

Solen zu beobachtende Strömungsdichroismus auch dort für das Vorhandensein einer solchen Anisotropie. —

Dr. H. Koller-Aeby, Winterthur: „Niederschläge des kolloiden Silbers im entzündeten Gewebe.“

Das Silber findet sich ganz überwiegend in den entzündeten Stellen selbst oder in Geweben, welche unter dem Einfluß des hoch fieberhaften Verlaufes Veränderungen, d. h. Schädigungen erlitten hatten, so in der Leber, in der Milz und ganz besonders in den Nieren. An Hand von Mikrophotogrammen über diese Silberniederschläge und von Bildern von Niederschlägen, welche durch Injektion in die Eileiter gewonnen wurden, oder durch direkte Injektion in den lebenden Muskel konnte gezeigt werden, wie die mit dem galvanischen Strom, also mittels Iontophorese durch die unverletzte Haut eingeführten Silberionen sich im Unterhautzellgewebe zu ganz ähnlichen Silberkörnchen zusammenlagern, mit dem Unterschied, daß diese oft kristallinischen Bau zu haben scheinen. Vortr. bemerkt, daß er mit Durchspülungen der Eileiter mit kolloidalem Silber sehr gute Erfahrungen bei der Gonorrhoe gemacht hat. Die Wirkung des kolloidalen Silbers führt Vortr. auf die elektive lokale Niederschlagsbildung im entzündeten oder geschädigten Gewebe durch lokale Azidose und Abbau der Silberionen zurück. Die therapeutische Wirkung ist ähnlich wie diejenige des Höllensteins, das kranke Gewebe wird weggeätzt, das gesunde Gewebe dagegen vom Silber nicht angegriffen, vielmehr zum regenerativen Prozeß angeregt. —

#### 4. Hauptversammlung der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft.

(Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure e. V.)

Frankfurt, 15. bis 18. Juni 1930.

Vorsitzender: Clouth, Köln.

P. Bary, Paris: „Über Kautschukstruktur auf Grund von Quellungsversuchen in verschiedenen Flüssigkeiten“ (vortragen von Prof. E. Hauser).

Vortr. sucht neues Beweismaterial zur Stützung der Hypothese aufzuführen, die annimmt, daß der Kohlenwasserstoff im vulkanisierten Zustand aus einer innigsten Mischung verschiedener Polymerisationsstufen des Isoprens besteht; der in dieser Mischung vorliegende niedrigste Polymerisationsgrad hängt von der Temperatur und der Vorgeschichte des Präparates ab. Der Kautschuk besteht somit aus Anteilen verhältnismäßig hohen Polymerisationsgrades, die aus langen Molekülketten gebildet sind, und aus solchen Anteilen, die durch kurze Ketten charakterisiert erscheinen. In der vermutlich kontinuierlichen Serie von Polymerisationsgraden kann man zwei Gruppen unterscheiden, die sich durch die Verschiedenheit ihrer Diffusionsfähigkeit in Kautschuklösungsmitteln zu erkennen geben. Vortr. nimmt an, daß der leichter diffundierende Anteil ( $\alpha$ ) in dem an sich weniger leicht diffundierenden ( $\beta$ ) gelöst ist. Die Ineinanderlöslichkeit oder Mischbarkeit des Kautschuks  $\alpha$  und  $\beta$  fordert, daß man die durch ihre Mischung gebildete Substanz nicht nur als Lösungsmittel für den am leichtesten diffundierbaren Kautschukkohlenwasserstoff, sondern auch für viele andere Kohlenwasserstoffe auffaßt, die zum Kautschuk eine ausgesprochene Affinität aufweisen. Man muß daher den Kautschuk ebenso wie andere kolloide Materialien, z. B. Gelatine, Celluloseester usw., als Lösungsmittel zahlreicher Substanzen auffassen, in denen sie sich schließlich selbst auflösen können, wenn ihre Quellung bis zu diesem Grad gesteigert werden kann. Vortr. konnte zeigen, daß vulkanisierter oder nichtvulkanisierter Kautschuk sich bei der Osmose genau so verhält wie ein Lösungsmittel gegenüber Kohlenwasserstoffen, genau so wie sich Wasser gegenüber Ammoniak nach den theoretischen Überlegungen von Nernst über die Gasosmose verhalten muß. Die Löslichkeit verschiedener fester Substanzen wie des Schwefels und der Harze konnte ebenfalls durch die osmotischen Eigenschaften von Kautschukmembranen gezeigt werden. Die vorliegende Arbeit weist die auf Grund neuerer Versuche über die Dampfspannung von Gallerten entwickelte Auffassung zurück und bringt neue Beiträge zur Frage der Konstitution der Gallerten. Die Versuche von Stamberger über die Dampf-

spannung von Gallerten des Kautschuks und ihre Konsistenz vor und nach längerer Mastikation stützen nicht die HARRIESsche Hypothese über die Beständigkeit des Kautschukmoleküls, sondern beweisen lediglich, daß die Theorie der wahren flüssigen Lösungen bei Gallerten nicht anwendbar ist. Unter Zugrundelegung unserer Kenntnis über die veränderliche Polymerisation und Solvation kann man leicht zeigen, daß die Quellung in bezug auf das Lösungsmittel und den gesättigten Dampf nicht, wie es den Anschein hat, mit den Gesetzen der Thermodynamik in Widerspruch steht, sondern daß sie, wie man erwarten hätte können, normal verläuft. Die Versuche von SCOTT über die langsame, aber unbegrenzte Quellung von Kautschuk über den Sättigungspunkt hinaus haben ihn veranlaßt, die Quellung als ein Doppelphänomen aufzufassen, eine Auffassung, die durch die hier vorgetragenen Überlegungen gestützt wird. Die experimentelle Untersuchung der Kontraktion des Kautschuks während der Quellung zeigt, daß dieser Vorgang in keinem Moment das Vorzeichen ändert, woraus sich ergibt, daß die Veränderung des Vorzeichens der hierbei nachweisbaren Wärmereaktion eine andere Ursache als die der Ausgangsquellung haben muß. Sie kann wahrscheinlich der chemischen Erscheinung der Solvation zugeschrieben werden. —

Prof. H. Staudinger, Freiburg i. Br.: „Über das Molekulargewicht des Kautschuks und die Natur seiner kolloiden Lösung.“

Vortr. hat sich bei seinen Versuchen zur Konstitutionsaufklärung des Kautschuks des Modellversuches bedient. Dabei hat sich ergeben, daß zwischen der Viskosität und dem Molekulargewicht Beziehungen bestehen, wie dies schon früher z. B. bei der Stärke gezeigt worden war, doch konnte man damals noch keine so genauen Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht finden, um aus der Viskosität das Molekulargewicht ableiten zu können. Der Bau der Kautschukteilchen wie die Natur der kolloiden Lösung des Kautschuks ist bisher nicht geklärt. Die meisten Forscher auf diesem Gebiet nahmen an, daß die Kolloidteilchen des Kautschuks micellar gebaut sind, so PUMMERER, K. H. MEYER und H. MARK. Unterschiede bestanden lediglich in der Auffassung über die Größe des Grundmoleküls, die diese Micellen aufbauen. Nach PUMMERER ist es ein einheitliches Grundmolekül  $(C_6H_8)_8$ ; nach K. H. MEYER und MARK enthält es längere Hauptvalenzketten. Nach der Auffassung des Vortr. sind die primären Kolloidteilchen, also die in verdünnter Lösung vorhandenen Kolloidteilchen, identisch mit den Molekülen, die wegen ihrer besonderen Größe und Labilität als Makromoleküle bezeichnet wurden. Bewiesen wurde diese Auffassung durch die Herstellung von polymerhomologen Abbauprodukten und durch chemische Untersuchungen, wie Hydrierung. Besonders bedeutungsvoll waren Viskositätsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen, wobei unter völligem Sauerstoffausschluß gearbeitet werden mußte. Es ließ sich dadurch zeigen, daß tatsächlich Makromoleküle und nicht Micellen sich in Lösung befinden. Viskositätsuntersuchungen führten endlich auch zur Bestimmung des Molekulargewichtes, da bei hemikolloiden Abbauprodukten sich Zusammenhänge zwischen spezifischer Viskosität und Molekulargewicht ergeben. Weiter ändert sich die relative Viskosität mit zunehmender Konzentration bei verschiedenen Produkten in gesetzmäßiger Weise. So kann auch aus den Viskositätskonzentrationskonstanten das Molekulargewicht errechnet werden. Auf Grund dieser Bestimmungen ergibt sich das Molekulargewicht des Kautschuks zu rund 100 000, in Übereinstimmung mit früheren osmotischen Messungen, so daß durch diese das Molekulargewicht und nicht das Micellgewicht bestimmt wurde. Vortr. hat dann zu entscheiden gesucht, ob in Kautschuk- oder Balatalösungen Moleküle oder Micellen gelöst sind. Das ganz andersartige Verhalten der Kautschuklösungen im Vergleich zu denen niedermolekularer Stoffe läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß die Kautschukmoleküle mit langen, starren Fäden zu vergleichen sind. Der Wirkungsbereich dieser Moleküle ist schon in etwa 1%iger Lösung größer als das zur Verfügung stehende Volumen, und deshalb liegen beim Kautschuk nicht echte Lösungen, sondern „Gellösungen“ vor. Das eigentümliche Verhalten der Kautschuklösung beruht also nicht auf

Micellbildung, sondern auf dem eigentümlichen Lösungszustand. Dieser erklärt die abnormen Viscositätserscheinungen, die anormalen osmotischen Drucke und die Quellungserscheinungen. Die niedermolekularen Stoffe, deren Moleküle nur einen kleinen Wirkungsbereich haben, zeigen diese abnormen Erscheinungen nicht. Die nieder- und hochmolekularen Substanzen sind aber durch Übergänge kontinuierlich verbunden. —

C. M. Blow, London: „Die Viscosität von Kautschuklösungen.“

Die Viscosität der Kautschuklösungen variiert außerordentlich stark. Abgesehen davon, daß verschiedene Rohkautschuksorten verschiedene Viscositäten zeigen, verändert jede Vorbehandlung des Kautschuks diese Größe. Abgesehen von der Vulkanisation wird die Viscosität außerordentlich stark beeinflusst 1. durch das Walzen, 2. durch das Einmischen von bestimmten Füllstoffen wie Gasruß und Berlinerblau in den Kautschuk. Es wurden 2½, 5, 7½, 10 und 15 Gew.-% Gasruß (Mikronex) zu totgewalzten Kautschukproben zugemischt. Lösungen dieser Mischungen in Benzol wurden zum Teil sofort nach dem Mischen, zum Teil nach 4 resp. 30 Tagen angefertigt. Die Viscosität dieser Lösungen wurde bei vier Konzentrationen mit Hilfe eines Ostwaldschen Viscosimeters ermittelt. Aus diesen Messungen wurde die allgemeine Schlußfolgerung gezogen, daß die Zugabe von Gasruß eine Zunahme der Viscosität und das Wiederauftreten von Struktur elastizität verursacht. Beide Größen nehmen beim Lagern zu. Zur Erklärung dieser Tatsachen wurde die Theorie von McBain vorgeschlagen, nach der die an den Gasrußteilchen adsorbierten Kautschukmoleküle sich während des Lagerens orientieren und auf diese Weise eine Struktur bilden, die für diese Veränderungen verantwortlich ist. Es wurde dann die Viscosität von verschieden lang mastiziertem Kautschuk gemessen. Die relative Viscosität der Lösungen in Benzin weicht nicht sehr ab von den in Petroläther. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist nicht ohne Wirkung beim Walzen, was von Staudinger vorausgesagt wurde; es scheint aber, daß außer diesem noch andere Faktoren von Einfluß sind. Würde es sich bei diesem Vorgang nur um eine Depolymerisation handeln, hervorgerufen durch die chemische Wirkung des Sauerstoffs, so wären die Wirkung von Gasruß und die beim Stehen auftretenden Veränderungen schwer verständlich. Die Erklärung dieser Phänomene durch Annahme einer strukturellen Veränderung, die bei allen plastischen Massen anwendbar ist, scheint noch am befriedigendsten zu sein. —

H. Kroepelin, Erlangen: „Kautschukmolekül oder Kautschukmicelle?“

In verdünnten Lösungen kann Kautschuk verteilt sein entweder in Form freier Moleküle, oder es kann ein Gleichgewicht zwischen den freien Molekülen und den verschiedenen Molekülaggregaten vorhanden sein, das von Temperatur und Konzentration abhängig ist, endlich kann man annehmen, daß der Kautschuk in Form von Micellen in der Lösung enthalten ist. Nachdem der zweite Fall auf Grund der Versuche Staudingers und die Zähigkeitsmessungen von Hochpolymeren ausgeschlossen erscheint, bleibt nur noch übrig zu entscheiden, ob Kautschukmolekül oder Kautschukmicelle anzunehmen ist. Diese Frage ist auch für die Erklärung der Vorgänge beim Mastizieren von Wichtigkeit, ob es sich um Änderung der Molekülgröße oder um solche kolloidaler Natur handelt. Zähigkeitsmessungen allein bei verschiedenen Temperaturen erlauben die Entscheidung nicht weiter zu führen als dahin, daß man es entweder mit Molekülen oder mit sehr beständigen Micellen zu tun hat. Es ist von anderer Seite versucht worden, durch Messung der Verbrennungswärme von mastiziertem Kautschuk eine Antwort zu finden, jedoch reicht die Meßgenauigkeit nicht aus, da bei dem großen Molekül der Einfluß etwa neu auftretender Endglieder nur in der Größenordnung von einigen Promille liegt. Eine Entscheidung kann herbeigeführt werden durch die Bestimmung der thermischen Größen von Kautschuklösungen, wie die Quellungs- und Verdünnungswärme; diese kann man auf einem indirekten Wege bis herunter zu Konzentrationen von 0,4% bestimmen. Vortr. glaubt, daß die gefundenen Unterschiede in den Verdünnungswärmen auf die micellare Struktur hinweisen, wenn auch heute noch keine klare Entscheidung

gegeben werden kann. Der bindende Beweis für die Micellstruktur steht noch aus, aber die größte Wahrscheinlichkeit besteht für das Vorhandensein der Micellen. —

A. A. Somerville, New York: „Einige Neuerungen auf dem Gebiet der physikalischen Prüfung von Kautschuk.“

Vortr. betont die Notwendigkeit der Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Kautschuk. So ergab z. B. die Untersuchung ein und derselben Mischung durch vier verschiedene Laboratorien völlig verschiedene Ergebnisse. Mit den bisher üblichen Methoden zur Bestimmung der Zugfestigkeit war es wohl möglich, in einem Gebiet von 200 bis 500% Dehnung mit hinreichender Genauigkeit zu arbeiten, dagegen fehlte es an zuverlässigen Methoden zur Bestimmung der Dehnungen von 25 bis 50%. Für diesen Zweck wurde eine neue Form von Probestücken entwickelt, die im Vergleich zu den bisherigen ringförmigen oder hantelförmigen Probestücken bessere Ergebnisse liefert. Die Verschiedenheit der Vulkanisation, die Geschwindigkeit der Prüfmaschine, Temperatur und Walzkorn beeinflussen die Ergebnisse der Zugfestigkeitsprüfung in hohem Maße. Auch die Ermüdung ist bei den Dehnungsversuchen zu berücksichtigen. Versuchstemperatur, Vulkanisationszeit und Vulkanisationstemperatur beeinflussen die Ermüdungserscheinungen, ebenso werden diese durch Anwesenheit oder Abwesenheit von Antioxydantien beeinflusst. Zur Prüfung der Ermüdung eignet sich die Apparatur von De Mattia. Es ist bekannt, daß Kautschukwaren, wie z. B. Laufflächen von Automobilreifen, oft ein Brüchigwerden aufweisen, das im Gegensatz zu dem Brüchigwerden der Seitenwände nicht auf Einwirkung von Sonnenschein oder Ozon, sondern auf dauernder mechanischer Beanspruchung beruht. Die De-Mattia-Maschine läßt die laufende Untersuchung dieser durch mechanische Beanspruchung bedingten Brüchigkeit zu. Eingehend bespricht Vortr. dann die Versuche zur Bestimmung des Widerstands gegen Kompression und Einschnitten. Mit Hilfe der von Henry L. Scott gemeinsam mit der Western Electric Co. ausgebildeten Kompressionsmaschine wurden in den Laboratorien der Bell Telephone Co. eingehende Versuche durchgeführt, wobei die Ausmaße des Versuchsstückes, der Feuchtigkeitsgehalt des Kautschuks, die Vulkanisationszeit, die Art der Mischung sowie der Einfluß der Zusätze von Mineral Rubber, Antioxydantien und der Einfluß der Versuchstemperatur auf den Widerstand gegen Kompression und Einschnitten verfolgt wurden. Eingehende Versuche beziehen sich auf die künstliche Alterung und die Alterung bei Dehnung von 25 bis 35%. Alterung einer Mischung, die auf 100 Teile Gummi 65 Teile Zinkoxyd enthielt, zeigte, daß, wenn die Probe während der Alterung in der Hitze gedehnt wurde, die Bruchlast abnimmt und die Bruchdehnung steigt, d. h., der Kautschuk wird weicher und dehnbarer. Versuche, bei denen die Probestücke entweder 12 Tage im Ofen oder 24 h in der Bombe oder 45 min in Ozon oder 17 Tage im Sonnenlicht gealtert wurden, zeigten, daß im allgemeinen die Einflüsse und Zerstörungen im Ofen ungefähr 30% höher sind, wenn das Probestück um 100% gedehnt wurde, als im nichtgedehnten Zustand. In der Bombe sind die Alterungseinflüsse unabhängig von der Dehnung. Die Alterungskurven bei der Einwirkung von Ozon und Sonnenlicht sind nicht eindeutig. Es tritt bei ungefähr 10% Dehnung ein Knickpunkt auf. Augenscheinlich bewirkt weder die Wärme noch der Sauerstoff das Reißen des Kautschuks in dem Gebiet, wo er gedehnt wurde. Sicherlich ist Ozon oder der Ozonbestandteil des Sonnenlichts verantwortlich für die Zerstörung. Ein 40% Kohlenruß enthaltender Kautschuk zeigt bei etwa 10% Dehnung eine starke Zerstörung durch Alterung an Sonnenlicht oder Ozon. —

G. Fromandi, Gießen: „Über die Viscosität von Kautschuklösungen unter dem Einfluß von Benzoylsuperoxyd.“

Bei der Bestimmung der mineralischen und bestimmter organischer Zusätze in Kautschukmischungen mit Hilfe des Aufschlusses mit Paraffinöl bzw. Anisol stößt bekanntlich die Filtration bei Anwesenheit von Goldschwefel auf Schwierigkeiten. Diese bedingen die Verwendung einer Zentrifuge, da die relativ hohe Viscosität des entstehenden kolloiden Systems eine den praktischen Anforderungen genügende Sedimentationsgeschwindigkeit nicht zuläßt. Einige Reihenuntersuchungen an Goldschwefelmischungen nun, bei denen aus äußeren Grün-

den auf die Verwendung einer Zentrifuge verzichtet werden mußte, machten die Ausarbeitung einer Methode erforderlich, die ein Zentrifugieren ausschloß. Mit Hilfe von Dekalin (Dekahydronaphthalin) und Benzoylsuperoxyd war es möglich, den üblichen Aufschluß so zu gestalten, daß die Sedimentation der Füllstoff- bzw. Goldschwefelteilchen in ihrer Geschwindigkeit eine erhebliche Erhöhung erfährt und die Filtration nicht mehr erschwert. Im Anschluß daran wurde die Wirkung von Benzoylsuperoxyd auf Kautschuklösungen viscosimetrisch untersucht. 1%ige Lösungen von gereinigtem First Latex Crepe in Benzol erfahren unter dem Einfluß von Benzoylsuperoxyd eine starke Erniedrigung ihrer Viscosität, die durch Licht und höhere Temperaturen beschleunigt wird und in erster Linie durch einen oxydativen Aufbau bedingt ist, hinter dem die Depolymerisation im engeren Sinne weit zurücktritt. Im Zusammenhang damit wird nun die Eigenschaft des Benzoylsuperoxyds, im Kautschuk Vulkanisationseffekte bei Abwesenheit von Schwefel zu erzielen, vom Standpunkt einer oxydationstheoretischen Betrachtungsweise aus untersucht und diskutiert. Der Verlauf der Viscositätskurven ist als Maß der Oxydationsgeschwindigkeit anzusehen. Benzoylsuperoxyd vermag in Kautschuk auch ohne Anwesenheit von Schwefel eine Vulkanisation hervorzurufen. Ob diese Peroxydvulkanisation mit der Schwefelvulkanisation identisch ist oder nur eine Pseudovulkanisation darstellt, ist noch dahingestellt. Versuche hierüber sind in Angriff genommen. —

H. Heering, Köln: „*Gummi als Werkstoff in der Elektrotechnik.*“

Der Widerstand des Rohgummis liegt in der Größenordnung von  $3 \cdot 10^{15}$  Ohm/cm. Er wird durch die Schwefelaufnahme bei der Vulkanisation wesentlich verbessert. Durch die Vulkanisation wird der Gummi gegen den Einfluß von Wasser wesentlich widerstandsfähiger. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß die Füllstoffe nicht hydrophiler Natur sind, sonst kann schon durch geringe Zusätze, wie beispielsweise  $\frac{1}{2}\%$ , die Mischung so empfindlich gegen Wässern werden, daß die Isolation innerhalb weniger Stunden stark abfällt. Durch Anwendung hoher Drucke läßt sich die Widerstandsfähigkeit sehr stark steigern. Die in einem Dielektrikum unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes sich abspielenden Vorgänge, die sowohl die Dielektrizitätskonstante als auch den Leistungsfaktor beeinflussen, lassen sich auf der Grundlage der von Debye aufgestellten Theorie erklären. Danach wirkt das von außen wirkende elektrische Feld auf die Kraftfelder der Moleküle eine deformierende Wirkung aus. Durch diese innere Spannung wird die Dielektrizitätskonstante beeinflusst. Bei der Untersuchung des Einflusses der Schwefelaufnahme des Kautschuks auf die Dielektrizitätskonstante haben Curtis, McPherson und Scott sehr interessante Zusammenhänge entdeckt. Die eigentümliche Gestalt der Kurve mit bestimmten Maxima und Minima läßt auf das Vorhandensein bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Kautschuk und Schwefel schließen. Das Maximum bei  $10\frac{1}{2}\%$  Schwefel würde z. B. der Formel  $(C_8H_8)_4S$ , das Minimum bei 19% Schwefel der Formel  $(C_8H_8)_2S$  entsprechen. Bei der Ausdeutung dieser Versuche ist allerdings größte Vorsicht geboten. Die bei der Gummifabrikation üblichen Füllstoffe haben im allgemeinen noch höhere Dielektrizitätskonstanten als Kautschuk, und infolgedessen liegt dieser Wert bei Gummimischungen entsprechend höher. 20% Ruß erhöhen z. B. die Dielektrizitätskonstante auf 6,0 nach einer Messung, die im Bureau of Standards ausgeführt worden ist. Bei anderen Mischungen sind Dielektrizitätskonstanten bis 9,8 gefunden worden. Nach der Theorie bestehen enge Zusammenhänge zwischen der Dielektrizitätskonstante und den dielektrischen Verlusten. Von großer praktischer Bedeutung ist die Einwirkung der verschiedenen Füllstoffe auf die Größe der dielektrischen Verluste, da bei Wahl ungeeigneter Füllstoffe die Erwärmung des Dielektrikums im Gebrauch gefährliche Beträge annehmen kann. Ruß übt einen starken Einfluß auf den Verlustwinkel aus; bei einem Zusatz von 10% sind die Verluste zehnmal so groß wie bei der Grundmischung, bei 20% steigen sie sogar auf den 30fachen Wert. Weit größer als der Einfluß dieser Füllstoffe auf den Leistungsfaktor ist der der Feuchtigkeit. Nach Versuchen von Rayner steigt der Leistungsfaktor von 7 auf 95% an, wenn man Kautschuk 14 Tage in Wasser lagern

läßt. Durch die Einbettung der Elektroden in eine halbleitende Flüssigkeit bei der Bestimmung der Durchschlagfestigkeit — es wurde eine Ricinus-Alkohol-Lösung verwendet — läßt sich ein Teil der bisherigen Schwierigkeiten beseitigen. An einer Grundmischung aus 100 Teilen smoked sheets, 10 Teilen Zinkweiß, 3 Teilen Stearinsäure, 3 Teilen Schwefel, 1 Teil Mercaptanbenzothiazol wurde der Einfluß der verschiedenen Vulkanisationsarten geprüft. Man sieht, daß durch die vielfach übliche Praxis der Vulkanisation von Gummi in freiem Dampf die dielektrische Festigkeit bis auf die Hälfte des Wertes, den man bei einer Vulkanisation in der Presse erhält, erniedrigt wird. Allerdings gleichen sich diese Unterschiede bei nachträglicher Trocknung zum Teil wieder aus. Eine weitere Versuchsreihe wurde zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Rußsorten auf die elektrischen Eigenschaften von Gummimischungen angesetzt. Zur Verwendung gelangte die gleiche Grundmischung mit je 30 Teilen Zusatz von amerikanischem Gasruß, inaktivem Ruß und einem verstärkend wirkenden Lampenruß deutschen Fabrikats. Die Wirkung des amerikanischen Gasrußes auf die Durchschlagfestigkeit der Gummimischung war geradezu vernichtend. Der inaktive Ruß dagegen ist elektrisch ziemlich harmlos. Der deutsche Ruß kam in seiner Wirkung dem Gasruß ziemlich nahe. Es ist interessant, daß die Durchschlagwerte der Rußmischung in gewisser Übereinstimmung mit der mechanischen Verfestigung stehen, die diese Zusätze den Gummimischungen erteilen, und daß der sogenannte „inaktive“ Ruß auch elektrisch „inaktiv“ ist. —

A. H. Smith, Akron (U.S.A.): „*Die Richtung der Kautschukforschung in Amerika.*“

In Amerika sind die Gummisorten größtenteils standardisiert. Es sind zur Zeit Bestrebungen im Gang zur Ausarbeitung von Spezialbeschleunigern mit festlegbarer Aktivierungszeit und für die Anwendung von Zusätzen, die das durch Sonnenlicht bedingte Brüchigwerden verhindern und die Biegefestigkeit erhöhen. Im allgemeinen geht die Tendenz dahin, die Arbeitstemperaturen bei der Vulkanisation zu erniedrigen von  $120^\circ$  auf  $103^\circ$ . Eine Reihe von Prüfmaschinen sind entwickelt worden, von denen jedoch keine noch vollkommen befriedigend ist. Am meisten verwendet wird in Amerika die Prüfmaschine nach Williams. Die die amerikanischen Chemiker am meisten interessierende Frage ist die Verbesserung der Biegefestigkeit. Das Brüchigwerden der Reifen ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Am größten ist die Abnutzung bei der Einwirkung des Sonnenlichts. Bisher kennt man kein sicheres Mittel, das gegen das Brüchigwerden einen sicheren Schutz bietet, wenn man auch durch Gasruß und Zinkoxyd in letzter Zeit einige Verbesserungen erzielt hat. Weiter geht in Amerika das Bestreben dahin, durch maschinentechnische Neuerungen bei der Vulkanisation noch Verbesserungen zu erzielen, und man sucht auch erstklassige Regenerate aus den hochwertigen Vulkanisaten der Reifenindustrie zu erzeugen. Auch die Frage nach der Zweckmäßigkeit der Reifenprofilierung wird in Amerika eingehend untersucht. Die Entwicklung der Kautschukforschung in Amerika geht dahin, technische Verbesserungen zu erzielen, weniger sich mit der theoretischen Forschung zu beschäftigen, wie dies in Europa der Fall ist. —

Schleck, Wien: „*Dehnungsversuche an Ballonstoffen.*“ — A. van Rossem, Delft: „*Zugversuche mit großer Geschwindigkeit an vulkanisiertem Kautschuk.*“ —

E. Valkó, Ludwigshafen a. Rh.: „*Vorgänge bei der Dehnung des Kautschuks.*“

Vortr. berichtet über gemeinsam mit H. Mark durchgeführte Untersuchungen, bei denen zunächst das experimentelle Material über die Festigkeit im Gebiet der tiefen Temperaturen ergänzt wurde. An verschiedenen Kautschukarten ergibt sich für die Reißverfestigung eine lineare Abhängigkeit von der Dehnung. Die Schaulinien der Zugdehnungsversuche lassen bei tiefen Temperaturen die bei gewöhnlicher Temperatur undeutliche Einteilung in mehrere Abschnitte scharf erkennen. Bei  $-67^\circ$  erfolgt eine unstetige Änderung in dem Verhalten des Rohkautschuks beim Zug. Oberhalb dieser Temperatur ist die volle Dehnbarkeit des Kautschuks vorhanden, unterhalb dieser Temperatur beträgt die maximale Dehnung höchstens etwa 50%. Diese kritische Temperatur ist durch die

verschiedene Abhängigkeit der Verfestigung in bezug auf Trennungs- und Verformungswiderstand von der Temperatur bedingt. Das plastische und elastische Verhalten des Kautschuks in dem Gebiet der tiefen Temperaturen wird genau untersucht. —

E. A. Grenquist, Chicopeefalls (U.S.A.): „Über die Dispersion von Gasruß und die physikalischen Eigenschaften von Vulkanisation.“ (Vorgetragen von E. Hauser.)

Vortr. berichtet über Untersuchungen zur Ermittlung der Verteilung von Gasruß und über die physikalischen Eigenschaften der so hergestellten Mischungen. Bisher haben wir keine Arbeiten über den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Gasrußmischungen. Grenquist hat eine mikroskopische Methode angewandt, die es gestattet, über den Dispersitätsgrad von Gasrußmischungen Aussagen zu machen. Er hat dann die Güte der verschiedenen Mischungen miteinander verglichen. Er verwendet für diese Untersuchungen eine optische Methode unter Benutzung des Leitz-Vertikal-Illuminators. Die Veränderungen im Verteilungsgrad, die durch progressive Walzung, Knetung, durch Rollen, Schneiden und Verfeinern der Mischungen auf der Walze erzielt werden können, spiegeln sich in einer Verbesserung der endgültigen Zugfestigkeit und des Abriebwiderstandes insoweit wider, als die Plastizität der unvulkanisierten Mischungen nicht unter einen gewissen Punkt absinkt. —

G. v. Susich, Ludwigshafen a. Rh.: „Röntgenographische Untersuchung von Guttapercha und Balata.“

Der Kohlenwasserstoff von Guttapercha und Balata sowie von Kautschuk weist chemisch große Ähnlichkeiten auf, physikalisch ist aber ein verschiedenes Verhalten zu bemerken. Vortr. hat gemeinsam mit H. Hopff röntgenographisch festgestellt: 1. daß der Kohlenwasserstoff von Guttapercha völlig identisch ist dem von Balata, aber von dem des Kautschuks verschieden ist, und 2., daß der Guttaperchakohlenwasserstoff in zwei polymorphen Modifikationen auftritt, deren Umwandlungspunkt bei etwa 55° liegt. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation ist auch im ungedehnten Zustande kristallin, die über 55° stabile Modifikation ist dagegen — ähnlich wie Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur — ungedehnt amorph, durch Dehnen in der Wärme wird sie kristallin und orientiert. Aus den Faserdiagrammen gedehnter und abgeschreckter Proben läßt sich eine Identitätsprobe von 4,6 bzw. 9,2 A.E. berechnen. Die röntgenographischen Beobachtungen von G. L. Clark, E. A. Hauser und E. Ott, die in gewissen Punkten einander widersprechen, werden zum Teil durch das Auftreten der zwei Modifikationen aufgeklärt. —

E. P. Kearsley, Chicopeefalls (U.S.A.): „Die Entwicklung und Standardisierung der Kautschukprüfung mittels Ozon.“

Der Einfluß von Sonnenlicht und Luft auf Kautschuk führt zu Alterung und ist mit Ribbildung verbunden. Allgemein nimmt man an, daß der Hauptgrund der Erscheinung in der Wirkung des Ozons liegt. Der Zweck der Untersuchungen war nun, die Wirkung von Ozon auf Kautschukoberflächen zu zeigen und Mittel zu finden, um die störenden Einflüsse des Ozons zu verhindern. Durch Anwendung einer besonderen Apparatur gelang es, stets vergleichbare Ozonmengen auf Kautschukproben von genau bestimmter Form und Größe und unter bestimmter Spannung einwirken zu lassen. Die Wirkung des Ozons wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Auch der Einfluß der Füllmittel konnte genau verfolgt werden, ebenso der Einfluß der Teilchengröße. Auf Grund dieser Untersuchungen kann man durch geeignete Wahl der Mischungen das durch die Einwirkung von Ozon auftretende Brüchigwerden vermeiden. —

F. Jacobs, Paris: „Versuche an einigen technischen Mischungen unter Berücksichtigung ihrer elektrischen Eigenschaften.“ —

F. Kirchhof, Hamburg: „Über Schutzwirkung und Veränderungen von Antioxydantien.“

Vortr. hat eine Reihe technisch wichtiger Alterungsschutzmittel auf ihr Verhalten gegen Licht und chemische Agenzien geprüft. Die meisten Antioxydantien zeichnen sich durch inten-

sive Lumineszenz, im Filterultraviolett der Quarzlampe betrachtet, aus. Eingehender untersucht wurden die folgenden Alterungsschutzmittel: Age Rite-Pulver, angeblich Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin (Vanderbilt-Co.), Aldol- $\alpha$ -Naphthylamin, hier kurz Aldamin genannt (I. G. F. I.), ferner Stabilit-Äthylen-Diphenyldiamin und Stabilit-alba-Äthylen-Diphenyldiamin (C. P. Hall Co.). Die meisten Alterungsschutzmittel verändern bekanntlich an der Luft und am Licht ihre Farbe, was besonders in ihren Lösungen schon nach kurzer Zeit zu beobachten ist. Ähnliche photochemische Veränderungen zeigten analytische Papierfilterscheiben, die vorher mit Benzollösungen imprägniert worden waren. Sie waren bei Age Rite und Stabilitator am intensivsten, bei Stabilit-alba am schwächsten, auf gleiche Einwirkungszeiten bezogen. Die Lumineszenz der an der Luft belichteten Lösungen nimmt in relativ kurzer Zeit ab. Die dunkelgefärbten Umwandlungsprodukte besitzen keine oder nur mehr sehr schwache Lumineszenz, verglichen mit den Originalproben. Ein weiterer Versuch galt der Veränderung der Antioxydantien durch den Sauerstoff der Luft bei Ausschluß von Licht. Ganz analog wie Belichtung und Oxydation wirkt ein Zusatz von Schwermetallsalzen zu den Lösungen der Antioxydantien. Es wurde schließlich auch die rein mechanische Schutzwirkung einiger Oxydantien auf Kautschuk geprüft, die auf ihre Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit in dieser Substanz zu beruhen scheint. Die Schutzwirkung der untersuchten Antioxydantien setzt sich zusammen aus einer optisch-mechanischen und einer chemischen. Während für die mechanische Schutzwirkung sowohl das unveränderte (ungelöste) als auch das verfärbte Antioxydant in Frage kommt, scheint die chemische Schutzwirkung nur den unveränderten, stark lumineszierenden Anteilen der Alterungsschutzmittel zukommen, die auch bezüglich der Immunisierung von Kautschuk gegen lösliche Schwermetallverbindungen erhebliches Interesse besitzen. —

F. Jacobs, Paris: „Organische Farbstoffe in der Kautschukindustrie.“

Die bisher über Kautschukfarbstoffe zur Veröffentlichung gelangten Arbeiten oder Vorträge beziehen sich zunächst nur auf Farbstoffe eines Landes oder gar nur auf die einer Firma. Die Ergebnisse sind daher für Vergleichszwecke kaum oder nur mit großem Vorbehalt geeignet. Es wurden nun eingehende systematische Versuche über Licht-, Luft- bzw. Vulkanisationsbeständigkeit der wichtigsten „Kautschukfarben“ amerikanischer, englischer, deutscher und französischer Herkunft unter den verschiedensten Bedingungen gemacht, und die hierbei erzielten Ergebnisse werden an Hand der vorgelegten Muster besprochen. —

Ph. Schidrowitz, London: „Mineralischer Ruß als verstärkender Zusatz in Kautschuk.“ (Verlesen von Prof. Hauser.)

Die heute meist gebräuchlichen schwarzen, verstärkend wirkenden Pigmente sind Gasruß, Lampenruß und im geringen Ausmaß „weiche“ Kohlen, die durch das Crackverfahren oder auf ähnliche Weise erhalten werden. Die mineralischen Ruße, die im allgemeinen aus kohlenhaltigen Schalen- oder Plattenschiefern gewonnen werden, sind in diesem Zusammenhang noch nicht berücksichtigt worden. In einem Bergwerk von Devonshire konnte das Vorkommen einiger Varietäten dieser mineralischen Ruße festgestellt werden, die ungefähr zwei Drittel mineralischer Substanzen (vornehmlich Ton- und Kieselerde) und ein Drittel feinst verteilter Anthrazitkohle aufweisen. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, diesen Ruß zu raffinieren, um zu einem erhöhten Kohlegehalt zu gelangen, und eine Anlage errichtet, um dieses Verfahren in großem Ausmaße durchzuführen. Der raffinierte Ruß enthält ungefähr zwei Drittel Kohlenstoff und ein Drittel mineralische Substanzen. Es wurde festgestellt, daß dieses Pigment erheblich verstärkende Wirkung besitzt. Für eine Anzahl von Anwendungszwecken ließ sich feststellen, daß dieses Produkt gleiche oder bessere Eigenschaften aufweist als gute Lampenruße, und daß seine verstärkenden Eigenschaften ungefähr 40% der hochwertigen Ruße ausmachen. Es wurden Versuche an Standardmischungen und auch an einer Anzahl technischer Mischungen zur Ausführung gebracht, über deren Ergebnisse berichtet wird.