

FEUILLETON.

JAN VAN GEUNS EN DE ONTDEKKING VAN HET VULCANISEEREN VAN CAOUTCHOUC

DOOR

W. P. JORISSEN.

III.¹⁾

1. Een achttal jaren geleden schreven Prof. Hoogewerff en de Heer Slingervoet Ramondt in een mededeeling over »The Rubber Industry in the Netherlands«²⁾: »About 1830 a Mr. Van Geuns, a chemist, started making rubber articles and for that purpose settled in a barn in the Doelstraat. The use of india rubber was limited to rendering tissues waterproof. However, from a prospectus, issued in 1842, dealing with fire-engines, it appears that Van Geuns already knew the process of vulcanizing, for he announced hoses which resisted high pressure and retained, both in summer heat and in severe cold, this property as well as their flexibility. The fact that in a diary of Mr. Van Geuns for the year 1828, which is jealously preserved by the present owners, sulphur is mentioned with other ingredients, as being the chief compounding material of many of the mixtures used by Van Geuns for rubber articles, points to his being already acquainted with an operation, very analogous with Goodyear's vulcanizing process«.

In het Tijdschrift der Maatschappij van Nijverheid van 1914³⁾ werd in een mededeeling over de Fabriek van

¹⁾ Voor I en II, oorspronkelijk gepubliceerd in het Chem. Weekblad 11 (1914) en 12 (1915), zie Tijdschr. voor Tandheelk. 26, 498-512. De hier overgedrukte publicaties III en IV zijn ontleend aan het Chem. Weekblad 16 (1919).

²⁾ Catalogus van de »International Rubber and Allied Trades Exhibition 1911, Netherland Section«.

³⁾ Mei-afl.

caoutchouc, asbest- en eboniet-artikelen van Gebr. Merens te Haarlem opgemerkt, dat het vulcanisatieproces, in 1839 door Goodyear ontdekt, »reeds in 1828 onafhankelijk gevonden en toegepast« was »te Haarlem in de oude geotroyeerde fabriek van veerkrachtige gom, zooals de voorgangers der firma Merens het bedrijf noemden« en dat dit »uit oude bescheiden en papieren« zou blijken.

Deze opmerking (die van de H.H. Hoogewerff en Slingervoet Ramondt werd mij eerst later bekend) was voor mij aanleiding mij te wenden tot de firma Merens, welke mij inzage gaf van het fabrieksboek, afkomstig van genoemden Van Geuns, apotheker te Haarlem. Tevens trachtte ik eenige gegevens te vinden in het Gemeente-Archief aldaar.

Terwijl laatstgenoemd onderzoek eenige bijzonderheden over Jan van Geuns (geb. 10 Aug. 1799, overl. 23 Oct. 1865) en zijn ouders opleverde ¹⁾, trof ik in het fabrieksboek een aantal kostenberekeningen aan, waarvan ik eenige in het Chem. Weekblad ²⁾ overnam. Deze opgaven en een paar door mij verrichte proeven achtte ik »voldoende om de prioriteit van Jan van Geuns in zake de vulcanisatie van caoutchouc vast te stellen« ³⁾.

2. In stelling VII bij zijn dissertatie »Bijdrage tot de kennis van het vulcanisatieproces« (Delft, 29 Sept. 1916) zegt de Heer A. van Rossem echter, dat ik ten onrechte meen »te hebben aangetoond, dat Jan van Geuns, fabrikant van rubberartikelen te Haarlem, het vulcanisatieproces gekend en toegepast heeft vóór de ontdekking van dit proces door Goodyear in 1839«.

Dr. van Rossem zond mij, op mijn verzoek, een opgaaf van de argumenten, waarop hij zijn stelling heeft gegrondvest.

¹⁾ Chem. Weekbl 11, 852 (1914).

²⁾ 11, 853, 856; 12, 802 (1915).

³⁾ Ibid. 12, 804.

In de eerste plaats wijst hij er op, dat Van Geuns z.i. — evenals Dr. F. Lüdersdorff ¹⁾ aan wien Van Geuns, naar een door mij uitgesproken vermoeden ²⁾, het gebruik van een oplossing van zwavel in terpentijnolie ontleende — met geen andere bedoeling gezwavelde terpentijnolie heeft gebruikt, dan om na de verdamping van het oplosmiddel de kleverigheid van de caoutchouc te voorkomen en de schadelijke werking van de licht te verminderen, al dient te worden erkend — zoo voegt hij er aan toe —, dat de door Van Geuns toegevoegde hoeveelheden zwavel grooter zijn dan bij Lüdersdorff ³⁾.

In de tweede plaats is hij van oordeel, dat de uitdrukking »koken«, voorkomende in eenige der fabricatie-berekeningen van Van Geuns, niet betrekking heeft op het verhitten der zwavelhoudende oplossing van caoutchouc in terpentijnolie. Hij acht de bedoeling van dit »koken« het weeten van »flesjes gom« en wijst in verband hiermede op de volgende mededeeling van Lüdersdorff ⁴⁾: »Will man Caoutchouc in Flaschen, oder die Abgänge von den Gummisshuhen zur Aufl. benutzen, so schneide man diese, nachdem man sie in kochendem Wasser erweicht hat, mit einer Scheere klein«. Van Rossem voegt daaraan toe, dat ook thans, bij gebrek aan een plasticermachine, het »koken« van de rubber nog wel wordt toegepast, ten einde deze gemakkelijk oplosbaar te maken.

Ten derde voert hij als argument aan, dat bij het koken

¹⁾ In de Allgem. Deutsche Biographie komt een levensbeschrijving van Lüdersdorff niet voor.

²⁾ Chem. Weekbl. 11, 856 (1914)

³⁾ In zijn onkostenberekening voor gomoplossing ter vervaardiging van platen gebruikt Van Geuns 1 gew. d. zwavel op 10 gew. d. terpentijnolie, d. i. 1 gew. d. zwavel op 5 gew. d. caoutchouc. Lüdersdorff lost 3 gew. d. zwavel op in 100 gew. d. terpentijnolie en giet de afgekoelde oplossing van de uitgekristalliseerde zwavel af. Zie Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 15, 354 (1832).

⁴⁾ Pharm. Central-Blatt 1832, 691; Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 15, 560 (1832).

(verhitten op 158° — 160°) van de dikvloebare oplossing van zwavel en caoutchouc in terpentijnolie wel een ge vulcaniseerde klomp rubber wordt verkregen, maar deze — zooals hem bleek — een sponsachtig uiterlijk heeft, vol gaten, ten gevolge van het ontwijken van terpentijndampen. Met dit product is dus — zoo besluit hij — »niets meer aan te vangen«.

3. In de algemeene vergadering van 20 November 1918 van het Genootschap tot bevordering van natuur-, genees- en heilkunde te Amsterdam heeft Prof. Dr. G. van Iterson Jr. een voordracht gehouden, getiteld »Oud en nieuw over het vulcaniseeren van rubber«¹⁾. Hij zegt daarin, dat hij mijn opvatting »vooral merkwaardig« vindt, »omdat de zoon van den Heer Jan van Geuns, de Heer M. van Geuns Jzn., in twijfel trekt, of zijn vader de uitvinder van het vulcanisatieproces mag genoemd worden«²⁾.

Prof. van Iterson voert dan de eerste twee argumenten van Dr. van Rossem aan en merkt ten derde op, »dat een ge vulcaniseerde rubber, die door koken in een terpentijn-zwavel-oplossing wordt verkregen, onbruikbaar zou zijn voor het maken van luchtkussens en dergelijke«, want: »na vulcaniseeren is zulk een massa niet uit te strijken«; 4^o. — zegt hij — »vermeen ik, dat het soepelblijven der brandspuitslangen — waar kleverigheid van tusschen weefsels aanwezige rubber geen bezwaar is — langs andere wegen als door vulcaniseeren kan zijn verkregen. Lüdersdorff spreekt bijvoorbeeld over toevoegingen van was«.

4. Ongeveer terzelfdertijd heeft ook Jhr. F. C. van Heurn, scheid. ing., te Medan, zich bij Dr. van Rossem aangesloten³⁾.

Hij acht het een »feit dat (Van Geuns) procédés ge-

1) Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1919, I, No. 14.

2) Zie Jorissen, Chem. Weekbl. 12, 801 (1915).

3) Arch. v. d. Rubbercultuur in Ned. Indië 2, No. 10 (Nov. 1918) Meded. v. h. Alg. Proefstat. der A. V. R. O. S., rubberserie No. 15.

bruikte, die eenige (zij het dan ook uiterst weinige) gelijkenis vertoonden met de vulcanisatie«.

Hij is echter van meening dat Van Rossem »volkomen in het gelijk wordt gesteld« door een nota, »waarin Van Geuns zelve mededeelt, Hancock als de uitvinder der vulcanisatie te beschouwen, zoodat men — zoo merkt hij op — mag aannemen, dat Van Geuns zelf in zijn vorigen arbeid geen enkele gelijkenis met het vulcanisatieproces heeft gezien«. Hiermede acht hij dan tevens de meening bevestigd van Van Geuns' zoon door mij in het Chem. Weekbl. ¹⁾ weergegeven.

De »nota«, door Van Heurn gepubliceerd, neem ik hier over (door mij van een noot voorzien).

»Notulen van de Vergadering van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs op Dinsdag, 14 Maart 1848.

»Wordt voorgelezen een nota van den Heer Van Geuns te Haarlem over de ge vulcaniseerde of gemetalloiseerde veerkrachtige gom.

»Hoe nuttig en belangrijk de toepassingen ook waren, welke in overzicht de laatste jaren aan de gom-elastiek, als tak van nijverheid, zijn gegeven, bleven er echter altijd twee zwarigheden over, waardoor dezelve in sommige opzichten werden beperkt. De eerste was de invloed welke de temperatuurs-veranderingen op de gom bleef uitoefenen. Daardoor werd dikwijls de buitengewone veerkracht dezer stof verminderd, in sommige gevallen vernietigd. De tweede bestond in de inwerking of met andere woorden, in de verwantschap van vele andere voorwerpen tot deze gom, zooals vette en aetherische oliën, harsen, enz., waardoor de gom-elastiek scheikundig werd ontleed of ontbonden.

»In de laatste 5 jaren echter heeft men zoowel in Amerika

¹⁾ 12, 801 (1915).

als in Engeland deze zwarigheden, op eene hoogst belangrijke wijze, overwonnen. Men is er volkomen in geslaagd de scheikundige eigenschappen der gom, door verbinding met zwavel bij hooge temperatuur, geheel te veranderen, en naar willekeur te bepalen.

»Door deze scheikundige bewerking, waarvan de eerste uitvinder was Thomas Hancock ¹⁾ in Groswell, ondergaat de veerkrachtige gom merkwaardige veranderingen. Dezelve wordt, in een bad van gesmolten zwavel, aan verschillende warmte-graden blootgesteld. Eerst wordt dezelve

¹⁾ Thomas Hancock werd 8 Mei 1786 te Wiltshire geboren, hij overleed 26 Maart 1865. Zijn eerste octrooi nopens een toepassing van caoutchouc dateert van 29 April 1820 en heeft betrekking op caoutchoucoveren. Een bekende uitvinding is ook zijn »masticator«. Door het onderzoeken van door Goodyear vervaardigde voorwerpen van »cured« caoutchouc kwam hij tot de vulcanisatiemethode, die hij op 21 November 1843 octrooierde. Vergelijk verder: Chem. Weekbl. 11, 855 (1914); Th. Hancock, Personal Narrative of the Origin and Progress of the Caoutchouc or India-rubber Manufacture in England, 1857; Diction. of Nation. Biogr. XXIV, 276 (1890).

Charles Goodyear, geb. 29 Dec. 1800 te New Haven (Conn), overl. 1 Juli 1860, hield zich sedert 1835 met onderzoekingen op het gebied van caoutchouc bezig, vooral wat betreft het verwijderen van de kleverigheid. Van Nathaniel Hayward (1808—1865), die 24 Juli 1839 een octrooi had genomen op het verbeteren van caoutchouc door bestrooiing met zwavelpoeder, kocht hij dit octrooi. In Januari 1840 vond hij bij toeval, dat een mengsel van caoutchouc en zwavel bij verhitting de gewenschte eigenschappen verkreeg. Later paste hij ook dompeling in gesmolten zwavel toe. In 1842 nam Moulton op zich te trachten het procédé in Engeland en Frankrijk te verkoopen. Zooals boven reeds is vermeld, bracht het onderzoek van eenige der door Moulton medegebrachte voorwerpen Hancock tot zijn vulcanisatiemethode. Zie verder: E. Chapel. Le caoutchouc et la gutta percha; Paris. 1892, 44, 71, waar ook portretten van Goodyear en Hancock zijn gereproduceerd. Ook Encycl. Brit. XII, 240 (1910) en de daar genoemde bronnen o.a. B. K. Pierce, Trials of an Inventor: Life and Discoveries of Charles Goodyear, New York, 1866.

Zie over beiden ook de bovengenoemde voordracht van Prof. Van Iterson.

van zwavel doordrongen, bij hoogere graad vulcaniseert of verzwavelt dezelve geheel, en schijnt als het ware gecarboniseerd te worden. Bij nog hooger graad, wordt dezelve hard en hoornachtig, terwijl zij eindelijk bij eene meerdere hitte verbrandt.

»De hoogste warmtegraad, waarop de gom ge vulcaniseerd wordt, bepaalt zich tot 190° R. De aldus veranderde gom behoudt onveranderlijk in alle omstandigheden, in aanraking met alle bekende lichamen, volkomen hare veerkracht, tot op die warmtegraad waarop dezelve deze verandering heeft ondergaan. Later heeft men gezien, dat men niet alleen gewone zwavel in deze behoeft te gebruiken, maar zich ook met vrucht bedienen kan van zwavelmetalen, inzonderheid van het operement en het zwavelantimonie, en van daar dat men de naam van vulcaniseering in die van metalloiseering veranderd heeft.

»Nu wordt de gom niet meer kleverig door de warmte, stijf door de koude, of opgelost in verschillende vochten, integendeel men kan tegenwoordig de zwavelaether bewaren in flesschen van ge vulcaniseerde gom, terwijl dezelve vroeger in deze hoogst fijne vloeistof werd opgelost.

»Men kan alsnu de gom, door vermenging met gutta-percha of jintawan (twee in de laatste jaren uit Singapore aangevoerde stoffen, van eenige overeenkomst met de gom elastiek), geheel willekeurig die graden van hardheid, taaiheid of veerkracht geven, welke men voor verschillende toepassingen noodig oordeelt.

»Zoowel bij de vulcanisatie als de metalloiseering schijnen de uitkomsten hetzelfde te zijn. Men geeft alleen aan het laatste den voorkeur, om de meer gemakkelijke wijze van bewerking, aangezien aan het gebruik van zwavelbaden vele zwarigheden en gevaren van brand als anderzins verbonden zijn.«

Daarna geeft Van Geuns een lijst van toepassingen, die van ge vulcaniseerd caoutchouc kunnen worden gemaakt. Zij is voor het betoog van Van Heurn niet van belang.

5. Naar aanleiding van bovenvermelde mededeelingen der Heeren Van Rossem, Van Iterson en Van Heurn moge ik het volgende opmerken.

a. Een circulaire der firma Van Geuns en Co., dateerend uit 1842 ¹⁾, vermeldt, dat reeds sedert 1837 door genoemde firma brandspuitslangen van »veerkrachtige gom« werden vervaardigd, die »zoowel bij felle koude als bij zomerhitte« waterdicht bleven en »in beide omstandigheden voor de lederen niet onderdoen.« Dit leek mij, en lijkt mij nog, te wijzen op de aanwezigheid van ge vulcaniseerde caoutchouc, vooral wanneer men weet, dat Van Geuns met caoutchouc-zwavel-mengsels werkte. Men komt, dunkt mij, eerder tot dit besluit, dan tot de onderstelling, dat Van Geuns stoffen als was ²⁾ zou hebben toegevoegd.

b. Uit de mededeeling van den Heer Van Heurn blijkt, dat Van Geuns, ook na Hancock's methode te hebben leeren kennen, aan een mogelijke vulcanisatie bij zijn oude fabrikaat niet heeft gedacht, of het niet de moeite waard heeft gevonden dit fabrikaat in 1848 nog te vermelden. Het dompelen van caoutchouc in gesmolten zwavel moet hem trouwens als iets geheel anders zijn voorgekomen.

Ik heb overigens in 1915 als mijne meening uitgesproken, dat Van Geuns *onbewust* caoutchouc heeft ge vulcaniseerd.

c. Uit hetgeen Lüdersdorff mededeelt over het gebruik van aether als oplosmiddel, zonder toevoeging van zwavel (»das Caoutchouc bleibt als eine Masse zurück, welche durchaus wieder Caoutchouc mit allen seinen frühern Eigenschaften ist«); over het gedrag van caoutchoucoplossingen met gewone niet-gerectificeerde oliën en van oplossingen met gerectificeerde oliën bereid, had ik

¹⁾ Chem. Weekbl. 11, 854.

²⁾ Lüdersdorff, Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 15, 364 (1832).

besloten, dat Lüdersdorff in de meening verkeerde, door zwaveltoevoeging zijn oplosmiddelen voor het gewenschte doel meer bruikbaar te maken ¹⁾. Met deze opvatting komt trouwens ook de volgende opmerking van E. Chapel ²⁾ overeen: »Un chimiste — zegt deze — le Dr. Lüdersdorf, fit paraître un ouvrage intitulé: *Une histoire de caoutchouc*, dans laquelle l'auteur rendait compte des difficultés qu'on avait éprouvées en Allemagne, dans la fabrication de divers articles. Le chimiste allemand, attribuant ces difficultés aux principes résineux contenus dans l'huile de térébenthine, pensa en corriger les effets par l'emploi du soufre. Lorsque les feuilles préparées au moyen de la dissolution évaporée commençaient à devenir gluantes, Lüdersdorf les saupoudrait avec de la fleur de soufre«.

(Lüdersdorff — de eerste, die zwavel bij de vervaardiging van caoutchouc-voorwerpen heeft gebruikt ³⁾ — paste, volgens zijn mededeeling van 1832, deze stof op twee wijzen toe:

1^o. Bestrooien met en inwrijven van zwavelpoeder ⁴⁾. Hierover zegt hij het volgende ⁵⁾ »*Substanzen vor denen Caoutchoukgegenstände verwahrt werden müssen*. Diess sind namentlich folgende: *Undestillirte ätherische Oele, venetianischer Terpentin, Firnisse*, deren Harze in *ätherischen Oelen* auflöslich sind, *trocknende fette Oele* (Leinöl, Mohnöl) und die *darausgebildeten Firnisse*, und endlich in *Wasser aufgelöste Seife*, besonders *Oelseife*. Hauptsächlich sind jene Substanzen den *frischen Ueberzügen* und *Gegenständen* nachtheilig. Sollte der Zufall eine

¹⁾ Chem. Weekbl. 11, 856 (1914).

²⁾ Le caoutchouc et la gutta percha; Paris, 1892 p. 44.

³⁾ Het gebruik van gerectificeerde terpentijnolie als oplosmiddel voor caoutchouc dateert van 1763 (Héssant en Macquer).

⁴⁾ Vergelijk het octrooi van Hayward van 24 Febr. 1839 (E. Chapel, l.c. p. 44).

⁵⁾ Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 16, 368 (1832).

längere Berührung damit veranlasst haben, so bestreue man die angegriffenen Stellen mit *feingepulvertem Schwefel* und reibe diesen darauf ein; die fortgehende Zersetzung wird dadurch gehemmt, und man hat kein weiteres Umsichgreifen derselben mehr zu fürchten«.

2°. Toevoegen van zwavel aan het oplosmiddel van het caoutchouc).

d. Dat het »koken«, in de onkostenberekeningen genoemd, betrekking kan hebben op het week maken van de »fleschjesgom« wil ik, na de opmerkingen van de Heeren Van Rossem en Van Iterson gaarne toegeven.

Maar dat verhitting een rol heeft gespeeld bij de vervaardiging van de brandspuitlangen uit zeildoek en »vloei-bare gom«¹⁾ mag worden afgeleid uit de onkostenberekening voor de vervaardiging van »gegomd katoen«²⁾. Bij de fabricatie toch van 88 ellen gegomd katoen (16 Juni 1836) werden niet minder dan 667 stuks lange turf gebruikt, bij die van 30 ellen 260 stuks turf (zie de hiernevens opgenomen reproducties van de onkostenberekeningen). Deze kunnen niet alleen voor het drogen van het »gespoelde« katoen hebben gediend (gesteld, dat het drogen niet bij gewone temperatuur geschiedde)³⁾. Men moet dus wel besluiten tot plaatsgevonden verwarming van het product — nadat het katoen met de gomoplossing was behandeld — met het doel de terpentijnolie te verwijderen.

e. Dat bij het »koken« van een oplossing van caoutchouc in zwavelhoudende terpentijnolie (verhitting bij 158°—160°) een sponsachtig product kan worden verkregen door het ontwijken van terpentijnoliedamp, zal ik niet ontkennen. Het is mij trouwens zelf gebleken. Werkt men echter bij lagere temperatuur (zooals bijv. bij mijn tweede proef geschiedde, nl. bij 130°—140°), dan behoeft men zoo'n

¹⁾ Chem. Weekbl. 12, 801.

²⁾ Ibid. 12, 802.

³⁾ droging bij gewone temperatuur (dus zonder kosten) lijkt waarschijnlijker.

product niet te krijgen en zal toch behoorlijke vulcanisatie plaats vinden (na een verwarming van 2 uren was 4 % »gebonden« zwavel aanwezig).¹⁾

Op overeenkomstige wijze werkend, werden ook niet-poreuze massa's verkregen met vulcanisatiecoëfficiënten 4.75, resp. 7.58.

f. Bovengenoemde proeven werden genomen in de meening, dat door Van Geuns reeds verhit werd vóór het grootste gedeelte van de terpentijnolie uit de caoutchoucoplossing was verdampt (en *natuurlijk na het uit strijken*).²⁾ De uitdrukking »koken« had daartoe aanleiding gegeven. Laat men die meening varen, dan kan men het groote brandstofverbruik bij de vervaardiging van gegomd katoen slechts behoorlijk verklaren door aan te nemen, dat Van Geuns, na eerst het grootste gedeelte der terpentijnolie bij gewone temperatuur of door zachte verwarming te hebben laten verdampen, ten slotte de laatste sporen verwijderde (het gegomde katoen »droogde«) door hoogere verhitting.

6. Een aantal proeven leerde mij, dat, op deze wijze te werk gaande, gemakkelijk een gelijkmatig, behoorlijk ge-vulcaniseerd product wordt verkregen.

Bij deze proeven werd, ter bereiding van het mengsel van caoutchouc en gezwavelde olie, een voorschrift van Lüdersdorff gevolgd³⁾, n.l. overgieten van het caoutchouc met de zwavelhoudende terpentijnolie, dan eenige dagen wachten, vervolgens de gezwollen massa op een plank wrijven met een plat stuk hout, om haar gelijkmatig te maken; daarna weer eenige dagen wachten.

De zwaveloplossing werd bij deze proeven verkregen door 1 gew. d. zwavel in 10 gew. d. gerectificeerde terpentijnolie onder verwarming op te lossen. De oplossing werd,

¹⁾ Chem. Weekbl. 12, 804.

²⁾ Dit laatste naar aanleiding van de opmerking van Prof. Van Iterson.

³⁾ Journ. f. techn. u. ökon. Chem. 15, 361 (1832).

67.
 Grund haben, vandel brude
 3 Ellen wul haben, von 2 el brude e 48 Pf 13 - 50.
 Spucken auf 1/2 daz Bristen stoff " - 10.
 wuchlen von 5 waler op Leger 5 - 10.
 260 Fuch lange stuche Fuchsen 2 - 60.
 7 3/4 wul von opstufing an bozia. 12 - 63.
 2 1/2 daz von led Schuwan 2 - 50.
 Der Post wurde ende d. 1-24 PA
 37-13

69

88 Ellen Lygend Kaban.
 16 Jan. 36

Weklam von het Spoclen gahnyen, optoggen,
 Pöken Schreuer, eny 149 1/2 Kow - 14-90.

21 85 1/2 Sed. H. Gou optoggen a 15 1/2 w. H. - 16-65.

667 Paka Kanyvay a 90 1/2 Th. d. d. - 6. 05.

88 Ellen 2 el. brod Kaban. - 42 1/2 1/4. - 37 40
 Aus Kost nyz de El. - 85 1/4 *infimum* 75. -

voordat zwavel uitkristalliseerde, op een hoeveelheid caoutchouc gegoten, gelijk aan $\frac{2}{5}$ van het gewicht der terpentijnolie (de verhouding tusschen caoutchouc, zwavel en terpentijnolie was dus 4:1:10). Na een paar dagen in een gesloten bakje bewaard te zijn, werd de massa op een plank dooreengewreven en ten slotte tot een dunne laag uitgestreken, die na eenige dagen als een samenhangend vlies van de plank verwijderd kon worden. Stukken daarvan werden om een glazen buis heen bevestigd, die in een andere, beneden toegesmolten, glazen buis werd geplaatst. Deze buis werd verwarmd in een oliebad¹⁾.

De bepaling van den vulkanisatiecoëfficiënt vond plaats volgens de methode, beschreven in de »Communications of the Netherland Government Institute for Advising the Rubber Trade and the Rubber-Industry«²⁾.

Van de verkregen uitkomsten mogen hier de volgende worden vermeld:

Monster V: langzaam verhit tot 127°, een uur op deze temp. gehouden, daarna 2 uren op 135°. Vulcanisatiecoëff. 5.35.

Monster VI: langzaam verhit tot 123°, een uur op deze temp. gehouden, daarna 2 $\frac{1}{2}$ uur op 135°. Vulcanisatiecoëff. 6.58³⁾.

IV.

In mijn derde mededeeling over »Jan van Geuns en de ontdekking van het vulcaniseeren van caoutchouc«⁴⁾ heb ik de bestrijding van mijn argumentatie door Dr. A. van Rossem vermeld.

Als eerste argument van mij geeft hij: »Door Lüdersdorff zou de zwavel aan de terpentijnolie zijn toegevoegd met de bedoeling die terpentijnolie te zuiveren, door Van Geuns daarentegen om een oplossing van zwavel in

¹⁾ Evenals bij de proeven van 1915. Thans vond de verhitting en temperatuurregeling langs electrischen weg plaats.

²⁾ Part V, p. 143.

³⁾ Bij deze proeven trok de groote vulkanisatiesnelheid de aandacht.

⁴⁾ Chem. Weekbl. 16, 527 (1919).

terpentijn te krijgen en daarin de caoutchouc op te lossen« en voert daartegen aan: »Lüdersdorff vermeldt, dat wanneer hij rubber oploste in gectificeerde terpentijnolie en het oplosmiddel liet verdampen, hij een dunne rubber-huid verkreeg, die echter onder den invloed van het daglicht na eenigen tijd kleverig werd, verhardde en ten slotte in een vernisachtige laag overging. Het directe zonlicht versnelde die werking zeer sterk. Lüdersdorff is dus waarschijnlijk de eerste geweest, die het pekkig worden van rubber onder den invloed van het zonlicht waarnam. Na langdurige proefnemingen bleek hem, dat wanneer hij eerst de gectificeerde terpentijn met zwavel kookte, deze achteruitgang van de rubber na verdamping van het oplosmiddel achterwege bleef. De toevoeging van zwavel diende dus bij Lüdersdorff niet om het oplosmiddel (de terpentijnolie) »bruikbaar te maken« of te »zuiveren«, zoals Jorissen vermeldt¹⁾, maar uitsluitend om het kleverig worden van de rubber na verdamping van het oplosmiddel te voorkomen. Lüdersdorff vermeldt trouwens uitdrukkelijk dat men gectificeerde terpentijnolie moet gebruiken en hij beschrijft uitvoerig de te volgen wijze van rectificatie«.

Ook Prof. Van Iterson vermeldt²⁾ als mijn meening, »dat Lüdersdorff de zwavel slechts gebruikte als zuiveringsmiddel voor zijn terpentijnolie«, waartegenover hij mededeelt, dat naar zijn overtuiging »Van Geuns »geheel« het voorschrift van Lüdersdorff gevolgd heeft en de zwaveltoevoeging aan de terpentijnolie door dezen laatsten zoowel als door Van Geuns geschiedde om de rubber minder kleverig te maken en de nadeelige lichtwerking te verminderen«.

In vorige mededeeling III heb ik reeds uiteengezet, hoe ik tot de opvatting gekomen was, dat Lüdersdorff in de meening verkeerde, door zwaveltoevoeging

¹⁾ Chem. Weekbl. 11, 856, 857 (1914).

²⁾ Nederl. Tijdschr. v. Geneesk. 1919, 5 April.

de terpentijnolie (meer) *bruikbaar te maken*, resp. te zuiveren.

Dat die opvatting de juiste is, bleek mij nu op overtuigende wijze bij raadpleging van de *oorspronkelijke* publicatie van Lüdersdorff, die ik tot nog toe niet in handen had kunnen krijgen. ¹⁾.

Op blz. 18 daarvan vermeldt hij de ervaring van anderen met oplossingen van caoutchouc, o. a. in terpentijnolie, en het daarbij ondervonden bezwaar: »Alle mit gewöhnlichen ätherischen Oelen gebildete Auflösungen trockneten nämlich nicht wieder aus, sondern blieben erstlich, in Folge der grossen Bindungsfähigkeit des Federharzes für ätherische Oele, lange weich, dann aber trat eine völlige Zersetzung ein, und der dem Trocknen sich nähernde Firniss wurde von neuem völlig schmierig und flüssig.«

Op blz. 30 en 31 laat hij dan volgen:

«Da ich nun ferner fand, dass das mit ätherischem Oel imprägnirte Federharz, selbst zerdrückt, wenigstens eine Neigung zum Austrocknen hatte, und die später eintretende Zersetzung immer von der Oberfläche der Masse ausging, und dann schneller eintrat, wenn dieselbe dem hellern Lichte ausgesetzt war; und da ich fand, dass, wenn die Masse zwischen Druckpapier stark ausgepresst wurde, die Zersetzung später begann, so schloss ich, dass nicht sowohl im Federharz selbst der Heerd dieser Veränderung zu suchen sey, sondern dass die *ätherischen Oele*, welche unter Mitwirkung des Lichtes so schnell vom Sauerstoff der Luft affizirt und zersetzt werden, die Ursache der nachherigen Umwandlung des Federharzes seyen.

«Wiederholte Versuche mit verschiedenen ätherischen Oelen bestätigten dies vollkommen, denn bei denen, welche am meisten durch Luft und Licht verdickt werden, trat

¹⁾ Das Auflösen und Wiederherstellen des Federharzes, genannt: Gummi elastikum; zur Darstellung luft- und wasserdichter Gegenstände etc. von Dr. F. Lüdersdorff; Berlin, im Verlage bei J. W. Boike, 1832, 62 pp. (aanwezig in de Staatsbibliotheek te Berlijn).

auch die Zersetzung der mit ihnen gemachten Auflösung des Federharzes am schnellsten ein. So erfolgte dies am ersten beim *Terpentinöl*, weniger schnell beim Oel aus den Pomeranzen- und Zitronenschalen, noch langsamer beim Steinöl, und am spätesten beim Rosmarinöl. Gerade in dieser Aufeinanderfolge findet aber auch, mit Ausnahme des Steinöls, die Veränderung dieser Oele statt.

»Da nun die Zersetzung ferner um so schneller begann, je mehr Oel mit dem Federharz verbunden war, so ging hieraus ziemlich deutlich hervor, dass die bereits früher im Oel durch Licht und Luft gebildete Substanz, von der, bei Anwendung einer grösseren Menge Oels, also eine grössere Quantität mit dem Federharz in Berührung kam, das hauptsächlichste Agens der nachherigen Zersetzung ausmache.

»Die Veränderung der ätherischen Oele durch Luft und Licht besteht aber darin, dass sie Sauerstoff einsaugen, dadurch Kohlensäure entwickeln und nun in ein wirkliches Harz übergehen.

»Es war nun keinem Zweifel mehr unterworfen, dass diese Harze, welche in allen käuflichen ätherischen Oelen mehr oder minder vorkommen, nicht aber die Oele selbst, zersetzend auf das Federharz einwirken, und das, früher oder später eintretende, Schmierigwerden die ¹⁾ Auflösungen verursachte«.

Dat men de oliën door destilleeren van de schadelijk werkende stoffen kan zuiveren — zegt hij — »ist so weit richtig, als es sich von den, in den Oelen bereits *fertig* gebildeten Harzen handelt, nicht aber wenn von den *Aggregaten* die Rede ist, welche gerade auf dem Wendepunkt ihrer Umbildung stehn, und welche, wenn sie unbeachtet bleiben, *eben so nachtheilig* auf das Federharz wirken, als die Harze selbst« ²⁾. Van deze aggregaten nl. kan men de oliën door destilleeren niet bevrijden. »Nach einer langen

¹⁾ lees: der. ²⁾ p. 32.

Reihe von Versuchen, bei welchen weder desoxydirende noch oxydirende Substanzen, weder Alkalien, noch mechanische, die schnelle Austrocknung bewirkende, noch einhüllende Mittel, die gewünschte Wirkung zeigten, gelang es mir endlich im Schwefel diejenige Materie zu finden, welche, selbst in sehr kleiner Quantität angewendet, die nachtheilige Einwirkung der Harzaggregate *vollkommen* beseitigte¹⁾.

Op blz. 34 en 35 staat Lüdersdorff dan stil bij den invloed van het licht op de ontleding van de bij verdamping van het oplosmiddel achterblijvende caoutchouc. Hij verklaart haar (blz. 36) door de werking van het licht bij de zuurstofabsorptie door de oliën: »Da ferner nun durch Einfluss des Lichtes das Anziehungsinteresse der Harzaggregate zum Sauerstoff sehr erhöht, die Sauerstoffaufnahme also befördert wird, so ist die zersetzende Wirkung des Lichtes leicht erklärlich.«

Hoe de zwavel zijns inziens werkt, zegt hij op blz. 38: »Der Schwefel wirkt daher wahrscheinlich durch Wasserstoffentziehung zwar sauerstoffvermehrend, doch aber so verhältnissändernd, dass weder jene schädlichen Harze bestehn, noch entstehn können.« En, na de zuivering der oliën door rectificatie behandeld te hebben, merkt hij (p. 45) in verband met de aanwezigheid der »Aggregate« op: »Diese unschädlich zu machen, muss jetzt eine dauernde Verbindung der Oele mit Schwefel bewerkstelligt werden.« Hij laat dan op blz. 47 volgen: »Die Einwirkung des Schwefels auf die Harzaggregate fängt mit dem Beginn des Kochens an«. Hij wijst daarbij op de vorming van water, dat condenseert, terugvloeit, zich op den bodem van het kookvat verzamelt, opnieuw in damp overgaat en het knetteren en opkoken veroorzaakt.

Ten slotte merkt hij op, dat men de zwavelhoudende olie moet laten staan, totdat de overmaat der zwavel is uitgekristalliseerd.

¹⁾ p. 35.

Volledigheidshalve zij ten slotte iets over Dr. F. Lüdersdorff (1801—1886) medegedeeld, die — zooals A. Schrohe vermeldt ¹⁾ — »lange Jahre hindurch als höchste Autorität auf dem Brennereigebiet hoch in Ansehen stand.«

»Er war Generalsekretär des Landes-Oekonomie-Kollegiums, Geheimrat im Ministerium und Mitglied des Kuratoriums des damaligen landw. Lehrinstituts in Berlin. Sein Buch (Praktische Anleitung zum Branntweinbrennen) ²⁾ fand die grösste Verbreitung und ist von späteren Schriftstellern als Quelle tüchtig ausgebeutet worden; tatsächlich brachte er auch alles, was Wissenschaft und Praxis bis dahin ergründet und den »möglichen Irrungen blosser Wahrscheinlichkeit« entzogen zu haben schienen, in einem leicht fasslichen, gefälligen Sprachgewand.

«Das grösste Verdienst hat sich Lüdersdorff dadurch erworben, dass er als erster einen Säuremesser, auch Oxy-
meter genannt, einführte, mittels dessen es möglich wurde, den Säuregehalt in der Maische und im Hefegut mit Sicherheit zu bestimmen.«

LEIDEN, Juni 1919.

¹⁾ Hefe, Gärung und Fäulnis (eine Sammlung der grundlegenden Arbeiten von Schwann, Cagniard-Latour und Kützing sowie van Aufsätzen zur Theorie der Gärung und der Technologie der Gärungsgewerbe), herausgegeben von Prof. Dr. M. Delbrück und Dr. A. Schrohe (Berlin, 1904), p. 150, waar ook Lüdersdorff's portret is opgenomen. Geh. Reg.-Rat Schrohe was zoo vriendelijk mijn aandacht op dit boek te vestigen.

²⁾ dat als tweede druk uitkwam van het onder denzelfden titel verschenen werk van zijn schoonvader J. H. L. Pistorius.