

den Aufbau desselben bis zum Höhepunkt in der Erkenntnis der Konstitution des Kautschuks als eines Ringsystems noch unbekannter Größe führte, läßt mir der beschränkte Raum leider nur noch Gelegenheit, ihm auf zwei Seitenwegen zu folgen. Vorher möchte ich an dieser Stelle nur noch erwähnen, daß ein lang ersehntes Ziel von Harries noch kurz vor seinem Tode erreicht wurde. Es gelang ihm, in Gemeinschaft mit Evers, nach vielen vergeblichen Bemühungen den Kautschuk zu hydrieren, nachdem man ihn durch längeres Plastizieren auf der Walze desaggregiert hatte. Die weitere Ausbeutung dieses Verfahrens war Harries leider nicht mehr vorbehalten.

In der Hoffnung, dem Problem Kautschuk dadurch näher zu kommen, daß er ihn in seinem Anfangsstadium, im Milchsaft der Bäume, dem sogenannten Latex untersuchte, begab sich Harries in Sizilien eigenhändig an die Gewinnung von Latex, konnte aber nur feststellen, daß der Kautschuk allerdings im Milchsaft in einer Form vorkommt, die sich zunächst in den Löslichkeitsverhältnissen vom technischen Kautschuk unterscheidet, im übrigen aber nach ihrem sonstigen Verhalten auf ein ziemlich hohes Molekül schließen läßt, jedenfalls nicht die Eigenschaften eines aliphatischen Diterpens besitzt.

Eingehender wurde das Vulkanisationsproblem bearbeitet. Selbsthergestelltes Primärvulkanisat wurde bis zur Erschöpfung mit Aceton extrahiert. Es ergab sich, daß der Schwefel der Primärvulkanisation praktisch quantitativ zu extrahieren ist und auch nicht in die Derivate übergeht. Das Hydrohalogenid des Primärvulkanisates ist fast frei von Schwefel zu erhalten, obwohl es im Gegensatz zu dem des Rohkautschuks unlöslich ist. Nach Harries wird daher der Kautschuk durch die Vulkanisation in eine andere, dichtere, träger reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile Form, umgewandelt. Unter „dichter“ ist dabei nicht ohne weiteres eine Änderung des spezifischen Gewichtes zu verstehen, obwohl diese wahrscheinlich ist, und „stabil“ ist nicht zu verwechseln mit der sogenannten unlöslichen Form B des Kautschuks.

Ist der Schwefel erst durch Nachvulkanisation fest an den Kautschuk gebunden, so ist er nur schwierig zu entfernen. Diese Entfernung, die eigentliche „Regeneration“ des Kautschuks, wurde von Harries während des Krieges eingehend bearbeitet. Sie führte zu recht ermutigenden Resultaten und zu Großversuchen, die ich im Auftrage von Harries bei der Continental Kautschuk- und Guttapercha-Compagnie in Hannover durchführen durfte. Da Harries über diese Arbeit bisher nichts veröffentlicht hat, möchte ich auch meinerseits nichts Näheres darüber anführen. Es ergaben sich Wege, die vielleicht für die Kautschuktechnik früher oder später von Bedeutung werden können, die aber erst patentrechtlich genügend festgelegt sein müssen, bevor sie der Öffentlichkeit bekanntgegeben werden.

Wenn nun auch der Raum nicht reichte, gründlicher auf die in kurzen Zügen geschilderten Arbeiten von Harries einzugehen oder gar bei der Fülle seiner vielen nicht erwähnten Arbeiten, die sich noch mehr oder weniger mit dem Problem Kautschuk beschäftigen, auch nur kurz zu verweilen, so hoffe ich doch, daß es mir wenigstens gelungen ist, etwas von der vielseitigen und unerschöpflichen Genialität wiedergegeben zu haben, die Harries eigen war. Jeder, auch wenn er Harries nicht persönlich kannte und nicht kürzere oder längere Zeit mit ihm oder bei ihm arbeiten durfte, wird sich dann doch eines stillen Gefühls der Trauer nicht erwehren können bei dem Gedanken, daß wieder einer unserer Großen auf dem Gebiete der Chemie dahingegangen ist und mit ihm eine Reihe von Problemen vorläufig versank, bis ein kommendes Genie sie wieder aufgreift und in hoffentlich nicht allzu ferner Zeit zur Lösung bringt.

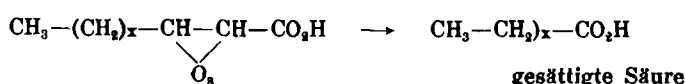
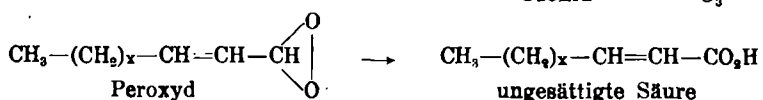
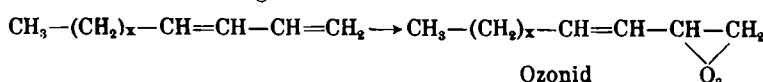
Die Oxydation des Braunkohlengasöls mit Ozon.

Von Dr. FRITZ EVERS, Siemensstadt.

Als im Kriege die Versorgung Deutschlands mit Fettsäuren schlecht zu werden begann, suchte man nach Ersatzstoffen. Harries, der ja Mitglied des Kriegsausschusses für Öle und Fette war, erkannte bald, wie dringend notwendig es war, dieses Problem der Fettversorgung zu studieren. Durch seine Arbeiten über die Einwirkung des Ozons auf ungesättigte Verbindungen war er imstande, ohne langes Suchen, sofort das Problem von der richtigen Seite packen zu können. Als Ausgangsmaterial kam nur ein billiges, in großen Massen zur Verfügung stehendes Öl in Frage.

Durch das Entgegenkommen des Herrn Generaldirektors Dr. Krey, Webau, erhielt Harries eine größere Menge Hallenser

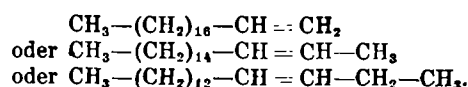
Gasöl vom Siedepunkt 125–220° im Vakuum von 10 mm. Die Versuche zeigten sofort den erwarteten Verlauf. Beim Ozonisieren des Öls schied sich ein dunkelbraunes Ozonid ab, das in Kalilauge gelöst, schwach schäumende Seifenlösungen ergab. Die weitere Untersuchung erwies, daß man durch erneute Oxydation der Seifenlösungen mit Ozon, respektive durch Vakuumdestillation der Säuren zu gut schäumenden Seifenlösungen gelangen konnte. Die langsame Absorption des Ozons, die ungesättigte Natur der Säuren führte zu der Anschauung, daß im Gasöl Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, die konjugierte Doppelbindungen besitzen. Das Auftreten von Formaldehyd und Ameisensäure lehrte, daß ein Teil der Doppelbindungen endständig sein muß, während ein nicht zu entwirrendes Gemisch von Aldehyden und Ketonen zeigte, daß daneben auch Doppelbindungen mitten im Molekül vorkommen. Harries formuliert auf Grund seiner früheren und jetzigen Erfahrungen die Oxydation des Gasöls schematisch folgendermaßen:



Ein Großversuch, der im Ozonwasserwerk von Schierstein a. Rhein durchgeführt wurde, sollte die praktische Brauchbarkeit des Ozonseifenverfahrens erweisen. Es gelang E. F. Robertson, wenn auch unter vielen Mühen infolge der Kriegszeit, darzutun, daß es technisch möglich ist, aus Gasöl durch Ozonisierung Seifen herzustellen. Besonders die befürchtete Explosivität der Ozonide gab zu keinem Bedenken Anlaß. Unter den Umständen, unter denen die Ozonide des Gasöls dargestellt und verarbeitet werden, sind Explosionen nicht wahrscheinlich.

Als unerwartetes Geschenk blieb bei der Ozonisierung des Gasöls ein dunkles Öl zurück, das kein Ozon mehr anlagerte. Durch Raffination und Destillation konnte es in ein hochwertiges Öl von heller Farbe verwandelt werden, dem Harries, falls es in größeren Mengen zu erhalten war, noch eine große Zukunft prophezeite.

Über die chemische Natur der Fettsäuren versuchte Harries sich ein Bild zu machen, aber die restlose Aufklärung ihrer Konstitution bot unerwartete Schwierigkeiten. Durch eine mühsame fraktionierte Destillation der freien Säuren, sowie ihrer Methylester gedachte man ihre Trennung zu bewirken. Aber nur einige wenige ließen sich soweit bringen, daß sie erkannt werden konnten. Hauptsächlich die höheren Fraktionen lieferten nach dem Verseifen der Ester und Destillieren kristallinische Destillate, aus denen durch andauerndes fraktioniertes Kristallisieren schließlich Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure isoliert werden konnten. Die Gemische der öligen Säuren waren zu groß; ein Auseinandertrennen ihrer einzelnen Glieder zu schwierig, so daß Harries wohl oder übel von ihrer weiteren wissenschaftlichen Verarbeitung absehen mußte. Jedenfalls hat die Untersuchung der Fettsäuren erwiesen, daß im Gasöl ein Gemisch von allen möglichen Kombinationen von Kohlenwasserstoffen vorliegt. Gesättigte, einfach und zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe, solche mit verzweigter Kette, ja vielleicht auch welche naphthenischer Natur liegen hier vor. Als einigermaßen gesichert kann man vielleicht folgende Kohlenwasserstoffe ansehen:



Daß sich auch niedere Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure usw., bilden, geht aus dem Gesagten ohne weiteres hervor und ist auch erklärbar.

Widrige Umstände haben die weitere Verfolgung dieses erfolgversprechenden Verfahrens während des Krieges verhindert. Aber selbst heute, wo unsere Fettversorgung in höherem Maße sichergestellt ist, besitzt das Problem noch eine aktuelle Bedeutung, und es wird sicher eines Tages, wenn auch in anderer Form, neu entstehen: Man wird dann dankbar sein für die Vorarbeit, die Harries mit seinen Mitarbeitern auf diesem Gebiet der angewandten Chemie geleistet hat.