

Herzen, als das Ansehen des Vereins deutscher Chemiker und hiermit des Chemikerstandes dauernd zu fördern und den Chemikern im Staat die Hochachtung und Geltung mit erringen zu helfen, die ihren Leistungen und ihrer Bedeutung für den Staat und für alle seine Bürger entsprechen.

Es wurden in den Sitzungen bis einschließlich Oktober 1926, abgesehen von einer großen Anzahl kleinerer wissenschaftlicher und technischer Mitteilungen, 230 Vorträge gehalten, die sehr häufig mit Vorführungen von Experimenten, Lichtbildern, Ausstellungsobjekten verbunden waren. Technische Besichtigungen fanden 34 statt und 30 besondere gesellige Veranstaltungen außer den sich an fast alle Vortragsabende anschließenden gemütlichen Nachsitzungen. Die 230 Vorträge — die Namen der Vortragenden sind in Klammern beigefügt — behandelten folgende Gebiete, wobei dieselben Redner mehrfach über Themen aus dem gleichen Gebiete sprachen:

Allgemeine und analytische Chemie (K. Arndt, A. Binz, A. Stock, I. Traube, W. Peters, H. Wolff, P. Walden, K. Rosenmund, W. Böttger).

Mathematik, Physik, physikalische Chemie (P. Köthner, A. Buß, Donath, A. Neuburger, W. Scheffer, V. Engelhardt, W. von Bolton, B. Glatzel, W. Wedding, L. Michaelis, S. Loewe, A. Berger, W. Bloch, H. H. Franck, Wolf, I. Müller, A. Mark).

Radioaktive Stoffe (W. Marekwald, E. Rosenberg).

Anorganische Chemie und anorganische Großindustrie (F. Lüty, P. Köthner, A. Neuburger, M. K. Hoffmann, M. Bodenstein, M. Voigt, K. Mehner, H. Großmann, E. Auerbach, A. Hesse, R. Funk, C. R. Böhmer, H. Reisenegger, A. Schaarschmidt, H. H. Franck, L. Millbradt).

Organische Chemie (Fr. Sachs, M. Weger, G. Schroeter, O. Poppenberg, W. Schrauth).

Zucker, Stärke, Dextrin (J. Wolfmann, Fr. Herzfeld).

Glas, Keramik, Baustoffe (G. Rauter, A. Voelker, Heinicke, F. Singer).

Textilchemie, Cellulose, Papier (Hömörg, K. Süvern, N. M. Geidukow, G. Schwalbe, S. Ferenczi, A. Eichengrün, G. Bonwitt, H. Glaffey).

Harze, Öle, Fette, Seifen (W. Connstein, D. Holde, H. Herzfeld, W. Fahrion, R. Cohn, H. Wolff).

Kautschuk (S. Axelrod, P. Alexander).

Lacke, Kolloide (K. Arndt, H. Wolff, Freundlich).

Farbstoffe und Farbenkunde (A. Lehne, K. Süvern, G. Detsinyi, W. Mecklenburg, W. Ostwald, H. Dersin).

Photochemie und Photographie (Sedlaczek, P. Jesserich, Schultz-Hencke, W. Scheffer, A. Buß, H. Lehmann, J. Lützen, O. Mentte, J. Eggert).

Nahrungsmittelchemie und Futtermittel (v. Buchka, M. Vogtherr, E. Parow, E. Glanz, H. Pringsheim, P. Lindner, W. Scheffer, G. Eichelbaum, C. Brahm, H. Wolff).

Wasser, Abwässer (C. Weigelt, W. Lohmann, H. Vogtherr, D. Holde).

Mikrochemie (L. Michaelis).

Metalle, Edelmetalle (H. Wedding, Bauer, A. Neuburger, J. Mehrrens jun., J. Loevy, K. Arndt, W. Mathesius, H. Erdmann, H. Rabe).

Elektrotechnik (K. Arndt).

Brennstoffe, Feuerungen, Regenerator (v. Ihering, B. Block, F. Warschauer, Tübben, W. Mathesius).

Fabrikanlagen, Maschinen, Apparaturen (H. Rabe, A. Voelker, v. Vietinghoff-Scheel, F. Bennigson, M. Samter, Urtel, C. v. Grueber, Schmidt, V. Funk, K. Arndt, A. Schaarschmidt).

Laboratoriumspraxis (M. Vogtherr, E. Müller, F. Stockhausen, E. Auerbach, Sobernheim, Frederking, Friedrichs, Loewe, H. Rabe, Block, L. Wickop).

Biologie und Gärungsgewerbe (P. Lindner, E. Buchner, H. Lange, Sobernheim, E. Krause, H. Pringsheim, R. Knoblauch).

Physiologische, medizinische, pharmazeutische Chemie (L. Spiegel, Weichert, W. Löb, H. Thoms, Liefmann, Zuntz, W. Cronheim, G. Glücksmann, C. Brahm, G. Eichelbaum, Joachimoglu, J. Schumacher).

Bakteriologie, Desinfektion, Konservierung (Ditt-horn, F. Moll, W. Henneberg, P. Lindner, Rathgen).

Hygiene, Unfallverhütung (Wendt, A. Eichengrün, K. v. Damm, Borutta, G. Jäckel, W. Allner).

Wirtschaftliche Fragen (C. A. Hartung).

Geschichte der Chemie (P. Diergart, J. Ephraim, W. Brieger).

Unterricht (v. Ihering, A. Binz, G. Schroeter, A. Stock, Körner).

Chemie und Chemiker im Ausland (Plath, V. Samter, J. Ephraim, Th. Diehl, A. Hartwig, H. Großmann, H. Alexander, W. A. Dyes, K. Löffl, Nissen-Meyer, P. Lindner).

Patentwesen (J. Ephraim, C. Wiegand, H. Schott, W. Karsten, A. Mestern, W. Gürler, Th. Diehl).

Zoologie (Heinroth). [A. 279.]

Der Kautschuk.

Ein Rückblick

von Dr. P. ALEXANDER, Charlottenburg.

(Eingeg. 5. Nov. 1926.)

Nachdem im Jahre 1736 der französische Forscher de la Condamine die wissenschaftliche Welt zum ersten Male auf den Kautschuk aufmerksam gemacht hatte, blieb dieser eigenartige Rohstoff fast 170 Jahre lang von der chemischen Wissenschaft nahezu unbedacht, auch noch zu einer Zeit, als die Verarbeitung des Kautschuks zu Kautschukwaren sich bereits zu einem bedeutenden Industriezweig entwickelt hatte, und Kautschukzeugnisse unentbehrliche Hilfsmittel der experimentellen Forschungsarbeit geworden waren. In den Lehrbüchern der organischen Chemie wurde noch in

jüngerer Zeit des Kautschuks nur mit wenigen Worten Erwähnung getan, in der Regel in Verbindung mit Stoffen, die wie Gummigut, Euphorbium oder Asa Foetida mit dem Kautschuk nicht das Geringste zu tun haben. Erst die mühevollen, mit einem großen Aufwand von experimenteller Arbeit und experimentellem Geschick durchgeführten Veröffentlichungen von Harries lenkten vom Jahre 1905 ab die Aufmerksamkeit der gesamten wissenschaftlichen Welt auf den Kautschuk hin, und damit begann ein Zeitraum register wissenschaftlicher Erforschung des Kautschuks. Als im Anschluß an diese, der Aufklärung der Konstitution des Kautschukkohlenwasserstoffes gewidmeten Arbeiten auch die auf die Synthese des Kautschuks gerichteten Bemühungen, an denen, neben Harries und seinen Mitarbeitern im besonderen Fritz Hofmann und andere Chemiker der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Leverkusen sich beteiligt hatten, zu einem vollen Erfolge geführt zu haben schienen, erreichte das allgemeine wissenschaftliche Interesse für den Kautschuk einen Höhepunkt, der auf der Jahresversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i. Br. im Jahre 1912 sichtbaren Ausdruck fand. Leider folgte der damaligen Begeisterung sehr bald die Ernüchterung. Schon im Jahre 1914 gab Harries selbst die von ihm aufgestellte Dimethylcyclooctadienformel auf, und nach dem gegenwärtigen Stand der Forschung muß angenommen werden, daß der Kautschukkohlenwasserstoff durch ein einfaches Formelbild überhaupt nicht veranschaulicht werden kann, daß er vielmehr ein Gemenge veränderlicher Molekularkomplexe darstellt. Aus diesem Grunde ist es nicht überraschend, daß auch von einer „Synthese“ des Kautschuks nur in dem Sinne gesprochen werden kann, daß es gelungen ist, auf künstlichem Wege Stoffe zu gewinnen, deren Eigenschaften sich denen der natürlichen Kautschukarten mehr oder weniger weitgehend annähern. Es wird in folgendem noch davon die Rede sein, aus welchen Gründen synthetischer Kautschuk mit dem natürlichen Kautschuk kaum jemals in wirtschaftlichen Wettbewerb wird treten können.

Ungefähr gleichzeitig mit den rein wissenschaftlichen Arbeiten nahmen etwa um die Jahrhundertwende die Bemühungen ihren Anfang, den mannigfachen technischen Problemen des Kautschuks mit den Hilfsmitteln der Analyse näher zu kommen. R. Henriques in Berlin und C. O. Weber in London waren die ersten, die Methoden ausarbeiteten, um Kautschukerzeugnisse zu analysieren. Die eigentliche Kautschuksubstanz kann bei diesen Analysenverfahren nur unmittelbar aus der Differenz bestimmt werden. Bei der Mannigfaltigkeit der Stoffe, die, neben Kautschuk, bei der Herstellung von Kautschukerzeugnissen Verwendung finden, kann die hierbei erreichbare Genauigkeit nur eine angenäherthe sein. Zahlreiche Forscher machten es sich deshalb zur Aufgabe, Methoden zur unmittelbaren Bestimmung des Kautschuks auszuarbeiten. Derivate des Kautschuks, wie die Nitrosite und das Tetrabromid, sollten diesem Zwecke nutzbar genutzt werden. Keiner dieser Versuche hat aber zu einem ausreichend befriedigenden Ergebnis geführt. Auch dies erklärt sich aus der Tatsache, daß alle diese Bemühungen von der unzutreffenden Voraussetzung ausgehen, man habe beim Kautschuk und seinen Derivaten es mit einheitlichen chemischen Verbindungen zu tun.

In weit stärkerem Maße als bei der theoretischen Erforschung machen sich Umwälzungerscheinungen auf dem Gebiete der Kautschukerzeugung gel-

tend. Bis zum Jahre 1905 war es ausschließlich Wildkautschuk, der zur Deckung des Weltverbrauchs zur Verfügung stand. Im Jahre 1905 belief sich der Weltverbrauch auf 60 000 t. Der Güte und Menge nach stand hierbei der brasilianische Parakautschuk an erster Stelle. Zehn Jahre später war der Weltverbrauch bereits auf 150 000 t angewachsen, von denen 100 000 t plantagenmäßig gewonnen und nur 50 000 t als Wildkautschuk gesammelt wurden. Nach weiteren zehn Jahren, 1925, hatte sich der Weltverbrauch auf 500 000 t gesteigert. Trotzdem ist im gleichen Zeitraum die Erzeugung an Wildkautschuk auf nur 30 000 t zurückgegangen. Man braucht die Zahlen des Weltverbrauchs an Kautschuk:

Tonnen	Jahr
30 000	1895
60 000	1905
150 000	1915
500 000	1925

nur nebeneinander zu stellen, um es verständlich zu finden, daß einer derartigen Steigerung des Weltverbrauchs, die bei keinem anderen der bedeutungsvollen mineralischen, animalischen und vegetabilischen Rohstoffe in irgendwie vergleichbarer Weise wiederkehrt, Ursachen von weittragender wirtschaftlicher Bedeutung zugrunde liegen müssen. Nachdem zunächst in der Bekleidungsindustrie — für die Herstellung von Gummischuhen und wasserdichten Stoffen — der Kautschuk Anfang des 19. Jahrhunderts die erste technische Verwendung gefunden hatte, waren es vorwiegend die elektrischen Eigenschaften des Kautschuks, die dann bis etwa zur Jahrhundertwende seine weitgehende Bedeutung für die Entwicklung des modernen Kulturlebens begründeten. Dieser sachlichen Bedeutung entsprach aber keineswegs die Entwicklung des Massenverbrauchs, der, wenn er auch eine ständige Steigerung erfuhr, mäßige Grenzen nicht überschritt. Erst die Verwendung des Kautschuks für Fahrzeug- und insbesondere für die Kraftwagengbereifung hatte eine gewaltige Steigerung des Weltverbrauchs an Kautschuk zur Folge. Zieht man in Betracht, daß gegenwärtig mehr als drei Viertel des erzeugten Kautschuks zur Kraftwagengbereifung verwendet werden, so ergibt sich, daß für andere Zwecke die Steigerung des Kautschukverbrauchs sich in mäßigen Grenzen gehalten hat. Der Verbrauch an Kautschuk für andere Zwecke als die Kraftwagengbereifung dürfte sich für den Zeitraum 1905—1925, wie in dem vorangegangenen Jahrzehnt, ungefähr verdoppelt haben.

Vergleicht man den Weltverbrauch an Kautschuk im Jahre 1905, dem Zeitpunkt, an dem die Versuche zur Herstellung von synthetischem Kautschuk einzusetzen, mit dem Weltverbrauch im Jahre 1925, so muß es einleuchtend erscheinen, daß kein industrieller Betrieb mit einer solchen Entwicklung des Plantagenbaues würde Schritt halten können. Zieht man weiter in Betracht, daß in dem gleichen Zeitraum von zwanzig Jahren der Kautschukpreis von etwa M. 13,— für das Kilo auf weniger als M. 4,— gesunken ist, so ist ohne weiteres klar, daß die Herstellung von Kautschuk durch Polymerisation künstlich gewonnener Kohlenwasserstoffe auch danu niemals Aussicht haben könnte mit dem natürlichen Kautschuk in wirtschaftlichen Wettbewerb zu treten, wenn es sich bei synthetischem und Naturkautschuk um vollkommen übereinstimmende Stoffe handeln würde.

Da, wie bereits erwähnt, die Hauptmenge des erzeugten Kautschuks für die Kraftwagengbereifung Verwendung findet, ist die Steigerung des Weltverbrauchs an Kautschuk ein getreues Bild der Ausbreitung, welche

im gleichen Zeitraum der Kraftwagenverkehr erhalten hat. Dieses Bild ist aber nicht erschöpfend, denn der Rohkautschuk ist zwar die hauptsächlichste, keineswegs aber die einzige Quelle der zur Verarbeitung gelangenden Kautschuksubstanz. Neben dem Rohkautschuk wird Kautschuksubstanz, welche den Kreislauf vom Rohkautschuk bis zur verbrauchten Kautschukware bereits durchlaufen hat, in einem Umfange der Kautschukwirtschaft nutzbar gemacht, von dem der Fernerstehende sich keine zutreffende Vorstellung zu machen pflegt. Die Vorurteile, die vorwiegend in Verbraucher-, aber auch in Erzeugerkreisen, insbesondere auf dem europäischen Kontinent und vor allem in Deutschland, gegen den sogenannten „regenerierten“ Kautschuk bestanden haben und noch immer herrschen, bringen es mit sich, daß statistische Zahlen nur für den amerikanischen Verbrauch und auch da nur für einen Zeitraum von etwa 5–6 Jahren vorhanden sind. Bereits im Jahre 1919 wurden allein in den Vereinigten Staaten von Amerika etwa 70000 t Kautschukregenerate verarbeitet, eine Menge, die sich im Jahre 1926 mehr als verdoppelt hat. Der gegenwärtige Weltverbrauch an Kautschukregeneraten ist auf mehr als 200000 t im Jahr zu schätzen, so daß bei einem durchschnittlichen Kautschukgehalt von etwa 60% sich ein Weltverbrauch von 120000 t Kautschuk in Form von Kautschukregenerat ergibt. Die Menge des Kautschuks also, die aus Regeneraten stammt und der Wiederverarbeitung im Jahre 1926 zugeführt wurde, ist annähernd ebenso groß, wie der gesamte Weltverbrauch an Kautschuk im Jahre 1915. Trotz aller Vorurteile haben also die Kautschukregenerate für die Kautschukwirtschaft eine ausschlaggebende Bedeutung gewonnen, die auch dann unverändert bestehen bleiben würde, wenn, was wenig wahrscheinlich ist, die Kautschukpreise wesentlich unter die gegenwärtige Grenze sich senkten.

Im Gegensatz zu der Entwicklung der Kautschukerzeugung und des Weltverbrauchs hat die Kautschuktechnik als solche im Verlauf der letzten vergangenen Jahrzehnte einen ruhigen Verlauf genommen. Die Verfahren zur Herstellung der Kautschukmischung, der Formgebung und der Vulkanisation sind in ihren Grundzügen die gleichen geblieben. Einen gewissen Einfluß auf die Entwicklung der Kautschuktechnik hat der Plantagenbau dadurch ausgeübt, daß der Waschprozeß, in früheren Jahrzehnten eine unbequeme und bedeutungsvolle Vorarbeit bei der Herstellung von Kautschukwaren, an die Erzeugungsstätten des Rohkautschuks verlegt worden ist. Der Plantagenbau liefert den Rohkautschuk in einer sehr reinen Form, welche die unmittelbare Verarbeitung zuläßt. Wildkautschuk muß noch immer dem Waschprozeß unterzogen werden, spielt aber, wie die oben angeführten Zahlen zeigen, im Vergleich zur gesamten verarbeiteten Kautschukmenge keine wesentliche Rolle mehr.

Als eine Umwälzung der Kautschuktechnik kann man dagegen in gewissem Sinne die Einführung der sogenannten Vulkanisationsbeschleuniger auffassen. Die Beobachtung, daß bestimmte anorganische Stoffe, insbesondere Bleioxyd, Magnesiumoxyd und Zinkoxyd einen merkbaren Einfluß auf den Verlauf der Vulkanisation und auf die Eigenschaften der gewonnenen Vulkanisate ausüben, liegt weit zurück, doch erst die eingehenden Arbeiten, welche von Chemikern der Elberfelder Farbenfabriken auf dem Gebiet der Kautschuksynthese ausgeführt wurden, führten mittelbar zu der Feststellung, daß gewisse organische Verbindungen einen so starken Einfluß auf den Verlauf des Vulkanisationsprozesses ausüben, daß gleiche Vulkanisationswirkungen

sowohl in wesentlich kürzerer Zeit, als auch bei erheblich niedrigeren Temperaturen herbeigeführt werden können. Hierdurch werden aber, abgesehen von anderen technischen Vorteilen, die Herstellungskosten der Kautschukwaren in vielen Fällen herabgesetzt.

Das Gebiet der Herstellung organischer Vulkanisationsbeschleuniger ist in den vergangenen Jahrzehnten insbesondere von amerikanischen Chemikern nach allen Richtungen hin durchforscht worden, mit dem Ergebnis, daß die mannigfachsten organischen Verbindungen sich als starke Vulkanisationsbeschleuniger erwiesen haben. In Deutschland haben die Patente der Elberfelder Farbenfabriken die Betätigung auf diesem Gebiete stark eingeengt. Der Ruhm, organische Beschleuniger zuerst in die Kautschuktechnik eingeführt zu haben, wird zuweilen von amerikanischen Forschern in Anspruch genommen. Es kann dahingestellt bleiben, ob diesen Ansprüchen ein berechtigter Kern zugrunde liegt. Das Verdienst, zuerst auf die Bedeutung der Anwendung organischer Beschleuniger hingewiesen und der Industrie brauchbare Beschleuniger zur Verfügung gestellt zu haben, kann den Elberfelder Farbenfabriken in keinem Falle streitig gemacht werden.

Es ist schwer, vorauszusagen, ob die kommenden Jahrzehnte eine gleich stürmische Entwicklung der Kautschukwirtschaft bringen werden wie die vergangenen. Die Bedeutung des Kautschuks für die Kraftwagenerbereitung dürfte kaum mit der gleichen Schnelligkeit den Weltverbrauch in die Höhe treiben. Dagegen darf man es als wahrscheinlich ansehen, daß der Kautschuk, der durch keinen anderen Rohstoff ersetzt werden kann, seinerseits aber in einem sehr ausgedehnten Maße an die Stelle anderer Rohstoffe zu treten vermag, sich neue Verwendungsgebiete in einem Umfange erschließen wird, daß der Weltverbrauch sich auch künftig um ein Vielfaches der gegenwärtigen Menge erhöht. Man darf deshalb auf dem Gebiete des Kautschuks auch in den kommenden Jahrzehnten auf Überraschungen gefaßt sein.

[A. 314.]

Untersuchungen über das Braunstein-element

von K. ARNDT, H. WALTER und E. ZENDER, Charlottenburg.

(Eingeg. 2. Okt. 1926.)

Bei der Fabrikation der galvanischen Elemente, welche für das Fernsprechwesen, die Kleinbeleuchtung und neuerdings in gewaltigen Mengen für Radiobatterien dienen, wird um einen Stab aus gut leitender Kunstkohle ein feingepulvertes Gemisch aus Braunstein und Graphit gepreßt, in Gaze gewickelt und mit einem Faden umschnürt. Diese „Puppe“ wird in einen Zinkbecher gesetzt, welcher den anderen, den negativen Pol des Elementes bildet. Als Elektrolyt dient eine fast gesättigte Chlorammoniumlösung, der als Verdickungsmittel Mehl zugesetzt ist. Schätzungsweise werden jährlich mehrere Hundert Millionen Braunstein-elemente hergestellt. Berlin ist ein Hauptort dieser Fabrikation.

Diese auf viele größere und kleine Betriebe verteilte Industrie krankt daran, daß der Prozentsatz an Ausschuß auch bei sorgfältigem Betriebe nicht gering ist. Viele Batterien gehen vorzeitig zugrunde, lange bevor der in ihnen aufgespeicherte Energievorrat erschöpft ist; öffnet man sie, so erblickt man in den schadhaften Zinkbechern Löcher, aus denen der salbenartige Elektrolyt herausgequollen ist, so daß Kurzschluß zwischen benachbarten Elementen entstand. Oft läßt sich die genaue Ursache