

conversion-time plot will give a reliable estimate of the rate of chain initiation. Experimental evidence which may indicate the operation of a mechanism such as this is found in the retardation of the reaction of trichloromethyl radicals with methallyl chloride by several retarders including quinone and picric acid¹⁰ and the action of 2:2-diphenyl-1-picrylhydrazyl on vinyl acetate polymerization.^{1c}

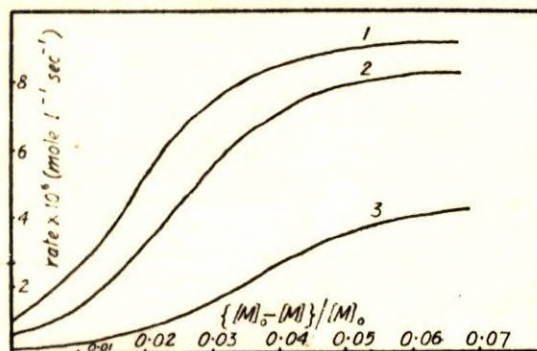


FIG. 4.—Variation of rate with conversion for the case of double transfer reaction, for various retarder concentrations. Curve 1, $[X]_0 = 10^{-4}$; 2, $[X]_0 = 2 \times 10^{-4}$; 3, $[X]_0 = 10^{-3}$ mole/l.

One of us (P. R. E. J. C.) wishes to thank I.C.I. Ltd. (Plastics Division) for the opportunity of undertaking this work.

- ¹ (a) Burnett and Melville, *Proc. Roy. Soc. A*, 1947, **189**, 456. (b) Bartlett, Smith and Kwart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1060. (c) Matheson, Bevilacqua, Auer and Hart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2610.
- ² Bevington, Bradbury and Burnett, *J. Polymer Sci.* (in press).
- ³ Cooper and Melville, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1993.
- ⁴ Ingles and Melville, *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **218**, 175.
- ⁵ Bartlett, Hammond and Kwart, *Faraday Soc. Discussions*, 1947, **2**, 342.
- ⁶ Watson and Melville, *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 886.
- ⁷ Bamford and Dewar, *Proc. Roy. Soc. A*, 1948, **192**, 309.
- ⁸ Mayo and Gregg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 1284.
- ⁹ Breitenbach and Schulz, *Monatsh.*, 1949, **80**, 463.
- ¹⁰ Matheson and Halter, unpublished results.

BV/3/63

DEPARTURES OF THE ELASTIC BEHAVIOUR OF RUBBERS IN SIMPLE EXTENSION FROM THE KINETIC THEORY

BY S. M. GUMBRELL, L. MULLINS AND R. S. RIVLIN
B.R.P.R.A., 48 Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts

Received 18th June, 1953

It is shown that the equilibrium stress-strain behaviour of highly swollen rubber vulcanizates in simple extension agrees with the predictions of the kinetic theory. The departures from these predictions which are found in dry or lightly swollen rubbers have been investigated and it is shown that they can be described in terms of a single parameter C_2 . The magnitude of this parameter is large in dry rubbers and decreases to zero at high degrees of swelling; this decrease occurs linearly with decrease in the volume fraction of rubber. The value of C_2 is found to be independent of the nature of the rubber polymer, of the degree of vulcanization, and of the nature of the swelling liquid. The possible significance of this parameter is discussed in light of these observations.

The kinetic theory of rubber-like elasticity was applied by James and Guth, and by Flory to the elongation of swollen rubbers, and predicts that the function ψ defined by eqn. (1) is independent of both elongation and degree of swelling:

$$\psi = fA_0^{-1} T^{-1} v_r^{1/3} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1} = \rho R M_c^{-1}, \quad (1)$$

where f is the load required to extend the rubber to an extension ratio λ , (the value of λ referring to the swollen state), A_0 the cross-sectional area of the dry sample, T the absolute temperature, v_r the volume fraction of rubber in the swollen vulcanizate, ρ the density of the rubber, R the gas constant, and M_c the mean molecular weight between junction points.

Gee¹ studied the stress-strain properties of dry and swollen rubber vulcanizates and found that, in general, they differed significantly from these theoretical predictions. He found that with dry or lightly swollen rubber the function decreased with both elongation and swelling. With highly swollen rubber the behaviour became more nearly ideal and the value of ψ tended to a constant, independent of elongation, degree of swelling, and the nature of the swelling liquid.

It has been found by Rivlin and Saunders² that the stress-strain behaviour of rubber in simple extension, in the region in which the stress-strain curve is reversible, can be described by the equation,

$$C_1 + \lambda^{-1} C_2 = \frac{1}{2} f A_0^{-1} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1}, \quad (2)$$

where C_1 and C_2 are constants.

For swollen rubbers eqn. (2) becomes

$$C_1 + \lambda^{-1} C_2 = \frac{1}{2} f A_0^{-1} v_r^{1/3} (\lambda - \lambda^{-2})^{-1} = \phi, \quad (3)$$

where the values of C_1 and C_2 may still depend on the degree of swelling, and $\phi = \frac{1}{2} T \psi$.

Comparison of eqn. (1) and (3) suggests that the departures of the stress-strain properties of dry and lightly swollen rubbers in simple extension from the predictions of the kinetic theory may be associated with the contribution of the term involving C_2 to the force required to extend the rubber. The object of the work described here was to subject this hypothesis to more direct examination. Experiments have been carried out in simple extension on both dry and swollen rubbers and the changes in C_1 and C_2 with degree of swelling and degree of cross-linking are described and discussed.

EXPERIMENTAL

APPARATUS.—The rubber samples were parallel-sided strips approximately 5 cm long, 3 mm wide, and 1 mm thick and were cut from flat sheets of vulcanized rubber. Two reference lines A, A' (fig. 1) approximately 2 cm apart, and equidistant from the ends were marked on the samples.

Fine black lines, resistant to the swelling liquids used, were obtained by drawing on the stretched strip using a solution of lead acetate in piperidine and developing in hydrogen sulphide. Small clamps B, B' were fastened to the two ends of the sample, which was then supported within a vertical glass tube C, by one of the clamps, from a hook attached to a stopper in the top of the tube. A fine nylon thread was fastened to the other clamp and passed through a capillary tube in the bottom of the vertical tube. This thread supported a scale pan and weights and enabled a dead load to be applied to the rubber sample.

The glass tube was surrounded by a water jacket through which water was continuously circulated from a thermostatically controlled tank. In all of the experiments described here the temperature of the water passing through the water jacket was $25 \pm 0.2^\circ \text{C}$. Compounding details and vulcanizing conditions for the rubbers used are given in the appendix.

PROCEDURE.—The width and thickness of the test samples were first measured at several points between the reference lines and the average cross-sectional area calculated. The width was measured by means of a travelling microscope, and the thickness by a dial gauge graduated in hundredths of a mm. This measurement of the cross-sectional

area was the least accurate of all the measurements in these experiments and it was estimated that its values were accurate to $\pm 2\%$. Much of the difficulty in obtaining very accurate estimates of the cross-sectional area was due to the high deformability of rubber; the rubber yielded slightly under the cutting tool when the test samples were prepared; as a result their cross-sections were slightly wedge shaped.

The samples were then suspended in the apparatus and weights added to the scale pan and the distance between the reference lines measured by means of a cathetometer. The initial distance between the reference lines was found by extrapolating the load-distance curve to zero load; the use of small increments of load near the origin facilitated the accurate estimate of this distance. The extension ratio corresponding to various loads was then calculated, and used to determine values of the function ϕ and of λ^{-1} . Values of ϕ are very sensitive to changes in λ^{-1} at small extensions and to obtain good estimates of C_1 and C_2 in eqn. (3) and (4) it was essential that the length of the sample should be measured accurately to at least $\pm \frac{1}{2}\%$. Even with this accuracy, values of ϕ for $0.9 < \lambda^{-1} < 1.0$ were unreliable.

To minimize the effects of hysteresis, which is present in all vulcanized rubbers, the test samples were initially stretched for 15 min to the maximum extension they were to receive subsequently, and then allowed to recover for a similar period before the actual measurements were made. Further, after each increment of load 3 min were allowed to elapse before the distance between the reference marks was measured. In this way hysteresis, measured by the difference in strain, between load increasing and load decreasing measurements was reduced to about 1%. To reduce the effect still further all of the calculations were made on measurements taken in the load increasing direction. The effects of hysteresis were much smaller in swollen rubbers, but for consistency the experimental procedure was not altered. In all cases the maximum extension was about 100%, this ensured that complications due, either to the finite extensibility of the rubber molecular chains, or to crystallization resulting from stretching were absent.

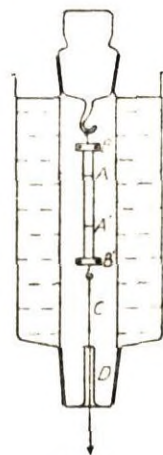


FIG. 1.
Diagram of
apparatus.

After measurements had been made on the dry rubber the tube C was filled with a chosen swelling liquid. When the sample had swollen to the required extent most of the liquid was allowed to drain away through the capillary D by slightly raising the stopper, a small quantity of liquid remained trapped in the annular trough between the capillary and the surrounding walls of the tube. The stopper was then replaced and the sample left for approximately 2 h until it was uniformly swollen. Load-distance curves were obtained in a similar way to that described for the dry rubber. Treloar has shown that the degree of swelling of vulcanized rubbers varies considerably with the strain, but the duration of these experiments was sufficiently short for changes in degree of swelling due to this cause to be negligible. Measurements of the volume swelling made before and after each strain cycle showed no significant differences. At high degrees of swelling care had to be taken in the clamping of the

samples, as they broke prematurely in the neighbourhood of the clamps if they were clamped too tightly.

Initially much longer periods were allowed for the samples to attain uniform swelling, but it was found that prolonged standing at high degrees of swelling resulted in an appreciable increase in the strain produced by a given stress. A subsidiary investigation showed that prolonged swelling resulted in a progressive reduction in the value of C_1 but had little effect on the value of C_2 . These changes are consistent with a breakdown of the primary network of rubber chains, with a consequent increase in the effective value of M_c , taking place during swelling. It was found that the differences in softening produced by a variety of liquids were due to differences in the degree of swelling. Thus in all measurements where high degrees of swelling were used precautions were taken to ensure that the test samples only remained highly swollen for a few hours.

RESULTS

STRESS-STRAIN PROPERTIES OF DRY AND SWOLLEN NATURAL RUBBER VULCANIZATES.—Load-distance curves were determined as above on both dry and swollen samples of a natural rubber vulcanizate (mix A). The samples were swollen in a variety of liquids

and measurements were made at a number of swelling ratios over as wide a range of swelling as each liquid permitted. Typical sets of results obtained with benzene as a swelling agent are shown in fig. 2. Here the function ϕ is plotted as the ordinate against λ^{-1} as abscissa. The ordinate is thus equal to $C_1 + \lambda^{-1}C_2$.

It will be seen that in all cases there is a good linear relationship between ϕ and λ^{-1} ; the value of the gradient of the lines C_2 decreasing progressively as the swelling ratio is increased until at high degrees of swelling the value of C_2 is very small. The value of ϕ approaches a limiting value, at high degrees of swelling, which is independent of the degree of swelling and is the same for all of the swelling agents used.

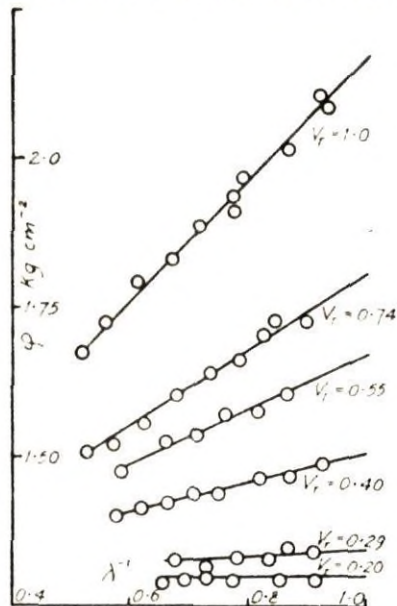


FIG. 2.—Plot of ϕ against λ^{-1} for natural rubber vulcanizate swollen in benzene.

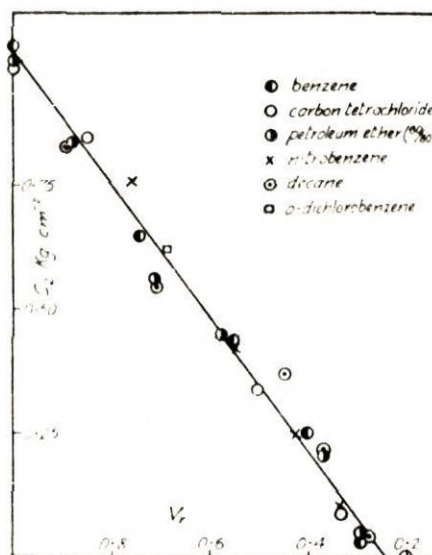


FIG. 3.—Dependence of C_2 on v_r .

The change in the value of C_2 with degree of swelling is shown more clearly in fig. 3. Here the ordinate C_2 is plotted against v_r . The figure includes data obtained on all of the swelling agents used; it will be seen that the value of C_2 decreases linearly with decrease in v_r , and is independent of the nature of the liquid used as the swelling agent.

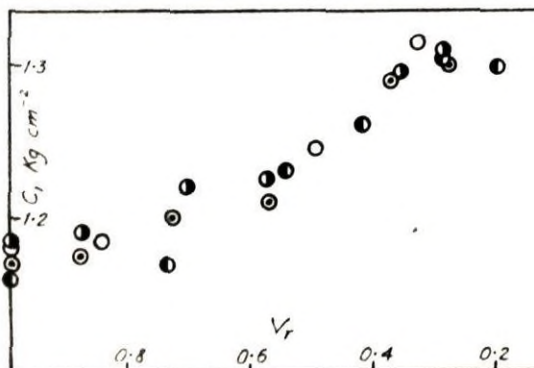


FIG. 4.—● benzene; ○ carbon tetrachloride; ● petroleum ether (60/80); ○ decane.

The intercept of the straight lines ϕ against λ^{-1} given in fig. 2 on the axis $\lambda^{-1} = 0$ can be identified with C_1 , and the change in the value of C_1 , determined in this way, with degree of swelling is shown in fig. 4. The results show a small but significant increase

of C_1 with increase in swelling. Again the change in the value of C_1 with degree of swelling appears to be independent of the nature of the swelling agent used.

Measurements were also carried out on both dry and swollen samples of a range of natural rubber vulcanizates possessing widely different degrees of vulcanization. The compounding details and vulcanizing conditions are given in the appendix, and were the same as those used by Rivlin and Saunders³ in an earlier investigation. They provide a range of conventionally accelerated sulphur vulcanizates.

The results obtained on the dry samples are shown in fig. 5. The experimental data are plotted as ϕ against λ^{-1} , and again show a good linear relationship for all of the rubbers used. Further, all of the lines are substantially parallel and as the gradient of these lines is identified with C_2 , it appears that the value of C_2 is independent of the degree of vulcanization. The values of C_1 and C_2 obtained from these results are tabulated below. Examination of the results in table 1 show that C_2 has a mean value of 1.03 kg cm^{-2} with a standard deviation of 0.02 kg cm^{-2} .

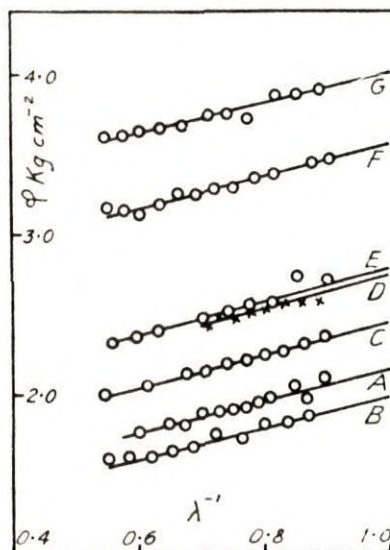


FIG. 5.—Plot of ϕ against λ^{-1} for a range of natural rubber vulcanizates.

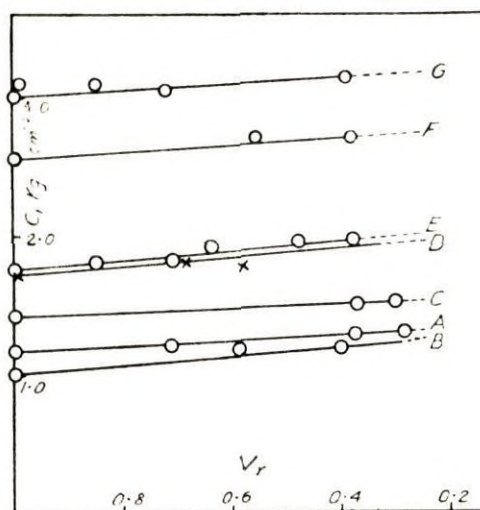


FIG. 6.—Dependence of C_1 on v_r .

An analysis of the results obtained on both dry and swollen samples of this range of vulcanizates is shown in fig. 6 and 7. In fig. 6 the values of C_1 obtained for the different rubber vulcanizates at various degrees of swelling are plotted against v_r . The results again show clearly that there is a significant, though small, increase in C_1 with decrease in v_r . There is no systematic relationship between this increase in C_1 with the value of C_1 for the different vulcanizates, and the average increase in C_1 at $v_r = 0.5$ is 0.13 kg cm^{-2} with a standard deviation of 0.05 kg cm^{-2} . In view of the difficulty of obtaining accurate estimates of the values of C_1 and C_2 these results are consistent with the increase in the value of C_1 with swelling being the same for each of the vulcanizates.

TABLE I

rubber	A	B	C	D	E	F	G
$C_1 \text{ kg cm}^{-2}$	1.17	1.00	1.43	1.73	1.75	2.54	3.08
$C_2 \text{ kg cm}^{-2}$	1.00	1.00	1.03	1.05	1.05	1.04	1.02

Fig. 7 shows the changes of the corresponding values of C_2 with v_r . The full line in this figure is the line given earlier in fig. 3 and corresponds to the relation between C_2 and v_r determined on the natural rubber vulcanizate (mix A). It will be seen that, for all of the vulcanizates used, the values on C_2 show the same general dependence on v_r .

This dependence of the value of C_2 on the nature of the swelling liquid and the degree of vulcanization together with the simple dependence of both C_1 and C_2 on the degree

of swelling indicate that once tension stress-strain data have been obtained for a dry natural rubber vulcanizate, the tension stress-strain properties of the rubber can be predicted for any degree of swelling.

All of the results which have been described were obtained on conventionally accelerated natural rubber vulcanizates; a limited number of measurements have been carried out on samples vulcanized in different ways. These measurements have shown that although the value of C_2 is independent, the degree of vulcanization is not independent of the method by which the vulcanization is achieved. Table 2 gives values of C_2 obtained on dry natural rubber vulcanizates using three different vulcanizing systems.

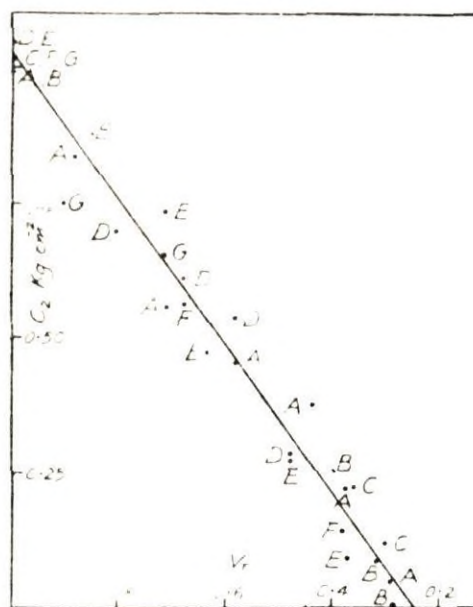


FIG. 7. — Dependence of C_2 on v_r .

ments were made. Values of C_1 and C_2 derived from stress-strain measurements in simple extension on dry samples of these conventionally accelerated sulphur vulcanizates are given in table 3. These results show clearly that the value of C_2 obtained on these synthetic rubbers is independent of the nature of the copolymer, and is identical with the value of 1.03 previously obtained on accelerated sulphur natural rubber vulcanizates.

TABLE 2

mix	method of vulcanization	C_2
A—G	accelerated sulphur	1.03
H—K	peroxide	0.75
L	sulphur (no accelerator)	0.85

TABLE 3

mix			C_1	C_2
M	butadiene + styrene	95/5	2.80	1.04
N	"	90/10	1.68	1.07
O	"	85/15	1.36	1.00
P	"	75/25	1.88	1.00
Q	"	70/30	1.83	1.04
R	butadiene + acrylonitrile	75/25	0.79	1.06

Samples prepared from the 70/30 butadiene + styrene copolymer and cross-linked with peroxide, and unaccelerated sulphur vulcanizing systems again showed lower values of C_2 . In each case the value of C_2 obtained was similar to that obtained on natural

The compounding ingredients and vulcanizing conditions for all of the rubbers used are given in the appendix.

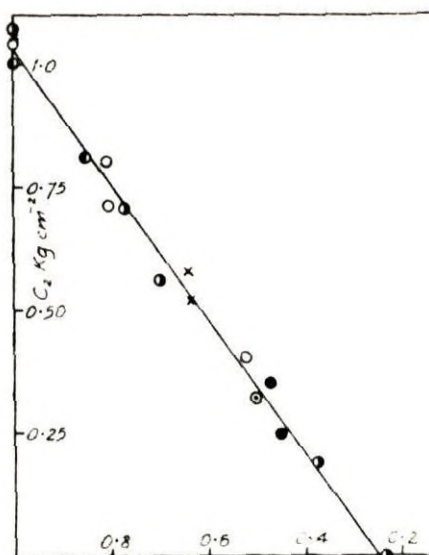
STRESS-STRAIN PROPERTIES OF DRY AND SWOLLEN SYNTHETIC RUBBER VULCANIZATES.—Measurements were also carried out on vulcanizates prepared from a range of butadiene + styrene and butadiene + acrylonitrile copolymers. They included samples prepared from copolymers with the following butadiene/styrene ratios: 95/5, 90/10, 85/15, 75/25, 70/30, and one sample with a butadiene/acrylonitrile ratio of 75/25. Compounding ingredients and vulcanizing conditions for the mixes used are given in the appendix.

Stress-strain measurements were carried out in an identical way to those already described, except that with these vulcanizates it was found necessary to allow much longer periods, after each increment of load, before the distance between the reference marks was measured. In all cases a period of 40 min was allowed to elapse before the measure-

rubber samples vulcanized in a similar way. The change in the values of C_2 with degree of swelling for the accelerated sulphur vulcanizates is shown in fig. 8. Here the ordinate C_2 is plotted against v_r .

FIG. 8.—Dependence of C_2 on v_r for synthetic rubber vulcanizates.

- butadiene-styrene (95/5)
- " " (90/10)
- " " (85/15)
- " " (75/25)
- " " (70/30)
- × butadiene-acrylonitrile (75/25)



The figure includes data of all of the synthetic rubbers obtained at various degrees of swelling. The full line in the figure is the relation previously used in fig. 3 and 7 to represent the behaviour of natural rubber vulcanizates. Again, the behaviour of the synthetic rubbers is similar to that shown by natural rubber, and it thus appears that both the value of C_2 and its dependence on the degree of swelling are not sensitive to the presence of bulky side groups or polar groups on the molecular chains.

DISCUSSION

INTERACTION CONSTANT μ .—If the stress-strain properties of a highly swollen vulcanizate are identified with the ideal behaviour predicted by the kinetic theory, then an estimate of the value of M_c can be derived using the relation

$$\phi(\text{swollen}) = C_1(\text{swollen}) = \frac{1}{2} \rho R T M_c^{-1}. \quad (6)$$

Although it has been shown that C_1 depends slightly on the degree of swelling, no serious ambiguity results provided that $v_r \geq 0.25$.

An alternative estimate of M_c can be derived from measurements of the equilibrium degree of swelling using the Flory-Huggins formula,

$$-\log(1 - v_r) - v_r - \mu v_r^2 = \rho V_0 M_c^{-1} v_r^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Here V_0 is the molar volume of the swelling liquid and μ is an empirical interaction constant characteristic of the rubber and the solvent used. Stress-strain measurements described above together with measurements of the equilibrium volume swelling made on each of the natural rubber vulcanizates have been used to determine values of μ for the systems natural rubber + benzene and natural rubber + decane.

The data and results are given in table 4. The first column of the table gives the limiting values of ϕ at high degrees of swelling ($v_r \geq 0.25$); where necessary the values were obtained by extrapolation. The second and third columns give the values of the volume fraction v_r of rubber in the samples fully swollen in benzene and decane respectively. The value of v_r was obtained from measurements of the linear dimensions of samples before swelling and whilst they were immersed

in the swelling liquids. Measurements were made on the swollen samples after 1, 2 and 7 days' continuous swelling at room temperature (ca. 20° C). With the samples swollen in benzene there was an initial rapid increase in volume during the first day. Subsequently the volume increased slowly but uniformly with period of swelling. This continuous increase in volume was attributed to degradation, and the linear portion of the volume-time curves were extrapolated to zero time to obtain values of the true equilibrium volume swelling. With samples swollen in decane this degradation was not appreciable.

The last two columns of the table give the calculated values of the interaction constant μ which are required so that estimates of M_c obtained from the limiting values of ϕ and from the values of v_r are identical. The mean values of the interaction constants μ for the systems natural rubber + benzene* and natural rubber + decane are 0.42(2) and 0.44(3) respectively; the standard deviations of these means are 0.004 and 0.006.

TABLE 4

rubber	ϕ kg cm ⁻² (swollen)	v_r (benzene)	v_r (decane)	μ (benzene)	μ (decane)
A	1.31	0.192	0.279	0.42 (7)	0.44 (9)
B	1.28	0.181	0.270	0.41 (7)	0.45 (1)
C	1.53	0.202	0.283	0.42 (2)	0.43 (7)
D	1.96	0.235	0.314	0.42 (5)	0.43 (6)
E	2.00	0.223	0.318	0.41 (9)	0.43 (7)
F	2.76	0.257	0.374	0.42 (0)	0.44 (6)
G	3.17	0.272	0.385	0.42 (1)	0.44 (8)

Measurements were also made of the equilibrium volume swelling of samples of the rubber vulcanizate (mix A) in the other swelling liquids used in this investigation and table 5 gives the values of v_r and μ for all of these 5 liquids.

TABLE 5

liquid	benzene	decane	carbon tetrachloride	petroleum ether 60/80	<i>o</i> -dichloro- benzene
v_r	0.192	0.279	0.140	0.274	0.165
μ	0.42 (7)	0.44 (9)	0.28 (0)	0.55 (3)	0.33 (1)

The results show that the values of ϕ determined on highly swollen rubbers in simple extension are independent of the extension. These results confirm Gee's earlier observations and support his assumption that the stress-strain properties under these conditions are ideal and agree with the predictions of the kinetic theory. Under these conditions C_1 (swollen) can be identified with $\frac{1}{2}\rho RTM_c^{-1}$ and the stress-strain data can be used to obtain a value of M_c .

An alternative method of describing the stress-strain properties of rubber has been developed by Rivlin.³ He has shown that they can be described in terms of a stored energy function W which is a function of two strain invariants I_1 and I_2 defined in terms of the principal extension ratios λ_1 , λ_2 and λ_3 by the formulae

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2, \text{ and } I_2 = \lambda_1^{-2} + \lambda_2^{-2} + \lambda_3^{-2}.$$

* This value of μ of 0.42 for the system natural rubber + benzene differs significantly from the previously published value of 0.395 reported by Gee, and obtained in a similar way from the stress-strain properties of swollen rubbers together with their equilibrium swollen volumes. The source of the larger value of μ obtained in this investigation is the allowance made for the degradation of the rubber during prolonged swelling in benzene in the determination of v_r . An alternative estimate of μ of 0.41 from vapour pressure measurements has been reported by Gee.

Rivlin and Saunders⁴ and Rivlin and Gent⁵ using rubber vulcanizates with a wide range of hardnesses, and carrying out measurements in shear⁴ and torsion⁵ on dry rubbers found values of $\partial W/\partial I_1$ consistent with those predicted by the kinetic theory. Here $W = \frac{1}{2}\rho RTM_c^{-1}(I_1 - 3)$ and $\partial W/\partial I_1 = \frac{1}{2}\rho RTM_c^{-1}$. The values of M_c were determined from measurements of the equilibrium swollen volumes in benzene, and a value of μ of 0.395.

However, their results in simple extension show that, on dry rubbers, values of $\partial W/\partial I_1$ are considerably larger than values of C_1 and even after allowance is made for the dependence of C_1 on v_r shown in fig. 4 the values of $\partial W/\partial I_1$ are about 10 % higher than the estimated values of C_1 (swollen). Thus their conclusion is contrary to identification of C_1 (swollen) with $\frac{1}{2}\rho RTM_c^{-1}$; this is believed to arise from their use of the value of μ of 0.395 for the system natural rubber + benzene instead of the value of 0.42 reported above. While the discrepancies are of trivial significance quantitatively in view of the crudity of the basic theory, it is clearly desirable to adopt a single self-consistent method of evaluating parameters. It is believed that the method used here is the best yet available.

The contribution of the term involving C_2 to the stress required to extend rubber vulcanizates can be considered to be an approximate measure of the departures from the kinetic theory. The increase in stress required to extend a rubber sample due to these departures is given by

$$2(\lambda - \lambda^{-2})(C_1(\text{dry}) - C_1(\text{swollen}) + \lambda^{-1}C_2)v_r^{\frac{1}{2}}.$$

It has been shown that the relative contribution of the term involving C_2 is large in dry rubbers at small extensions, but decreases to zero at high degrees of swelling, and that this decrease takes place linearly with decrease in v_r and is independent of the nature of the swelling agent. The value of this term also decreases rapidly with increase of extension. In addition it has been found that while its magnitude is independent of the degree of vulcanization small but significant differences result from changes in the method of vulcanization. (At large extensions there are further departures from theory arising from the finite extensibility of the long molecular chains; this gives rise to the characteristic upturn of the plot of $f/2A_0(\lambda - \lambda^{-2})$ against $1/\lambda$ which occurs at large extensions.)

The possible sources of the deviations of the equilibrium stress-strain properties of dry rubber from the predictions of the kinetic theory have been ground for considerable speculation. Plausible qualitative arguments have been developed to account for deviations in terms of local molecular alignments,⁶ or secondary network structure.^{5,7} Although many of the results can be explained in this way there are serious objections to such processes being a source of the major portion of the divergencies.⁸

If the sources of these deviations are to be identified with steric hindrances and associations between adjacent molecules then it is to be anticipated that, with vulcanizates prepared from synthetic rubbers containing bulky side groups or polar groups in the polymer chains, the value of C_2 will depend upon the nature of the polymer. The observed independence of C_2 on the nature of the polymer appears to exclude the possibility that the value of C_2 is associated primarily with the existence of secondary network structures of this type. The independence of the values of C_2 determined on swollen rubbers on the nature of the swelling liquid supports this conclusion.

Another possible source of the deviations of the equilibrium stress-strain properties from the predictions of the kinetic theory lies in the use of Gaussian distribution functions to represent both the relative number of configurations and displacement lengths of the long molecular chains. Attempts have recently been made to refine the simple kinetic theory by the use of non-Gaussian distribution functions,^{9,10} and taking into account the finite extensibility of the rubber molecules. Although the use of a non-Gaussian distribution function naturally leads to a stored energy function which involves two strain invariants

for an incompressible material, the coefficients of the invariants are not independent and at the extensions considered here the sign of the correction is in the wrong sense. Thus the theory will not adequately explain the observed behaviour and comparison of the theoretical predictions and experimental results obtained at small and moderate strains show unsatisfactory agreement. It thus appears that the explanation of the divergencies described by the term involving C_2 will have to be sought elsewhere, and the results quoted here indicate that it is reasonable to assume that the term involving C_2 results from a restriction in the number of possible configurations of the molecular chains.

The change in C_2 with volume swelling can then be associated with the final volume of the rubber molecules. This leads to a reduction in the number of possible configurations as two molecules cannot occupy the same space at the same time nor can they pass through one another. The reduction of configuration from this cause would naturally be less in the swollen than in the dry state and highly swollen rubbers deviations from ideal behaviour due to this cause will be small.

The decrease in ϕ with extension which is shown by dry or lightly swollen rubbers will then be due to a decrease in the ratio of the actual and the theoretical configurational entropy of the rubber molecules as the extension is increased. This decrease in the fraction of the number of theoretically possible configurations can be associated with the orientation and alignment of molecules imposing additional constraints of the type considered above.

The investigation described in this paper forms part of the research programme undertaken by the Board of the British Rubber Producers' Research Association.

APPENDIX.—The compounding details of the vulcanizates used in this investigation were as follows.

(i) ACCELERATED NATURAL RUBBER + SULPHUR VULCANIZATES

mix	A	B	C	D	E	F	G
rubber (smoked sheet)	100	100	100	100	100	100	100
sulphur	3.0	3.0	3.0	3.0	3.25	4.0	4.0
zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
stearic acid	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
benzthiazyl-disulphide	0.5	0.5	0.5	0.75	—	1.0	0.5
mercaptobenz-thiazyl disulphide	—	0.5	0.5	0.25	—	0.3	—
zinc dimethyl dithiocarbamate	—	—	—	0.1	—	0.15	—
diphenyl guanidine	—	—	—	—	1.25	—	1.0
antioxidant	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
time of vulcanization at 141.5° C (min)	45	10	30	20	60	10	12

(ii) NATURAL RUBBER + PEROXIDE VULCANIZATES

mix	H	I	J	K
rubber (smoked sheet)	100	100	100	100
2-tert.-butyl perbenzoate	2	—	—	—
2-2'-di-tert.-butylperoxybutane	—	0.8	1.6	2.4
time of vulcanization at 141.5° C (min)	45	45	45	45

(iii) NATURAL RUBBER + SULPHUR VULCANIZATE

Mix L: rubber (smoked sheet) 100, sulphur 8, time of vulcanization at 150° C, 180 min.

(iv) ACCELERATED SYNTHETIC RUBBER + SULPHUR VULCANIZATES

mix	M	N	O	P	Q	R
polymer type						
butadiene + styrene	95/5	90/10	85/15	75/25	70/30	—
butadiene + acrylonitrile	—	—	—	—	—	75/25
rubber	100	100	100	100	100	100
sulphur	3.0	2.5	2.25	2.0	2.0	1.5
zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
stearic acid	—	—	—	—	—	1.0
mercaptobenz-thiazyl						
disulphide	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
tetramethyl thiuram	0.2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
time of vulcanization at 141° C (min)	60	55	45	45	45	45

¹ Gee, *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 585.

² Rivlin and Saunders, *Phil. Trans. A*, 1951, **243**, 251.

³ Rivlin, *Phil. Trans. A*, 1948, **241**, 379.

⁴ Rivlin and Saunders, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 200.

⁵ Gent and Rivlin, *Proc. Physic. Soc. B*, 1952, **65**, 487.

⁶ Gee, *Trans. Faraday Soc.*, 1946, **42**, 33.

⁷ Pasternak and Kuhn, *Helv. chim. Acta*, 1948, **31**, 340.

⁸ Flory, *J. Polymer. Sci.*, 1949, **4**, 435.

⁹ Ishihara, Hashitsume and Tatibana, *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 1508.

¹⁰ Wang and Guth, *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1144.

REVIEWS OF BOOKS

The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions.
(Second edition.) By W. M. Latimer. (Prentice-Hall Inc., New York, 1952.) Price, 42s.

The scope and character of this well-known book are unchanged compared with its first edition. It is not intended to be merely a detailed discussion of redox potentials but to act as a text for the study of inorganic chemistry from the viewpoint of ion thermodynamics. Thus, Appendix 4 consists of 40 problems and a typical one is to work out the equation for the reaction occurring when a small amount of H_2IO_6 is added to excess HI solution. The scope of the revision is stated to be to report data on the new elements and to extend the treatment of reaction rates and reaction mechanism. The first objective has been attained but the second seems hardly to have been attempted.

The second edition is much the same as the first with additions, and certain parts of the text have a rather musty odour. Thus, the references for background reading on activities, liquid-junction potentials and electrolytic reduction are respectively: La Mer, 1927; MacInnes, 1926; and Müller, 1927. The latest reference in the bibliography of experimental activity coefficients is 1937 (p. 357). The tables on page 33 must have been rather old when the first edition was published, and that on page 40, though having no identifying reference, appears from the values it contains to be of the same vintage.

Some of the phraseology are characteristic of the author rather than of American chemists. Examples are "couple" for an electrode system and "polar number" for the charge on an ion. In other ways the phraseology can also be confusing. Thus, the activity of an ion can be thought of as its "thermodynamic ionization constant", although "the modern theory of strong electrolytes assumes that they are completely ionized".

MEDEDEELINGEN VAN HET ALGEMEEN PROEFSTATION DER A.V.R.O.S.

Rubberserie No. 121

DE REACTIE TUSSCHEN AMMONIAK, FORMALDEHYDE EN AMINO-
ZUREN EN DE INVLOED HIERVAN OP DE BEPALING
VAN HET KOH GETAL VAN LATEX

door

Ir. O. B. SCHRIEKE.

Door MC GAVACK en RUMBOLD 1) is aangetoond, dat wanneer latex, welke met ammoniak is geconserveerd, wordt getitreerd met loog, een duidelijk eindpunt van de titratie wordt gevonden. Het optreden van dit eindpunt is door hen toegeschreven aan de aanwezigheid van aminozuren in de latex. Inderdaad zijn zij er in geslaagd om uit latex een kleine hoeveelheid alanine te isoleren.

JORDAN 2) maakte van de titratie van latex met loog gebruik, om de bepaling van het KOH getal als onderzoekingsmethode voor latex in te voeren. De hoeveelheid KOH die men aan de latex moet toevoegen om het eindpunt van de titratie te bereiken, berekend per 100 g droge stof in de latex, geeft het KOH getal aan. Bovendien vond JORDAN, dat het KOH getal van latex het gemakkelijkst kon worden bepaald, wanneer de vloeistof een ammoniak gehalte van $\pm 0,2\%$ had. In dat geval trad het buigpunt in de titratie-kurve het duidelijkst op. Aangezien echter geconserveerde latex steeds een hoger gehalte aan ammoniak bevat dan $0,2\%$, was het noodig dit voor het uitvoeren der titratie, door toevoegen van formaline tot het gewenschte percentage te reduceeren. Door deze handelwijze zou het KOH getal niet worden beïnvloed.

In een vorige publicatie 3) hebben wij een aantal proeven beschreven, waarbij verse tuinlatex met loog op verschillende wijzen werd getitreerd. Door de resultaten daarvan werd bevestigd, dat in de titratie-kurve een buigpunt optreedt, dat het duidelijkst is, wanneer de latex $\pm 0,2\%$ ammoniak bevat. Dat dit buigpunt echter alleen door aminozuren wordt veroorzaakt, leek ons niet waarschijnlijk; vermoedelijk moeten ook andere verbindingen die NH_2 -groepen bevatten, zooals eiwitten en polypeptiden en ook carbonaten hiervoor aansprakelijk gesteld worden. Deze nadere verklaring doet echter niets af aan de bruikbaarheid van de bepaling.

Toen daarentegen onze proeven werden voortgezet met geconserveerde latex, hebben wij bij de bepaling van het KOH getal eenige onregelmatigheden opgemerkt, waarover hieronder verslag zal worden uitgebracht.

De waarnemingen van JORDAN werden aanvankelijk geheel bevestigd, toen bleek, dat inderdaad de waarde van het KOH getal van versche latex niet wordt beïnvloed, wanneer men aan de latex opklimmende hoeveelheden ammoniak toevoegt. Anders wordt het echter, wanneer men vergelijkende bepalingen uitvoert met geconserveerde latex, waarbij men het ammoniakgehalte verlaagt door toevoeging van formaline. In dat geval is ons gebleken, dat naarmate men meer formaline toevoegt, de gevonden waarde voor het KOH getal kleiner wordt. In enkele gevallen bedraagt deze afname meer dan 10% van de oorspronkelijke waarde. Daarom leek het ons van belang, om na te gaan wat de oorzaak van deze afwijking kon zijn.

Wanneer het toedienen van formaldehyde aan geconserveerde latex alleen een verlaging van het ammoniakgehalte tengevolge zou hebben, dan is niet in te zien, hoe het KOH getal van de latex hierdoor beïnvloed zou kunnen worden. Daarom ligt het voor de hand om aan te nemen, dat formaldehyde behalve met ammoniak ook nog met een andere component van de vloeistof reageert, waardoor de potentieele zuurgraad van de latex zou kunnen worden beïnvloed.

Hierboven is reeds vermeld, dat voor zoover wij hebben kunnen nagaan, slechts twee bestanddeelen van de latex de titratie beïnvloeden n.l. verbindingen welke een aminogroep bevatten en carbonaten. Dat laatstgenoemde verbindingen met formaline kunnen reageeren lijkt uitgesloten, daarentegen is het van eerstgenoemde groep met zekerheid bekend, dat dit wel het geval is 3). Daarom leek het aangewezen om eenige proeven in te zetten met de eenvoudigste representant van die groep n.l. glycol.

De techniek van het titreeren bleef dezelfde als vroeger 3) werd beschreven: 7,500 g (0,1 g mol.) glycol werd opgelost in 100 cm³ uitgekookt gedistilleerd water. Van deze voorraad oplossing werd telkens 5 cm³ afgepipetteerd voor het uitvoeren van een titratie. Deze hoeveelheid werd vermengd met nog eens 100 cm³ uitgekookt gedistilleerd water, waarna het mengsel werd getitreerd. Gebruikt werd 0,515 n KOH. Theoretisch zou dus

$$\text{voor elke titratie } \frac{0,005}{0,515} \times 1000 = 9,71 \text{ cm}^3 \text{ nodig zijn.}$$

Eerst werd glycol getitreerd zonder toevoeging van andere stoffen. Daarna werden getitreerd mengsels van glycol en respectievelijk 0,05%, 0,25% en 1,0% NH₃. Tenslotte werd nog een „formaldehyde titratie” met glycol uitgevoerd, zooals deze vroeger werd beschreven. *) Daartoe werd aan de te titreeren glycol oplossing 25 cm³ formaline toegevoegd. Deze formaline was tevoren op phenolphthaleïne geneutraliseerd en gefiltreerd.

In tabel I en graphiek 1 zijn de resultaten van deze proeven opgenomen. In de tabellen zijn steeds voor elke titratie twee kolommen afgedrukt. In de

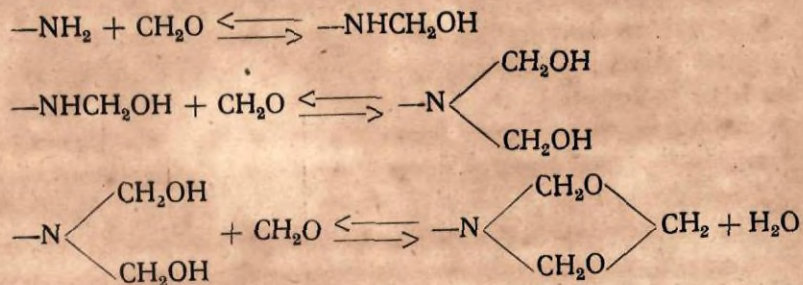
*) Bij een „formaldehyde titratie” wordt vóór het titreeren overmaat formaline aan de oplossing toegevoegd. Bij onze proeven is steeds 25 cm³ formaline gebruikt.

eerste kolom zijn vermeld de aflezings van de pH schaal van de electro-meter, terwijl de tweede kolom bevat de berekende waarden voor Δ pH, dat is de verandering in de pH van de oplossing door het toevoegen van 1 cm³ loog. Bereikt de waarde voor Δ pH een maximum, dan weet men, dat op dat oogenblik een buigpunt in de titratiecurve optreedt, hetgeen beteekent, dat het eindpunt van de titratie werd bereikt. Onderaan de kolom is aangegeven de titratiewaarde, dat is het berekende aantal cm³ KOH dat was toegevoegd, op het moment dat het eindpunt der titratie werd bereikt.

Uit tabel I blijkt, dat de titratiewaarden voor de vijf verschillende titraties van glycol vrijwel gelijk zijn, hoewel het buigpunt voor iedere titratie bij een andere pH is gelegen. Zij varieeren tusschen 9,50 en 9,80. Ook zien we, dat door het toevoegen van een kleine hoeveelheid ammoniak, het buigpunt iets geprononceerder wordt. Voegt men echter groote hoeveelheden ammoniak toe, dan wordt de sprong in de curve weer kleiner. Het duidelijkst is het eindpunt te vinden bij de formaldehyde titratie.

Vervolgens werd een tweede serie proeven genomen. Hierbij werd weer steeds dezelfde hoeveelheid glycol gebruikt, maar nu werd vóór het titreren eerst ammoniak toegevoegd en vervolgens formaline om het ammoniakgehalte te verlagen. De resultaten van deze serie proeven zijn vermeld in tabel II en graphiek 1. Bij een beschouwing van deze resultaten zien we, dat bij gelijktijdige aanwezigheid van ammoniak en formaldehyde, de titratiewaarde voor glycol belangrijk daalt. Wanneer we nu de uitkomsten van de proeven met glycol samenvatten, dan kunnen we het volgende concludeeren:

- 1° de titratiewaarde van een glycol oplossing wordt niet beïnvloed door het toevoegen van verschillende hoeveelheden ammoniak aan de oplossing;
- 2° na toevoeging van overmaat formaline aan een glycol oplossing is de titratie-curve belangrijk gewijzigd; dit wijst op een reactie tusschen glycol en formaldehyde. De titratiewaarde blijft echter onveranderd. Ter verklaring van dit verschijnsel neemt men aan 3), dat de NH₂ groepen van glycol met formaldehyde de volgende reacties aangaan:



De gevormde producten, welke worden samengevat onder de naam van methyleenimino-verbindingen, bezitten nog steeds een basisch karakter, al is dat in vergelijking met de aminogroepen belangrijk verzwakt. Deze basische eigenschappen maken het echter mogelijk om deze pro-

ducten volledig te titreeren, waarbij zelfs een veel duidelijker titratie-kurve ontstaat dan bij de gewone titratie van aminozuren. Aangezien volgens de reactie vergelijkingen één aminogroep wordt omgezet in één methyleeniminogroep, zal de titratiewaarde niet veranderen.

- 3° bij gelijktijdige aanwezigheid van ammoniak en formaldehyde in een oplossing van glycol, daalt de titratiewaarde belangrijk. Dit gebeurt zoowel wanneer slechts weinig formaldehyde wordt toegevoegd als wanneer overmaat formaldehyde aanwezig is.

Uit deze feiten moet worden geconcludeerd, dat door de onderlinge reactie van ammoniak en formaldehyde glycol aan de oplossing wordt onttrokken.

Volgens KARRER 4) reageeren ammoniak en formaldehyde als volgt:

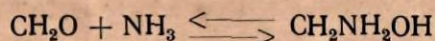


Het gevormde product draagt den naam van hexamethyleentetramine.

Het ligt nu voor de hand, om aan te nemen dat „hexa” met glycol zou kunnen reageeren. Daarom werd een nieuwe serie proeven ingezet, waarbij vóór het titreeren aan de glycol oplossing eenige grammen „hexa” was toegevoegd. De uitkomsten van deze proeven zijn opgenomen in tabel III en graphiek 2.

We zien allereerst uit een titratie van het „hexa” zelf, dat deze stof niet buffert tusschen pH 8 en 11 wat in overeenstemming is met de ervaring van JORDAN. Vervolgens zien we, dat de titratiecurven van glycol niet noemenswaard worden beïnvloed door de toevoeging van het „hexa”. De titratiewaarde blijft in ieder geval constant. Een reactie tusschen „hexa” en glycol heeft dus niet plaats.

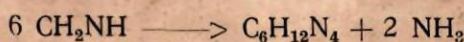
Dit bracht ons er toe de reactie tusschen ammoniak en formaldehyde eens nader onder de oogen te zien. Volgens MEYER en JACOBSON 5) en KOLTHOFF 6) wordt in eerste instantie de verbinding aldehyde-ammoniak gevormd:



Deze verbinding is onbestendig en splitst gemakkelijk water af, waardoor ze in een aldime overgaat.



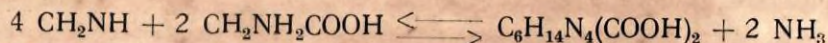
Tenslotte volgt nu de reactie waardoor het „hexa” ontstaat:



In deze laatste verbinding zijn de stikstof moleculen zoo vast verankerd, dat ze niet meer reactief zijn.

Ter verklaring van de verschijnselen die we bij de titratie van glycol hebben waargenomen, kunnen we nu de hypothese opstellen, dat de verbinding CH_2NH , die blijkens de laatste reactie nog sterk reactief is, reageert met de aminogroep van glycol. Hierdoor zouden inderdaad aminogroepen

aan de vloeistof onttrokken kunnen worden. Naar analogie van de vormingsreactie van het hexamethyleentetramine zou deze reactie er bijv. als volgt uit kunnen zien:



Terstond moet echter worden opgemerkt, dat deze vergelijking geheel hypothetisch is, en dat ons van een kwantitatieve samenhang niets gebleken is.

Volledigheidshalve moet er op worden gewezen, dat het hier beschreven verschijnsel reeds werd opgemerkt door DE JAGER (7). Later werden diens waarnemingen bevestigd door HENRIQUES en SÖRENSEN. De JAGER vermeldt verder, dat men de fout welke de aanwezigheid van ammoniak bij de formaldehyde titratie van aminozuren veroorzaakt, kan opheffen, door aan de vloeistof iets ureum toe te voegen.

Wij hebben enkele proeven genomen, waarbij te voren ureum aan de glycol oplossing werd toegevoegd. Dit gaf in enkele gevallen een kleine verbetering, doch zuivere uitkomsten werden zelfs na toevoeging van 15 g ureum niet verkregen. Bij andere proeven werd de volgorde omgedraaid, zoodat de hoeveelheid ureum aan de formaline werd toegevoegd. Ook dit gaf echter geen afdoende verbetering.

In onze reeds eerder genoemde publicatie werd uiteengezet, dat bij de hier besproken titraties geen scherpe grens kan worden getrokken tusschen aminozuren en andere verbindingen welke vrije aminogroepen bevatten, zooals eiwitten en polypeptiden. Daarom hebben wij ook eenige proeven genomen met een gelatine oplossing. De resultaten van deze proeven zijn vermeld in tabel IV. De daarin verzamelde gegevens toonen aan, dat ook bij gelatine de titratiewaarde verandert, zoodra ammoniak en formaldehyde tezamen worden toegevoegd.

Thans kunnen we overgaan tot een bespreking van de verschijnselen welke zich bij het titreeren van latex op overeenkomstige wijze voordoen. In tabel V en graphiek 3 zijn de gegevens vermeld van de eerste proeven welke daarop betrekking hebben.

Eerst werd getitreerd 100 g verse tuinlatex. Vervolgens werden de titraties uitgevoerd met monsters van dezelfde latex, waaraan tevoren 0,2% en 1,2% ammoniak was toegevoegd. Daarna werd 100 g latex getitreerd nadat eerst 1,2% NH_3 was toegevoegd en vervolgens zooveel formaline, dat de pH van het monster $\pm 9,2$ bedroeg. Uit de tabel blijkt, dat door het toevoegen van ammoniak alleen geen verandering in de titratiewaarde optreedt, daarentegen daalt deze waarde van 15,50 tot 14,25 door het toevoegen van de vereischte hoeveelheid formaline.

Nog duidelijker komt het verschijnsel tot uiting bij een vergelijking van twee formaldehyde titraties van latex. In het eerste geval werd aan 100 g latex alleen 25 cm^3 formaline toegevoegd. De titratiewaarde bedroeg 10,75. Bij de tweede proef werd eerst 1,2% NH_3 toegevoegd en vervolgens 25 cm^3 formaline. Door de aanwezigheid van ammoniak is de titratiewaarde verlaagd tot 7,20.

In tabel VI zijn de resultaten opgenomen van eenige proeven, waarbij aan latex, welke voorzien was van 1 % NH_3 , opklimmende hoeveelheden formaline zijn toegevoegd. Oorspronkelijk bedroeg de titratiewaarde voor deze latex 14,55. Door het toevoegen van formaline daalt deze waarde geleidelijk tot 12,60. Zou men de titratie uitgevoerd hebben volgens het door JORDAN gegeven voorschrift, dan had men 5 cm^3 formaline moeten toevoegen. In dat geval zou de titratiewaarde $\pm 13,25$ geweest zijn. In vergelijking met de oorspronkelijke waarde is dat dus 1,20 of $\pm 8\%$ te laag.

Om aan te toonen dat ook de hoeveelheid ammoniak van invloed op het verschijnsel is, werd nog een volgende serie proeven genomen. Aan enkele monsters van 200 g latex werden opklimmende hoeveelheden ammoniak toegevoegd. Daarna werd de hoeveelheid latex in twee gelijke deelen gesplitst. Het eerste deel werd gewoon getitreerd. Aan het tweede deel werd vóór de titratie formaline toegevoegd. Aangezien bij de vorige proeven met latex gebleken was, dat de afwijkingen het duidelijkst uitkomen bij de formaldehyde titratie, werd steeds overmaat formaline toegevoegd (25 cm^3). Uit tabel VII blijkt, dat de titratiewaarden bij de gewone titraties van deze monsters schommelen tusschen 13,35 en 13,50. Bij de formaldehyde titraties valt een voortdurende daling te constateeren van 9,00 tot 5,95.

Natuurlijk doet zich de vraag voor, of het hier besproken verschijnsel mogelijk uitsluitend bij verse latex optreedt. Daarom werden de proeven herhaald met latex welke gedurende vier maanden met 1,25% NH_3 was geconserveerd. Hierbij bleek, dat ook bij deze latex de titratiewaarde terugliep na toevoeging van formaline.

In het reeds meermalen aangehaalde artikel van JORDAN 2) is één voorbeeld vermeld van latex, waarbij het ammoniak-gehalte werd gereduceerd door toevoeging van formaline. De door dezen auteur verkregen uitkomsten zijn de volgende:

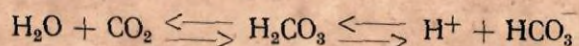
ammoniak-gehalte	KOH getal
1,25%	1,94
0,2 %	1,88
0,0 %	1,88

Ook hier wordt dus een geringe achteruitgang van het KOH getal geconstateerd. Door JORDAN wordt dit echter toegeschreven aan waarnemingsfouten. Toch is het verschijnsel hem waarschijnlijk niet geheel onbekend, aangezien hij opmerkt:

„Unless proper precautions are taken, the ammonia adjustment with formaldehyde liberates CO_2 from ammoniumcarbonate in the latex and induces a lower observed KOH number. This can be avoided by adding to the latex before ammonia adjustment an amount of KOH sufficient to maintain the pH above 9, which, incidentally, prevents local flocculation. The amount of KOH required for this is about 15% of the KOH number”.

Volgens deze opvatting, zou dus een lagere titratiewaarde na toevoeging van formaline veroorzaakt kunnen worden door het ontwijken van CO_2 . Dat dit niet waarschijnlijk is, kan door de volgende argumenten worden aangetoond.

Het al of niet ontwijken van CO_2 uit een waterige oplossing wordt bepaald door de ligging van het evenwicht:



Nu vonden wij voor de waarde van de pH van een oplossing van bicarbonaat in gedestilleerd uitgekookt water 7,5. Beneden deze pH is het dus pas mogelijk dat ongedissocieerde moleculen H_2CO_3 in de oplossing voorkomen. De dissociatie constante van het rechterdeel van bovenstaande vergelijking, heeft volgens KOLTHOFF 8) de waarde $3 \cdot 10^{-7}$, wat overeenkomt met een sterkte exponent van 6,52. Dit beteekent, dat de pH van een oplossing waarin evenveel gedissocieerde als ongedissocieerde moleculen H_2CO_3 voorkomen 6,52 is.

De pH, waarbij koolzuur ontwijking zal optreden, zal dus gelegen zijn tusschen 7,5 en 6,52. Daarom is het niet waarschijnlijk, dat reeds bij pH 9 gevaar voor koolzuur ontwijking bestaat.

Het is natuurlijk niet uitgesloten, dat tijdens het toevoegen van formaline plaatselijk een overmaat van dit reagens de pH zoo sterk kan verlagen dat zij in de buurt van 7 komt. Zorgt men echter voor een goede menging van het te titreeren monster, dan kan dit maar gedurende enkele oogenblikken het geval zijn.

Het bewijs voor de onjuistheid van de opvatting van JORDAN wordt geleverd door de vorm van de titratiecurven E en F in graphiek 3. Hier zien we dat juist voor de kurve die bij de laagste pH begint (E), de hoogste titratiewaarde wordt gevonden. Aangezien het eenige verschil tusschen de omstandigheden waaronder deze twee proeven werden genomen daarin bestaat, dat bij proef F 1,2% NH_3 aan de latex was toegevoegd, kan het terugloopen van de titratiewaarde niet worden verklaard door het ontwijken van CO_2 .

Uit de hierboven opgestelde reactievergelijking voor de dissociatie van koolzuur volgt, dat aangezien het evenwicht beïnvloed wordt door de waterstofionen concentratie, in alkalisch milieu koolzuur uit de lucht zal worden gebonden. Daaruit volgt, dat men in tegenstelling tot JORDAN eerder bevreesd zou moeten zijn voor een opname van CO_2 uit de lucht tijdens de titratie, waardoor dus het KOH getal te hoog zou worden gevonden. Een verlaging van de pH van latex van 10,5 tot 9, verkregen door toevoeging van formaline, zou dus tot gevolg moeten hebben, dat de opname van CO_2 uit de lucht tegengegaan wordt, m.a.w. men dient in dat geval de hoogste en niet de laagste titratiewaarde als aanvechtbaar te beschouwen. Ook deze veronderstelling is niet houdbaar, daar gevonden werd, dat de titratiewaarde van latex onafhankelijk is van het ammoniak-gehalte, dus ook van de aanvangs pH, indien men slechts geen formaline toevoegt.

Daarom moet men ook hier aannemen, dat toevoeging van formaline aan met ammoniak geconserveerde latex, niet slechts een verlaging van het ammoniak-gehalte ten gevolge heeft, maar ook invloed uitoefent op andere latex bestanddeelen. Het ligt voor de hand, om aan te nemen dat ook hier een reactie plaats vindt tusschen de verbinding CH_2NH die uit formaldehyde en ammoniak ontstaat, en de aminogroepen van eiwitten enz. van de latex.

Tenslotte zijn in tabel VIII de resultaten vermeld van eenige proeven waarbij het hierboven geciteerde voorschrift van JORDAN werd opgevolgd. Daarbij werd latex eerst voorzien van 0,7% NH_3 . Vervolgens werd door toevoegen van KOH de pH verhoogd, daarna werd formaline toegevoegd om het ammoniak-gehalte te verlagen tot 0,2%. Ook nu konden de besproken afwijkingen wederom geconstateerd worden.

Conclusie.

Uit een en ander kan men dus de conclusie trekken, dat bij de gelijktijdige aanwezigheid in latex van ammoniak en formaldehyde, verbindingen welke een aminogroep bezitten (aminozuren, polypeptiden en eiwitten) onwerkzaam worden gemaakt, waardoor men bij de titratie van latex te lage uitkomsten verkrijgt. Aangezien de hoeveelheid loog, benodigd voor de titratie van latex, als uitgangspunt dient voor de berekening van het KOH getal van de latex, wordt ook de waarde van het KOH getal beïnvloed.

Het is dus theoretisch niet juist om bij de uitvoering van deze bepaling het ammoniak-gehalte te verlagen door toevoegen van formaline. Ook is het niet mogelijk om voor de te verwachten afwijking een bepaalde correctie aan te brengen, aangezien een kwantitatieve berekening niet kon worden gegeven. Het verdient daarom o.i. de voorkeur de titratie uit te voeren met de ongewijzigde latex, ook al levert dit het nadeel op, dat vooral bij latices, welke een hoog gehalte aan ammoniak bezitten, in de titratie-kurven een minder markant buigpunt optreedt.

Literatuur verwijzingen.

1. MC GAVACK, J. en RUMBOLD, J. S.: Alanine in rubber latex; *Industrial and Engineering Chemistry* 26, 789 (1934).
2. JORDAN, H. F.: The KOH number test and its application to the compounding of zincoxyde in rubber latex; *Proceedings of the Rubber Technology Conference*, London 1938, pag. 111.
3. SCHRIEKE, O. B.: De vorming van zuren in versche latex; *Archief voor de Rubbercultuur in Ned.-Indië* XXIV, 470 (1940).
4. KARRER, P.: *Lehrbuch der organischen Chemie*. Leipzig 1936, pag. 164.
5. MEYER, V. en JACOBSON, P.: *Lehrbuch der organischen Chemie*, Berlijn 1922, Band I, Deel I, pag. 751.
6. KOLTHOFF, J. M.: *Die Massanalyse*, Berlin 1927, Deel I, pag. 192.
7. JESSEN-HANSEN, H.: *Die Formoltitration*. *Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Prof. Dr. E. ABDERHALDEN*, Abt. I Teil 7: Eiweiszabbauprodukte und verwandte Verbindungen, Berlin 1923, pag. 251.
8. KOLTHOFF, J. M.: *Die Massanalyse*, Berlin 1927, Deel I, pag. 248.

TABEL I.

Verandering in de pH waarden bij verschillende titraties van glycol.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	alleen glycol		glycol + 0,05% NH ₃		glycol + 0,25% NH ₃		glycol + 1,0% NH ₃		glycol + 25 cm ³ formaline	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	6,55		9,20		9,49		10,21		5,54	
1	8,78	2,23							5,82	0,28
2	9,12	0,34		0,12		0,08		0,03	6,05	0,23
3	9,34	0,22	9,56		9,73		10,30		6,21	0,16
4	9,54	0,20							6,33	0,12
5	9,72	0,18		0,12		0,07		0,07	6,50	0,17
6	9,84	0,12	9,92		10,06		10,51		6,72	0,22
7	10,02	0,18	10,04	0,12	10,19	0,13	10,60	0,09	6,99	0,27
8	10,23	0,21	10,21	0,17	10,37	0,18	10,73	0,13	7,29	0,30
9	10,49	0,26	10,44	0,23	10,60	0,23	10,88	0,15	7,79	0,50
10	10,78	0,29	10,79	0,35	10,91	0,31	11,05	0,17	9,52	1,73
11	11,04	0,26	11,09	0,30	11,15	0,24	11,19	0,14	10,04	0,52
12	11,22	0,18	11,28	0,19	11,30	0,15	11,33	0,14	10,18	0,14
13	11,35	0,13	11,40	0,12	11,42	0,12	11,44	0,11	10,30	0,12
14	11,41	0,06	11,45	0,05	11,49	0,07	11,52	0,08	10,41	0,11
titratie waarde titration value	9,50		9,80		9,55		9,50		9,50	
cm ³ 0.5 n KOH added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	glycoll		glycoll + 0.05% NH ₃		glycoll + 0.25% NH ₃		glycoll + 1.0% NH ₃		glycoll + 25 cm ³ formalin	

Change in the pH values during titrations of glycoll.

Table I.

TABEL II.

Verandering in de pH waarden bij de titraties van glyocol waaraan zoowel ammoniak als formaldehyde zijn toegevoegd.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	glycocol + 0,25% NH ₃ + 3 cm ³ formaline		glycocol + 0,25% NH ₃ + 25 cm ³ formaline		glycocol + 1% NH ₃ + 8 cm ³ formaline		glycocol + 1% NH ₃ + 25 cm ³ formaline	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	8,94	0,16	5,72	0,32	9,65	0,25	9,02	0,66
1	9,10	0,21	6,04	0,36	9,90	0,70	9,68	0,29
2	9,31	0,25	6,40	0,34	10,60	0,31	9,97	0,15
3	9,56	0,30	6,74	0,37	10,91	0,11	10,12	0,09
4	9,86	0,39	7,11	0,92	11,02	0,14	10,21	0,09
5	10,25	0,41	8,03	1,48	11,16	0,06	10,30	0,08
6	10,66	0,35	9,51	0,43	11,22		10,38	0,07
7	11,01	0,11	9,94	0,20			10,45	0,06
8	11,12	0,08	10,14	0,17			10,51	0,04
9	11,20	0,05	10,31	0,11			10,55	0,04
10	11,25		10,42				10,59	
titratie waarde titration value	5,40		5,25		1,60		0,50	
cm ³ 0.5 n KOH added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	glycocol + 0.25% NH ₃ + 3 cm ³ formalin		glycocol + 0.25% NH ₃ + 25 cm ³ formalin		glycocol + 1% NH ₃ + 8 cm ³ formalin		glycocol + 1% NH ₃ + 25 cm ³ formalin	

Change in the pH values during the titrations of glycoll to which ammonia and formaldehyde have been added.

Table II.

TABEL III.

Verandering der pH waarden bij de titraties van glyocol waaraan hexamethyleentetramine is toegevoegd.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	3 g „hexa” in 100 g ged. water		glyocol + 3 g „hexa”		glyocol + 0,05% NH ₃ + 3g „hexa”		glyocol + 3 g „hexa” + 25 cm ³ formaline	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	8,20		7,25		9,22		6,82	
1	11,01	2,81	8,66	1,41	9,38	0,16	6,90	0,08
2	11,21	0,20	9,04	0,38	9,51	0,13	7,01	0,11
3	11,35	0,14	9,24	0,20	9,63	0,12	7,06	0,05
4	11,45	0,10	9,42	0,18	9,74	0,11	7,15	0,09
5	11,52	0,07	9,58	0,16	9,84	0,10	7,24	0,09
6	11,58	0,06	9,75	0,17	9,95	0,11	7,38	0,14
7	11,65	0,07	9,94	0,19	10,10	0,15	7,52	0,14
8	11,72	0,07	10,14	0,20	10,26	0,16	7,78	0,26
9	11,78	0,06	10,39	0,25	10,53	0,27	8,18	0,40
10	11,84	0,06	10,73	0,34	10,88	0,35	9,56	1,38
11			11,02	0,29	11,17	0,29	10,11	0,55
12			11,22	0,20	11,34	0,17	10,35	0,24
13			11,30	0,08	11,44	0,10	10,45	0,10
14			11,36	0,06	11,51	0,07	10,50	0,08
titratie waarde titration value			9,60		9,55		9,55	
cm ³ 0,5 n HOK added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	3g „hexa” + 100 g dist. water		glycoll + 3 g „hexa”		glycoll + 0,05% NH ₃ + 3 g „hexa”		glycoll + 3 g „hexa” + 25 cm ³ formalin	

Change in the pH values during the titrations of glycoll to which hexamethylenetramine has been added.

Table III.

TABEL IV.

Verandering der pH waarden bij de titraties van gelatine oplossingen.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	gelatine alleen		gelatine + 0,2% NH ₃		gelatine + 1% NH ₃		gelatine + 25cm ³ form.		gelatine + 1% NH ₃ + 25 cm ³ form.	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	5,40		9,53		10,23		5,25		6,68	
1	6,08	0,68					5,38	0,13	6,85	0 17
2	7,55	1,47		0,11		0,08	5,62	0,24	7,22	0,37
3	9,12	1,57	9,86		10,48		5,86	0,24	8,71	1,49
4	9,55	0,43		0,15			6,20	0,34	9,73	1,02
5	9,78	0,23	10,01	0,20		0,09	6,65	0,45	10,02	0,29
6	10,01	0,23	10,21	0,21			7,35	0,70	10,21	0,19
7	10,25	0,24	10,42	0,23	10,76	0,15	8,26	0,91	10,34	0,13
8	10,53	0,28	10,65	0,25	10,85	0,21	9,62	1,36		
9	10,80	0,27	10,90	0,17	11,06	0,16	10,12	0,50		
10	10,96	0,16	11,07	0,14	11,22	0,12	10,30	0,18		
11	11,09	0,13	11,21	0,12	11,34	0,11	10,41	0,11		
12	11,15	0,06	11,33		11,45	0,07				
titratie waarde titration value	7,50		7,30		7,55		7,40		2,80	
cm ³ 0,5 n KOH added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	gelatine		gelatin + 0.2% NH ₃		gelatin + 1% NH ₃		gelatin + 25 cm ³ form.		gelatin + 1% NH ₃ + 25 cm ³ form.	

Change in the pH values during titrations of gelatin solutions.

Table IV.

TABEL V.

Verandering der pH waarden bij de titraties van 100 g latex.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	latex		latex + 0,2% NH ₃		latex + 1,2% NH ₃		latex + 1,2% NH ₃ + 7 cm form.		latex + 25 cm ³ form.		latex + 1,2% NH ₃ + 25 cm ³ form.	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	6,25		9,25		10,22		9,14		6,05		6,91	
1	6,38	0,13							6,16	0,11	7,01	0,10
2	6,52	0,14		0,06		0,03		0,08		0,12		0,11
3	6,68	0,16	9,44		10,32		9,38		6,28	0,16	7,12	0,12
4	6,88	0,20							6,44	0,20	7,24	0,14
5	7,12	0,24		0,08		0,04		0,09	6,64	0,16	7,38	0,18
6	7,49	0,37	9,69		10,44		9,64		6,80	0,17	7,56	0,28
7	7,89	0,40							6,97	0,17	7,84	0,56
8	8,36	0,47		0,09		0,05		0,11	7,14	0,21	8,40	0,65
9	8,84	0,48	9,96		10,60		9,98		7,35	0,29	9,05	0,39
10	9,21	0,37						0,12	7,64	0,40	9,44	0,32
11	9,48	0,27		0,11		0,07		0,16	8,04	0,64	9,76	0,23
12	9,71	0,23	10,29		10,82		10,41		8,68	0,53	9,99	0,19
13	9,90	0,19		0,14		0,09		0,19	9,21	0,33	10,18	
14	10,11	0,21	10,43		10,91		10,60		9,54	0,26		
15	10,35	0,24	10,58		11,02		10,81		9,80	0,16		
16	10,63	0,28	10,76		11,14		11,04		9,96			
17	10,86	0,23	10,97		11,28		11,23					
18	11,04	0,18	11,14		11,40		11,39					
19	11,18	0,14	11,29		11,50		11,52					
20	11,29	0,11	11,42		11,59		11,63					
titratie waarde titration value	15,40		15,53		11,68		11,72					
			15,45		15,50		14,25		10,75		7,20	
cm ³ 0.5 n KOH added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	latex		latex + 0.2% NH ₃		latex + 1.2% NH ₃		latex + 1.2% NH ₃ + 7 cm ³ form		latex + 25 cm ³ form.		latex + 1.2% NH ₃ + 25 cm ³ form.	

TABEL VI.

Verandering der pH waarden bij de titraties van 100 g latex, waaraan behalve ammoniak opklimmende hoeveelheden formaline zijn toegevoegd.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	latex + 0,2% NH ₃		latex + 1% NH ₃		latex + 1% NH ₃ + 1 cm ³ form.		latex + 1% NH ₃ + 4 cm ³ form.		latex + 1% NH ₃ + 6 cm ³ form.		latex + 1% NH ₃ + 8 cm ³ form.	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	9,10		10,14		10,10		9,58		9,01		7,00	
1		0,06		0,03		0,02		0,03		0,05	7,11	0,11
2											7,22	0,13
3	9,29		10,22		10,15		9,66		9,15		7,35	0,22
4		0,06		0,04		0,02		0,04		0,07	7,57	0,25
5											7,82	0,34
6	9,48		10,34		10,21		9,78		9,37		8,16	0,39
7		0,11		0,05		0,05		0,07		0,11	8,55	0,43
8									9,59		8,98	0,36
9	9,79	0,11	10,50	0,07	10,35	0,07	9,99	0,12	9,70	0,12	9,34	0,28
10	9,90	0,12	10,57	0,08	10,42	0,08	10,11	0,12	9,82	0,18	9,62	0,24
11	10,02	0,13	10,65	0,08	10,50	0,09	10,23	0,12	10,00	0,20	9,86	0,22
12	10,15	0,16	10,73	0,10	10,59	0,11	10,35	0,18	10,20	0,22	10,08	0,27
13	10,31	0,17	10,83	0,13	10,70	0,12	10,53	0,21	10,42	0,23	10,35	0,24
14	10,48	0,20	10,96	0,14	10,82	0,15	10,74	0,18	10,65	0,20	10,59	0,23
15	10,68	0,18	11,10	0,13	10,97	0,13	10,92	0,16	10,85	0,18	10,76	0,14
16	10,86	0,16	11,23	0,11	11,10	0,12	11,08	0,15	11,03	0,15	10,90	0,12
17	11,02	0,13	11,34	0,10	11,22	0,09	11,23	0,13	11,18	0,11	11,02	0,09
18	11,15	0,11	11,44	0,08	11,31	0,09	11,36	0,09	11,29	0,09	11,11	0,09
19	11,26		11,52		11,40		11,45		11,38		11,20	
titratie waarde titration value	14,55		14,55		14,60		13,55		13,10		12,60	
cm ³ 0,5 n KOH added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	latex + 0,2% NH ₃		latex + 1% NH ₃		latex + 1% NH ₃ + 1 cm ³ form.		latex + 1% NH ₃ + 4 cm ³ form.		latex + 1% NH ₃ + 6 cm ³ form.		latex + 1% NH ₃ + 8 cm ³ form.	

Change in the pH values during titrations of 100 g latex to which ammonia and increasing amounts of formalin have been added.

Table VI.

TABEL VII.

Verandering der pH waarden bij de titraties van 100 g latex waaraan opklimmende hoeveelheden ammoniak zijn toegevoegd.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	latex + 0,1% NH ₃		latex + 0,3% NH ₃		latex + 0,5% NH ₃		latex 0,7% NH ₃		latex + 1,0% NH ₃		latex + 1,3% NH ₃	
	ge- woon	+ form.	ge- woon	+ form.	ge- woon	+ form.	ge- woon	+ form.	ge- woon	+ form.	ge- woon	+ form.
0	8,50	5,91	9,60	6,19	9,90	6,46	10,04	6,62	10,21	6,76	10,35	6,91
1	8,71	6,09		6,39		6,62		6,75		6,90		7,06
2	8,84	6,28		6,51		6,78		6,88		7,03		7,18
3	8,96	6,45	9,78	6,71	10,04	6,94	10,19	7,09	10,32	7,20	10,48	7,35
4	9,09	6,66		6,92		7,16		7,29		7,41		7,61
5	9,21	6,88		7,14		7,42		7,60		7,78		8,00
6	9,33	7,12	9,99	7,47	10,22	7,92	10,38	8,12	10,50	8,32	10,64	8,53
7	9,46	7,39	10,08	7,99	10,30	8,48	10,43	8,77	10,57	8,90		9,03
8	9,58	7,75	10,17	8,66	10,39	8,93	10,50	9,17	10,65	9,25		9,39
9	9,70	8,36	10,27	9,14	10,49	9,30	10,60	9,47	10,75	9,55	10,86	9,70
10	9,83	8,95	10,39	9,51	10,60	9,58	10,72	9,75	10,86	9,78	10,95	9,92
11	9,99	9,33	10,55	9,74	10,73	9,85	10,86	9,95	10,98	9,98	11,06	
12	10,19	9,62	10,73	9,91	10,89	10,01	11,01		11,11		11,19	
13	10,40	9,86	10,93	10,06	11,07		11,16		11,25		11,35	
14	10,66	10,00	11,19	10,23	11,28		11,35		11,42		11,48	
15	10,86		11,36	10,38	11,45		11,51		11,55		11,61	
16	11,04		11,52		11,61		11,65		11,67		11,72	
17	11,21		11,64		11,72		11,75		11,78		11,82	
18	11,36		11,73		11,81		11,83		11,86		11,91	
19	11,50											
20	11,62											
titratie waarde titration value	13,45	9,00	13,35	7,50	13,54	6,50	13,50	6,25	13,45	6,05	13,50	5,95
cm ³ 0,5 n KOH added	nor- mal	+ form.	nor- mal	+ form.	nor- mal	+ form.	nor- mal	+ form.	nor- mal	+ form.	nor- mal	+ form.
	latex + 0,1% NH ₃		latex + 0,3% NH ₃		latex + 0,5% NH ₃		latex 0,7% NH ₃		latex + 1,0% NH ₃		latex + 1,3% NH ₃	

Change in pH values during titrations of 100 g latex to which increasing amounts of ammonia have been added.

Table VII.

TABEL VIII.

Verandering der pH waarden bij de bepaling van het KOH
getal van latex op verschillende wijzen.

cm ³ 0,5 n KOH toegevoegd	100 g latex + 0,7% NH ₃		100 g latex + 0,7% NH ₃ + 4 cm ³ forma- line		100 g latex + 0,7% NH ₃ + eerst 3 cm ³ KOH daarna 4 cm ³ formaline		100 g latex + 0,7% NH ₃ + eerst 6 cm ³ KOH daarna 4 cm ³ formaline	
	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
0	10,01		9,12		10,02		10,01	
1		0,04		0,06		0,04		0,03
2								
3	10,13		9,30		10,14		10,11	
4		0,06		0,13	9,45	0,10		0,06
5					9,55	0,13		
6	10,31	0,06	9,69	0,12	9,68	0,13	10,28	
7	10,37	0,09	9,81	0,17	9,81	0,14	9,82	0,14
8	10,46	0,11	9,98	0,22	9,95	0,19	9,96	0,16
9	10,57	0,11	10,20	0,23	10,14	0,20	10,12	0,22
10	10,68	0,11	10,43	0,25	10,34	0,26	10,34	0,26
11	10,79	0,13	10,68	0,26	10,60	0,25	10,60	0,24
12	10,92	0,14	10,94	0,22	10,85	0,21	10,84	0,21
13	11,06	0,13	11,16	0,15	11,06	0,17	11,05	0,17
14	11,19	0,12	11,31	0,12	11,23	0,14	11,22	0,13
15	11,31	0,10	11,43	0,12	11,37	0,12	11,35	0,11
16	11,41	0,09	11,55	0,07	11,49	0,09	11,46	0,08
17	11,50		11,62		11,58		11,54	
titratie waarde titration value	12,50		11,00		11,00		10,90	
cm ³ 0,5 n KOH added	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH	pH	Δ pH
	100 g latex + 0,7% NH ₃		100 g latex + 0,7% NH ₃ + 4 cm ³ formalin		100 g latex + 0,7% NH ₃ + 3 cm ³ KOH + 4 cm ³ forma- line		100 g latex + 0,7% NH ₃ + 6 cm ³ KOH + 4 cm ³ forma- line	

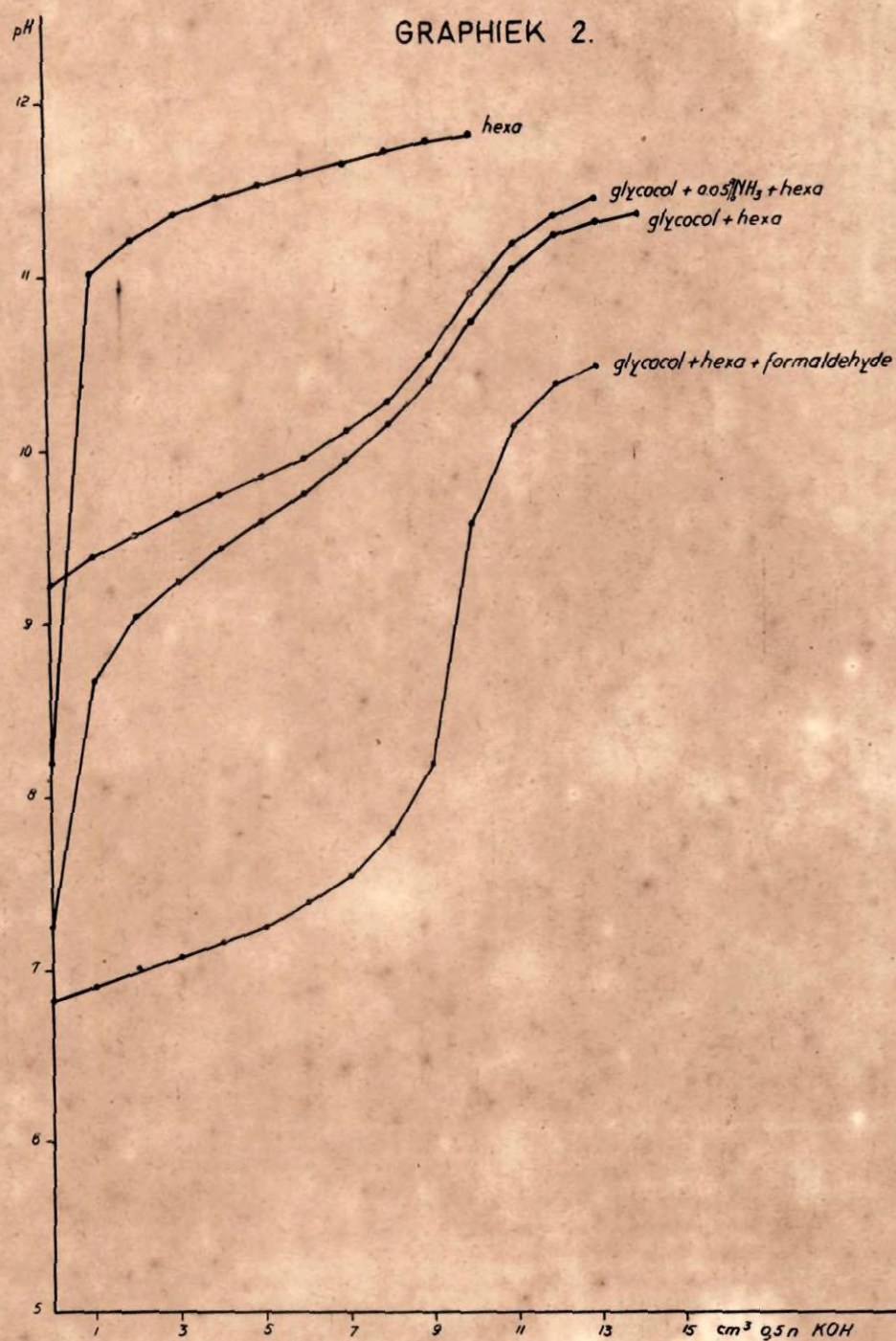


Graphiek 1: Titratiekurven van glycol

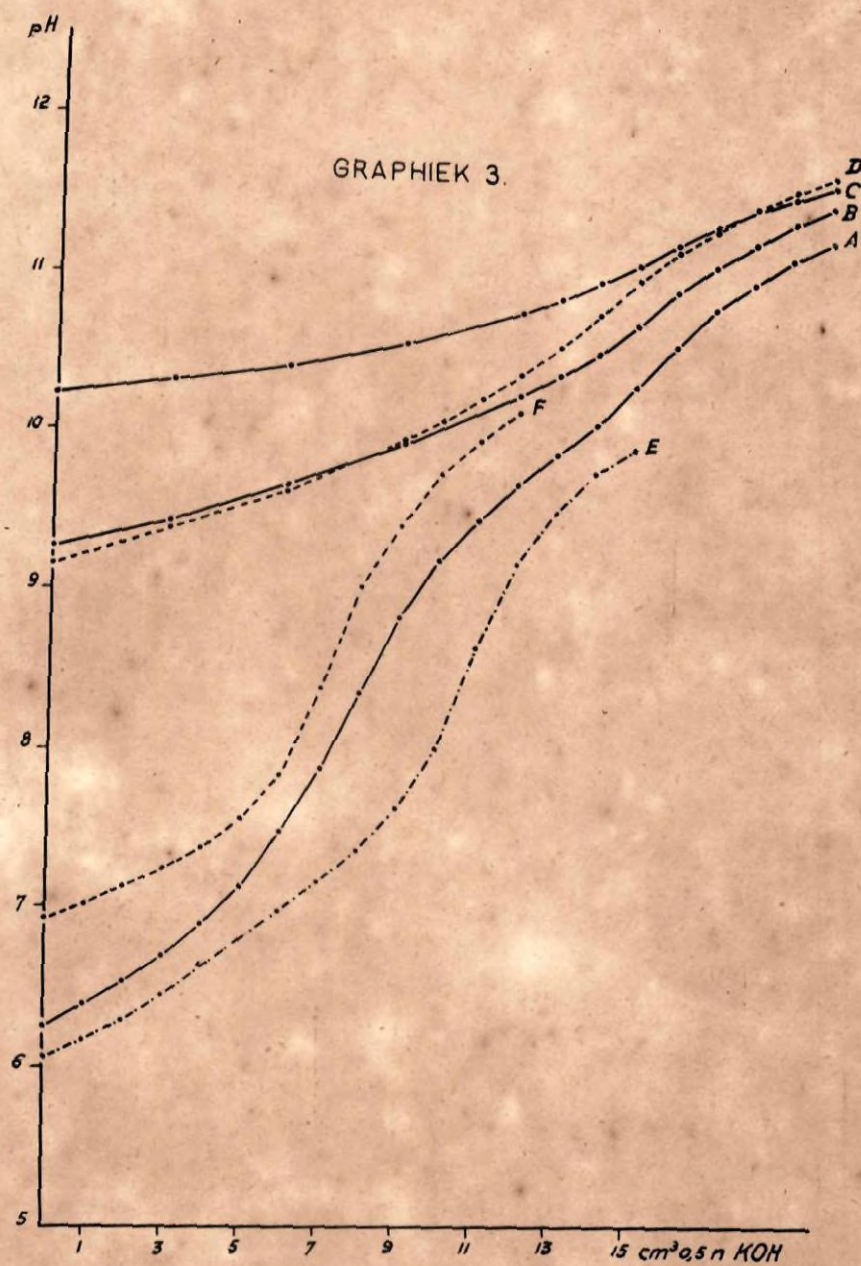
Graph 1: Titrationcurves of glycoll

- A 100 cm³ water + 3,75 mg glycol
- B 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 0,05 ammonia
- C 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 1% ammonia
- D 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 25 cm³ formaline
- E 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 0,25% ammonia + 3 cm³ formaline
- F 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 0,25% ammonia + 25 cm³ formaline
- G 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 1% ammonia + 8 cm³ formaline
- H 100 cm³ water + 3,75 mg glycol + 1% ammonia + 25 cm³ formaline

GRAPHIEK 2.



Graphiek 2: Titratiekurven van glyocol waaraan hexamethyleentetramine is toegevoegd.
Graph 2: Titrationcurves of glycoll to wich hexamethylenetetramine has been added.



Graphiek 3: Titratiekurven van 100 g latex

Graph 3: Titrationcurves of 100 g latex

A latex

B " + 0,2% NH_3

C " + 1,2% NH_3

D " + 1,2% " + 7 cm^3 formaline

E " + 25 cm^3 formaline

F " + 1,2% NH_3 + 25 cm^3 formaline