijven »bij felle koude« wijst op het ge vulcaniseerd zijn van het gebruikte caoutchouc, terwijl, zooals bekend, het eerste octrooi op het vulcaniseeren van caoutchouc eerst 21 Nov. 1843 aan *Hancock* werd verleend.

Volgen wij weder *Chapel* bij zijn beschrijven van de ontdekking van het vulcanisatieproces, dan blijkt,<sup>10)</sup> dat *N. Hayward* 24 Febr. 1839 een octrooi verkreeg op het bestrooien van caoutchouc met zwavel tegen het kleven,<sup>11)</sup> welk octrooi door *Goodyear* werd aangekocht.

De met zwavel bij gewone temperatuur behandelde caoutchoucvorwerpen bleven echter gevoelig voor koude en warmte. Begin Januari 1840 ontdekte *Goodyear* echter toevallig, dat door verwarming van een mengsel van caoutchouc en zwavel een verbeterd caoutchouc werd verkregen. Later dompelde hij het caoutchouc in gesmolten zwavel, verhit op 150°.

*Hancock* (te *Stoke-Newington*), die in 1841 monsters van door *Goodyear* »gemetalliseerd« caoutchouc in handen had gekregen, spoorde daarin zwavel op en kwam na verschillende proeven tot het besluit, dat door dompeling van caoutchouc in gesmolten zwavel de gewenschte uitkomst werd verkregen. Octrooi werd hem, zooals boven reeds vermeld, op 21 Nov. 1843 verleend. *Newton*, *Goodyear*'s vertegenwoordiger in Europa, vroeg daarop op diens proces octrooi aan; hij verkreeg dit in Frankrijk en Engeland op resp. 8 Jan. 1844 en 30 Jan. 1844.

<sup>10)</sup> p. 44.

<sup>11)</sup> Het bestrooien en inwrijven met zwavelpoeder was reeds aangebevolen door *F. Lüdersdorff*, »*Journ. f. techn. u. ökon. Chem.*« 15, 369 (1832) voor caoutchouc, dat met oliën enz. in aanraking is gekomen.

Lang vóór Goodyear en Hancock is dus door Van Geuns, in 1833 reeds, zwavel toegepast bij de bereiding van caoutchouvoorwerpen. Mag men de circulaire van 1842 gelooven, dan fabriceerde hij reeds sedert 1837 behoorlijk gevulcaniseerde caoutchouc, in elk geval geschiedde dit reeds in 1842, dus een jaar vóór Hancock zijn octrooi verkreeg. Tusschen 1833 en 1837 vermoedelijk zal Van Geuns gevonden hebben, dat het caoutchouc bereid volgens de bovenvermelde voorschriften, een verhitting moest ondergaan, alvorens de eigenschappen te verkrijgen, in de circulaire van 1842 genoemd.

Op die verhitting wijst ook het volgende voorschrift in Van Geuns' fabrieksboek:

Gemalen fijne Plaatgom met zwavel 4 Nov. 1836.

4½ N. $\bar{u}$ Gesneden flesjes Gom à f 3—10. . . . .	f 13—95
10 N. $\bar{u}$ Gezwavelde olie à f —92 . . . . .	» 9—20
5 dagen voor het malen. . . . .	» 5—00
voor het koken der Gom . . . . .	» —30
	f 28—45

Hoe is Van Geuns in 1833 er toe gekomen zwavel toe te voegen aan het door hem verwerkte caoutchouc? Het antwoord op die vraag is gemakkelijk te geven, indien men aanneemt, dat hij als apotheker het *Pharmac. Centralblatt* las of, als chemisch industriël het *Journ. für techn. und ökonom. Chemie*. In beide tijdschriften toch verscheen in 1832<sup>12)</sup> een uittreksel uit een boekje van F. Lüdersdorff, getiteld: *Das Auflösen und Wiederherstellen des Federharzes, genannt: Gummi elastikum; zur Darstellung luft- und wasserdichter Gegenstände u. s. w.* (Berlin, J. W. Boike, 1832). In het uittreksel in laatstgenoemd tijdschrift treft men de volgende mededeeling aan (p. 354): »So, wenn man 100 rect. Terpentínöl mit 3 Schwefel unter stetem Umrühren bis zu 90° R. bis zu

<sup>12)</sup> Resp. in Nos. 43 en 44 en in deel 15, p. 349.

vollständiger Aufl. des Schwefels erhitzt, dann noch etwa 5 Minuten kochen lässt, endlich nach 12-stündiger Ruhe der erkalteten Flüssigkeit sie von den niedergefallenen Schwefelkrystallen trennt, so hat man hieran eine Fl., welche, zur Aufnahme des Caoutchouks angewandt, dasselbe nach dem Verdampfen der Flüssigen völlig mit seinen frühern Eigenschaften zurücklässt.«

Lüdersdorff's behandeling van de terpentijnolie met zwavel beoogde, naar hij mededeelt, een bruikbaar maken<sup>13)</sup> van dit oplosmiddel, hetwelk hij toepaste bij de ver-  
vaardiging van waterdichte stoffen met behulp van caoutchouc. Hij merkt nog op, dat, indien zwavel niet is toegevoegd, het caoutchouc, na het verdampen van de terpentijnolie, een ontleding in het licht ondergaat, eerst kleverig en daarna hard en bros wordt.<sup>14)</sup>

Lüdersdorff deelt nog mede, dat men op 1 d. caoutchouc 2 d. terpentijnolie noodig heeft om een kneedbare massa te krijgen en dat deze zalfachtig en smeerbaar wordt, indien 3 d. terpentijnolie worden gebruikt. Deze zelfde verhoudingen tusschen caoutchouc en terpentijnolie vindt men in de twee voorschriften van Van Geuns terug. De hoeveelheid zwavel, door Van Geuns gebruikt, is in het tweede voorschrift ongeveer dezelfde als bij Lüdersdorff — indien men afziet van de bij dezen uitgekristalliseerde zwavel —, n.l. 9 drachmen op 36 med. oncen (= 288 drachmen), d. i. 1 op 32. Bij het eerste voorschrift van Van Geuns, dat wel het voornaamste is (het betreft n.l. de gomoplossing

<sup>13)</sup> »Journ. f. techn. u. ökon. Chem.« 15, 359.

<sup>14)</sup> l. c. 15, 353. W. Esch, »Gummi-Zeitung« 20, 395 (1906), die Lüdersdorff's mededeelingen kritiseert. zegt: »diejenige Art von Klebrigkeit, die er dem Kautschuk nahm, war lediglich die Klebrigkeit infolge weitgehenden Zerfalls des Moleküls und vorgeschrittener Verharzung. Seine Produkte sind natürlich unvulkanisiert geblieben und haben selbstverständlich auch noch diejenige Klebrigkeit, die unzersetztem unvulkanisiertem Kautschuk eigen ist, lassen sich auch noch durch gelinden Druck homogen verschweissen«.

voor platen) is de hoeveelheid zwavel echter veel grooter n.l. 1 op 10 (ten opzichte van het caoutchouc 1 op 5). Ook in ander opzicht wijkt hij van Lüdersdorff's werkwijze af. Hij »smelt« de zwavel in de terpentijnolie, verhit dus blijkbaar slechts zooveel, dat de zwavel oplost; van koken (het kookpunt is  $158^{\circ}$ — $160^{\circ}$ ) spreekt hij niet. Het is hem dus blijkbaar alleen te doen geweest om een oplossing van zwavel in terpentijnolie te bereiden, niet om deze te zuiveren (zoals Lüdersdorff wenscht).

Hij moge dus waarschijnlijk het denkbeeld aan Lüdersdorff ontleend hebben, in zijn toepassing er van wijkt hij van hem af.

Lüdersdorff heeft niet een ge vulcaniseerd product bereid, Van Geuns zal dit wellicht oorspronkelijk ook niet hebben verkregen. Een verhitting van het mengsel van caoutchouc en zwavel, bij de bewerking er van in de fabriek, heeft hem echter blijkbaar tot een ge vulcaniseerde stof gevoerd.

Het nawerken van eenige voorschriften van Van Geuns en het bewerken en analyseeren van de verkregen producten zal dienaangaande meer licht kunnen verspreiden.

## II. (*Chem. Weekbl.* 4 Sept. 1915).

In mijn eerste mededeeling (van Sept. 1914, hierboven afgedrukt), is aangetoond, dat Jan van Geuns reeds in 1828 bezig was met het fabricceeren van voorwerpen van caoutchouc en dat hij al in 1833 (vermoedelijk in navolging van Lüdersdorff) bij zijn fabricatie gebruik maakte van een oplossing van zwavel in terpentijnolie, doch daarbij — voor de vervaardiging van caoutchouc-platen tenminste — veel meer zwavel gebruikte dan Lüdersdorff, n.l. 1 gew. d. zwavel op 5 gew. d. caoutchouc. De vraag echter, of met de gebruikte zwavel een vulcanisatie was verkregen, kon toen niet met zekerheid worden beantwoord, hoewel het feit, dat Van Geuns sedert 1837 brandspuitslangen



met behulp van caoutchouc vervaardigde, die ook »bij felle koude« buigzaam bleven, een aanwijzing gaf, dat de gebruikte caoutchouc ge vulcaniseerd zou zijn geweest, verscheidene jaren dus vóór de vulcanisatie-octrooien aan Hancock (1843) en Goodyear (1844) werden verleend.

Naar aanleiding van deze mededeeling zond Dr. A. J. Ultée te Djember (Java) mij een uitknipsel uit het *Soerabaiasch Handelsblad* van 18 Juli 1913, n.l. een ingezonden stuk van den heer M. van Geuns. Jzn., oud-werktuigk. ing., zoon van Jan van Geuns. Het is geschreven ter verbetering van een artikel van Mr. J. F. Dijkstra in hetzelfde blad (11 Juli) over de inzending van het Departement van Koloniën op de Tentoonstelling te Gent. In bedoeld artikel is blijkbaar ter sprake gebracht de inzending van de firma Gebr. Merens te Haarlem, waarbij zich het oude fabrieksboek van Jan van Geuns (al eerder genoemd) bevond.

Bovendien ontving ik van den heer M. van Geuns Jzn., als antwoord op een schrijven van mij, een uitvoerigen brief, gedateerd 26 September 1914, uit Dampit (Java), onderneming Soember-Telogo.

In genoemd ingezonden stuk en in den brief deelt de heer Van Geuns (geb. 1831) o. a. het volgende mede:

Omstreeks 1828 reeds behaalde Jan van Geuns een gouden medaille van de »Maatschappij tot nut van 't algemeen« voor tentoongestelde chirurgische instrumenten van caoutchouc, vervaardigd onder medewerking van zijn zwager den chir. Dr. Van der Wissel († 1835). In de door Van Geuns gestichte fabriek,<sup>15)</sup> vervaardigde hij o.a. vloeibare gom, chirurgische instrumenten, met vloeibare gom gedoubleerde stoffen voor regenjassen en «mantels, brandspuitslangen, overschoenen, enz. Omstreeks 1837 deed de toeneming van het debiet hem besluiten zijn apotheek te verkoopen en een nieuwe fabriek te stichten, waarvoor

<sup>15)</sup> Zie noot 3.



JAN VAN GEUNS (1799—1865) op 61- of 62-jarigen leeftijd.

zijn zoon den eersten steen legde.<sup>16)</sup> In 1848 trok hij zich uit de zaak terug, welke nog tot 1876 werd gedreven door zijn oud-compagnon H. de Clercq Gzn.<sup>17)</sup>

Over de fabricatie deelt de heer M. van Geuns nog o.a. mede, dat de brandspuitslangen werden vervaardigd van zeildoek in dubbele laag, waartusschen »vloeibaar gom« werd geperst en dat hetzelfde geschiedde bij het doubleeren van de stoffen voor regenjassen en »mantels. Hij meent, dat de »vloeibare gom, als zijnde afgesloten van de buitenlucht« niet verhardde en daardoor de slangen »ook bij lage temperatuur lenig en buigzaam bleven«.<sup>18)</sup> Omstreeks 1845 zag hij zijn vader het Amerikaansche vulcaniseer-procédé toepassen. Stukken caoutchouc (35 × 18 × 6 c.M.) werden — ingesloten in bladijzeren vormen — gedompeld gehouden in een bad van gesmolten zwavel gedurende twee etmalen. De op deze wijze ge vulcaniseerde kussens werden gebruikt voor »des konings spoorwagen van de Hollandsche Spoorweg-Maatschappij«.

De heer Van Geuns meent, dat zijn vader wel »de eer toekomt van de uitvinding om de gomelastiek langs chemischen weg constant vloeibaar te maken« en dat hij daardoor »het verharden van die gom bij lage temperatuur kon voorkomen«, maar dat zijn vader niet het vulcaniseeren heeft uitgevonden.

In mijn eerste mededeeling werd er reeds op gewezen, hoe »het vloeibaar maken van de gom« waarschijnlijk aan Lüdersdorff is ontleend; daarentegen zal in het volgende worden aangetoond, dat Jan van Geuns, hoewel onbewust, caoutchouc heeft ge vulcaniseerd en wel verscheidene jaren vóór Goodyear waarnam (1840), dat door verwarming van een mengsel van caoutchouc en zwavel een verbeterd caoutchouc werd verkregen.

<sup>16)</sup> Zie noot 9. Deze steen is nog aanwezig in den muur van een der gebouwen van de fabriek der firma Gebr. Merens.

<sup>17)</sup> Zie noot 9.

<sup>18)</sup> Een meening, die door de firma Gebr. Merens niet wordt gedeeld.

Het bewijs voor deze bewering is langs experimenteelen weg verkregen. Daarbij werd door mij gebruik gemaakt van gegevens, te vinden in het reeds genoemde fabrieksboek van Van Geuns. Eigenlijke voorschriften bevat dit boek niet; slechts kostenberekeningen treft men er in aan. Toch leveren deze het noodige materiaal op. De kostenopgaven voor gomoplossingen voor platen en luchtkussens (1833), in dit stuk al vermeld, leeren bijv. de verhouding tusschen de daarbij gebruikte hoeveelheden caoutchouc en zwavel, n.l. resp. 100 : 20 en 100 : 9.3; en bovendien die tusschen de hoeveelheden terpentijnolie en zwavel bij de bereiding van de »gezwavelde olie«, n.l. 100 : 10. In de derde kostenopgaaft (1836) wordt gesproken van het »koken der Gom«, waaruit blijkt dat de massa verhit werd.

Een opgaaft, uit hetzelfde jaar dateerend, luidt als volgt <sup>19)</sup>

Nieuwe Gom Oplossing voor Luchtkussens  
met gezwavelde Therpentijnolie.

16 Juni 1836.

3 N. n̄	Gesneden Flesjes Gom	à f 3—10	f 9—30
	1 uur koken	aan vuur	—30
9 —	Gezwavelde olie		9—84
	daarna gemalen in 1½ dag		1—50
	Vervolgens bijgevoegd		
6 N. n̄	Gezwavelde olie		6—57
	2½ dag voor het Zeeven		2—50
			f 30—01

ingedroogd 12 oncen.

Hieruit volgt dus, dat in dit geval een uur »gekookt« werd.

Ook bij de vervaardiging van »gegomd katoen« moet verhitten een groote rol hebben gespeeld. Dit mag toch worden afgeleid uit de hoeveelheid van de brandstof, vermeld in onderstaande berekening :

<sup>19)</sup> Fotografieën van alle deze opgaven zijn in het bezit van schrijver dezes.

88 ellen Gegomd Katoen.

16 Juni '36.

werkloon voor het Spoelen ophangen opleggen

Stoken <sup>20)</sup> Schuuren enz. 149 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> uur	f 14—90
21 85/100 Ned. $\bar{u}$ Gom Oplossing à 75 Ct. N $\bar{u}$	16—65
667 Stuks lange Turf à 90 Ct. 't honderd	6—05
88 ellen 2 el breed Katoen à 42 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ct.	37—40
	<hr/>
	f 75—

Bij het experimenteel nawerken van deze gegevens lag het voor de hand, over het al of niet ge vulcaniseerd zijn van het verkregen product te doen beslissen door de bepaling van het gehalte aan gebonden zwavel.

A. Slingervoet Ramondt zegt in zijn brochure »Zur Geschichte der Kautschukforschung<sup>21)</sup>: »Die Menge Schwefel, welche bei normaler Vulkanisation aufgenommen wird, wird sehr verschieden angegeben. Feichtinger spricht von nicht mehr wie 1—2 Proz.; Unger von mindestens 1, höchstens 2 Proz.; Terry konnte durch Auskochen mit Kali den Schwefelgehalt bis auf 0.6 Proz. herabmindern, ohne die Eigenschaften des Produktes zu verschlechtern; Henriques behauptet, er habe gute Kautschukmuster mit mehr als 4 und weniger als 1.5 Proz. Schwefel in Händen gehabt, während Weber sagt, dass Produkte mit weniger als 1.5 Proz. Schwefel nie richtig vulkanisiert gewesen sein könnten«.

Aan deze opgaven mogen nog de volgende van H. E. Potts uit zijn »Chemistry of the Rubber Industry«<sup>22)</sup> worden toegevoegd. Hij zegt: »Soft rubber may be considered to be cured with a coefficient as low as 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> per cent «

Met de hier genoemde zwavelgehalten zijn begrijpelijkerwijs bedoeld die aan gebonden zwavel. Wil men deze bepalen, dan dient men eerst de vrije zwavel te verwijderen.

<sup>20)</sup> Cursieveering van mij.

<sup>21)</sup> Dresden, 1907, 39.

<sup>22)</sup> London, 1912, 99.

Dit geschiedt gewoonlijk door langdurige extractie met aceton.

Potts<sup>23)</sup> raadt voor praktische doeleinden aan, gedurende 10 uren te extraheeren. Daar hij echter vermeldt, dat ook in de volgende 10 uren nog merkbare hoeveelheden zwavel worden opgelost, liet ik de extractie veel langer dan 20 uren duren. De hoeveelheid zwavel in het extractie-residu bepaalde ik met de door Potts aanbevolen methode (oxydeeren met salpeterzuur, uitdampen, verhitten met natriumcarbonaat en kaliumnitraat, enz. enz.)<sup>24)</sup>

Een proef, verricht zonder »koken« der massa, gaf de volgende uitkomst: 10 gr. zwavelpoeder werden met 100 gr. gerectificeerde terpentijnolie verhit, totdat de zwavel was opgelost; 50 gr. fijngesneden paracaoutchouc werden nu toegevoegd, terwijl onder de hand nog een weinig verwarmd werd. Na afkoeling bleek een massa verkregen te zijn, waarin veel zwavel fijnverdeeld zichtbaar was. Ongeveer 3 gr. werden fijngesneden en gedurende meer dan 100 uren in een Soxhlet-toestel met aceton geëxtraheerd. De hoeveelheid gebonden zwavel bleek slechts 0.2 pCt. te zijn. Van behoorlijke vulcanisatie was dus geen sprake.

Dit bleek echter wel het geval te zijn, toen gebruik werd gemaakt van het »1 uur koken« in het voorschrift voor »Luchtkussens« vermeld, waarbij als koken werd beschouwd het verhitten van de massa op de kooktemperatuur (158°—160°) van terpentijnolie. Men ziet dan ook bij die temperatuur dampbellen ontwijken.

Bij deze proef werd de verhouding tusschen caoutchouc en terpentijnolie genomen, zooals in bedoeld voorschrift wordt opgegeven; in de terpentijnolie werd een hoeveelheid zwavel opgelost als genoemd in het voorschrift van de gomoplossing voor luchtkussens in mijn eerste mededeeling.

13 gr. paracaoutchouc werden dus gedurende 1 uur verwarmd met 39 gr. gerectificeerde terpentijnolie (waarin

<sup>23)</sup> l.c., p. 123.

<sup>24)</sup> l.c., p.p. 138, 139; zie ook p.p. 124—129.

1.2 gr. zwavel waren opgelost). De verhitting geschiedde in een oliebad, waarvan de temperatuur tusschen  $150^{\circ}$  en  $160^{\circ}$  schommelde. Na extractie van een klein gedeelte van het verkregen product door middel van aceton gedurende ruim 100 uren bleek 4.2 pCt. gebonden zwavel aanwezig te zijn.<sup>25)</sup> Er had dus behoorlijke vulcanisatie plaats gevonden.

Ook bij verhitting op lagere temperatuur kon dezelfde vulcanisatiegraad worden bereikt, mits langer werd verwarmd.

20 gr. paracaoutchouc werden n.l. gedurende 2 uren op  $130^{\circ}$ — $140^{\circ}$  verwarmd (in een oliebad) met 50 gr. gerectificeerde terpentijnolie, waarin 5 gr. zwavel waren opgelost (de verhouding tusschen zwavel en terpentijnolie werd hier genomen, zooals in het voorschrift van gomoplossing voor platen is aangegeven). Na extractie van ongeveer 2 gr. van het product met aceton gedurende ruim 88 uren, werd 4.0 pCt. gebonden zwavel gevonden.

Het bovenstaande is m. i. voldoende om de prioriteit van Jan van Geuns in zake de vulcanisatie van caoutchouc vast te stellen.

LEIDEN, 1914 en 1915.

---

<sup>25)</sup> De analyse, in duplo verricht, gaf als uitkomst 4.19 en 4.13 pCt.