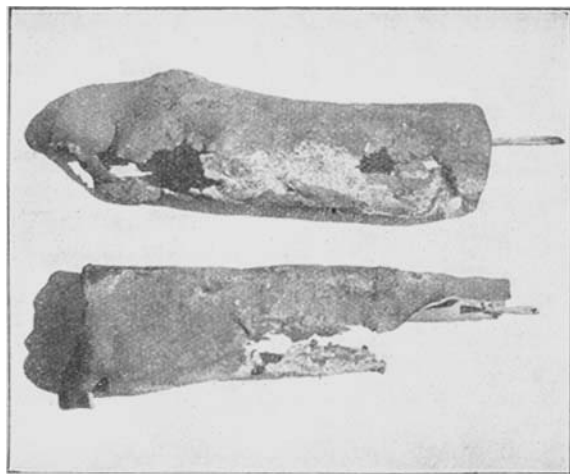


Reste der zerstörten Jutenumwicklung in der Hauptmenge aus Calciumcarbonat, zum geringeren Teil aus Natriumchlorid und -carbonat. Die rote schuppige Masse, in die das Blei überführt war, bestand neben Bleicarbonat in der Hauptmenge aus Bleioxyd.

Diese erhebliche Ansammlung von kohlensauren Salzen in einem tonigen Boden lenkte sofort die Aufmerksamkeit auf eine in etwa 50 m Entfernung von der



Angriffsstelle befindliche, Kohlensäure führende Mineralquelle. Schon zu wiederholten Malen sind in deren Umgebung ganz kleine, Kohlensäure führende wilde Quellen wahrgenommen worden, die unregelmäßig auftraten und verständlicherweise der Fassung entgehen. Die Zusammensetzung derselben ist in den Grundzügen ähnlich der der Hauptquelle, nur sind sie je nach der Entfernung von dieser mehr oder weniger durch das zutretende Sickerwasser verdünnt.

Eine derartige wilde Quelle, die etwa 10 m von der Hauptquelle entfernt zutage tritt, enthielt neben anderen folgende wesentlich korrodierend wirkenden Bestandteile:

HCO_3'	1,24 g in 1000 ccm
Cl'	7,8 g in 1000 ccm.
Ca'	0,73 g in 1000 ccm

Daß eine solche Quelle hier im Spiele sei, zeigte neben den erwähnten Ansammlungen von kohlensaurem Kalk auch das im Boden reichlich vorgefundene Kochsalz. Dafür sprach auch von vornherein der Umstand, daß, wie oben erwähnt, stärkere Zerstörungen sich fast nur auf der Unterseite des Kabelmantels befanden.

Als wesentlichste Ursache der Korrosion können wir demnach die durch die Quelle herangeführte Kohlensäure und die Bicarbonate des Calciums getrachten. Chloride haben offenbar keinen nachweisbaren Einfluß auf das Blei ausgeübt. Indessen reichen die angeführten chemischen Agentien nicht hin, um für sich allein die hohe Aggressivität der Umgebung auf das Blei zu erklären.

Es sind hier nämlich zahlreiche Bleirohre als Leitungen für Mineralwässer mit z. T. erheblich höherem Kohlensäure- und Kalkgehalt seit Jahrzehnten in Benutzung, ohne daß sich bislang auch nur die geringste Schädigung ergeben hätte.

Es ist allerdings dabei zu berücksichtigen, daß das Mineralwasser im Innern dieser Rohre fließt, wobei die Gegenwart von molekularem Sauerstoff ausgeschlossen ist, während in dem beschriebenen Falle der Sauerstoff des Bodens ungehinderten Zutritt hat. Dessen Mitwirkung erscheint aber nach O. Haehnel¹⁾ für das Zustandekommen einer Bleikorrosion durch Salzlösungen von größter Bedeutung. Eine aggressive Wirkung des Mineralwassers allein auf das Blei, die praktisch in Betracht käme, besteht nicht, falls nicht andere im Boden wirksame Einflüsse dazutreten. Wir werden also nicht fehlgehen, wenn wir nach einem weiteren korrosionsverstärkenden Faktor suchen.

Abirrende Straßenbahnströme kommen nicht in Frage, da solche in weitem Umkreise nicht vorhanden sind. Wenig Wahrscheinlichkeit hat auch die Annahme einer Bildung von Lokalelementen infolge Inhomogenität der verwendeten Bleilegierung, da durch sie die lokale Begrenzung der Korrosion auf etwa 60 cm nicht erklärt würde und auch die Art und Form der Freßstellen entschieden dagegen spricht.

Ein Faktor dagegen, der ausschlaggebend ins Gewicht fallen dürfte, ist der Umstand, daß der Kabelmantel auf dem einen Abschnitt in die relativ konzentrierte Salzlösung, auf dem benachbarten dagegen in das gewöhnliche Grundwasser, oder richtiger in das durch Grundwasserzufluß verdünnte Salzwasser eintaucht. Es wird demnach ein elektrisches Potential auftreten, welches die korrodierende Wirkung der vorher erwähnten Faktoren soweit unterstützt, daß Zerstörung erfolgen kann.

Hinzuweisen ist noch auf den Umstand, daß das metallische Blei restlos in Oxyd und Carbonat überführt worden ist, dagegen Bleichlorid, trotz des hohen Gehaltes an löslichen Chloriden im Boden, nirgends nachweisbar war.

Diese Beobachtung zeigt demnach, daß, falls vagabundierende Ströme fehlen, den im Boden gelösten Chloriden nur eine recht geringe Aggressivität gegen Blei zuzuschreiben ist, auf jeden Fall eine vielmal geringere als den Carbonaten, ein Befund, der im Einklang steht mit den von O. Haehnel²⁾ am Rheinlandkabel gemachten Erfahrungen, nach denen unter den korrodierenden Faktoren „die chemische Einwirkung des kohlensauren Kalkes auf das Blei an erster Stelle steht“.

[A. 25.]

¹⁾ O. Haehnel, Über die Korrosion von Bleikabeln im Meerwasser, Elektr. Nachrichtentechnik 2, 175.

²⁾ O. Haehnel, Die Korrosionen am Rheinlandkabel. Zeitschrift für Fernmeldetechnik 1923.

Zur Konstitution des Kautschuks.

Von RUDOLF PUMMERER, Erlangen.

Vorgetragen auf der 1. Hauptversammlung der Deutschen Kautschukgesellschaft in Essen am 12. Juni 1927.

(Eingeg. 19. Sept. 1927.)

Der Kautschuk ist ein Kreuzungsprodukt vielseitiger technischer und wissenschaftlicher Interessen. Der Spezialforscher braucht die Nachbardisziplinen täglich, daher ist der Wert der Kautschukgesellschaft offenkundig und ich erhoffe von dieser Tagung einen regen Gedankenaustausch. In der organischen Chemie herrscht z. Z. das größte Interesse für die typischen Kolloide, die fast ausschließlich kolloidale Lösungen bilden wie Eiweiß, Polysaccharide, Kautschuk. Es be-

steht ein theoretisches Bedürfnis, den typisch kolloidalen Charakter einer Substanz auf irgendeine Molekulareigenschaft zurückzuführen. Man kann dabei an die Größe des Moleküls, an seinen Sättigungszustand oder auch an seine Form denken. Die organische Chemie hat ihre Strukturformeln vor allem in der Ebene entwickelt, besonders auch ihre Synthesen, und der bewußte Aufbau bestimmter dreidimensionaler Formen ist erst von einzelnen als Problem gedanklich

erfaßt. Ohne diese Art synthetischer Arbeit, die viele Berührungspunkte mit der Kristallographie hat, werden wir aber die hochmolekularen Stoffe, die für die Chemie des Lebendigen so große Bedeutung haben, schwerlich völlig meistern.

Ich habe mich der Chemie des Kautschuks zugewandt, weil bei einem kolloiden Kohlenwasserstoff die Verhältnisse relativ einfacher liegen mußten als bei Substanzen, die außerdem noch Stickstoff oder Sauerstoff enthalten. Man durfte hoffen, hier auf manche Fragen Antwort zu bekommen, die zwischen Valenzchemie und Kolloidchemie stehen. Wenn auch der allgemeine Bauplan des Kautschuks von Harries und seinen Schülern im großen Wurf festgelegt worden ist, so sehen wir doch noch keineswegs klar und dürfen vor allem nicht vergessen, daß bisher die Ozonspaltung nur Auskunft über 70–80% des angewandten Kautschuks gegeben hat. Heute muß man mit anderen Gesichtspunkten und Anforderungen an die Erforschung des Kautschuks herangehen als vor 20 Jahren.

I. Reinigung und Fraktionierung.

Vor allem darf man nur die Konstitution eines einheitlichen Stoffes erforschen wollen und nicht die eines Gemenges. Deshalb müssen wir wissen, ob der Kautschuk einheitlich ist oder nicht. Im letzteren Falle, ob die Bestandteile dieses Gemenges wirklich alle Kohlenwasserstoffe sind, ob sie sich durch die Zahl oder durch die Anordnung der Isoprenbausteine oder durch beides unterscheiden. Deshalb habe ich mit meinen Mitarbeitern Albert Koch¹⁾ Hermann Miedel und Hans Pahl²⁾ an erster Stelle die Reinigung des Kautschuks und seine Zerlegung in Fraktionen bearbeitet. Die Entfernung der Fremdstoffe Eiweiß, Zucker usw. aus dem technischen Rohkautschuk ist sehr umständlich und gelingt nicht mit voller Sicherheit. Sehr gut läßt sie sich jedoch beim Latex durchführen. Man behandelt nach der mit Pahl ausgearbeiteten Methode konservierten Latex mit 2%iger Natronlauge bei 50° etwa 16 Stunden, läßt den Kohlenwasserstoff aufrahmen und wiederholt diesen Prozeß nochmals. Schließlich wird das Alkali durch Dialyse entfernt und so der gesamte Kautschukkohlenwasserstoff, unser sogenannter Totalkautschuk, ohne Lösungsprozeß analysenrein gewonnen. Man sieht dann, daß Sauerstoffverbindungen nicht in nennenswerter Menge zugegen sind.

Nun kann man an die Fraktionierung gehen. Sie wird am besten nicht durch Lösen des Gesamtkautschuks und nachheriges fraktioniertes Fällern, sondern durch fraktioniertes Lösen vorgenommen, wie dies Feuchter³⁾ im Anschluß an Caspari⁴⁾ bei Rohkautschuk durchgeführt hat. Wenn man den Totalkautschuk immer in genau gleicher Weise tagelang fortlaufend kalt mit stetig zirkulierendem Äther extrahiert, bekommt man pro Tag zunächst sehr viel Substanz in Lösung, in den ersten 5 Tagen meist schon über 50% der angewandten Substanz; nach 6–8 Tagen wird nur mehr sehr wenig (< 0,3%) an Äther abgegeben, aber dies wenige wird dauernd abgegeben, auch wenn man 36 Tage lang extrahiert. Es ist also jetzt nur mehr eine viel schwerer lösliche Kautschukfraktion vorhanden. Wir nennen sie Gelkautschuk und haben festgestellt, daß sie reiner Kautschuk und ein sehr wichtiger Be-

standteil des Kautschuks ist, der vor allem die Zähigkeit verkörpert, während der ätherlösliche Teil (Solkautschuk) der Repräsentant der Elastizität ist. Der Gelkautschuk scheint nach der Lösungsgeschwindigkeit in Äther ziemlich einheitlich zu sein. Zwischen den ersten Fraktionen sind dagegen bei feinerem Zusehen Unterschiede feststellbar. Lassen wir Gelkautschuk teilweise, so gut es geht, 14 Tage in Benzol quellen und sich lösen, und fällen wir nachher mit Alkohol, so zeigt sich, daß der Gelkautschuk zum Teil ätherlöslich geworden ist, zum Teil den gleichen Grad von Schwerlöslichkeit behalten hat. Auch das spricht für die relative Einheitlichkeit des Gelkautschuks, wie die nun neuerdings durchgeführte Ätherextraktion zeigt.

Daß der Gesamtkautschuk trotz guter Analysen noch Spuren von Verunreinigungen enthält, geht aus der optischen Untersuchung hervor, für die ich Prof. Scheibe, Erlangen, sehr dankbar bin. Gel- und Solkautschuk wie Feuchterscher Diffusionskautschuk haben identische Absorption im Ultraviolett erst bei ca. 200–220 m μ , wo ungefähr das Maximum liegt⁵⁾. Wenn wir den Gesamtkautschuk in Benzol in Lösung bringen und dann fraktioniert fällen, bekommen wir eine Vorfällung, die noch andere Absorptionsbanden bei längeren Wellen zeigt. Ob das Kohlenwasserstoffe, etwa Spuren von Butadienen, oder Sauerstoffverbindungen sind, können wir noch nicht sagen. Beim Sol- und Gelkautschuk können wir aber nach Scheibe mit Sicherheit behaupten, daß auf 500 gewöhnliche Doppelbindungen noch kein konjugiertes System zweier Doppelbindungen trifft. Auch die Anwesenheit von Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff, die Staudinger in Kautschuklösungen annimmt, müßte sich durch ein scharfes Absorptionsband verraten.

II. Aggregation und Desaggregation⁶⁾.

Wir haben nach der Fraktionierung zwei Haupterscheinungsformen, in denen uns der Kautschuk entgegentritt, Sol und Gel von sehr verschiedener Löslichkeit in Äther. Diesen Unterschied könnte man auf verschiedene Kettenlänge der betreffenden Kautschukmoleküle zurückzuführen versuchen. Durch die Gewinnung des reinen Gelkautschuks waren wir in der Lage, experimentelle Beiträge zu dieser Frage zu liefern. Ich komme damit zu dem viel umstrittenen und viel mißbrauchten Begriffe der Desaggregation und Aggregation. Der Techniker weiß längst, daß Kautschuk verschiedene Löslichkeiten haben kann, je nach seiner Vorgeschichte, und daß er durch Totwalzen völlig ätherlöslich wird. Die verschiedenen Zustände des Kautschuks hat Harries als „Modifikationen“ bezeichnet. Man spricht auch von Desaggregation auf der Walze, wobei der Kautschuk löslicher und plastisch wird und von Erholung des Kautschuks beim Lagern. Es ist aber nichts Exaktes darüber bekannt, obwohl dies eine kolloid-chemische Grundfrage der Kautschukchemie ist. Daß auf der Walze ein teilweises Schmelzen von fester Kautschuksubstanz eintritt, scheint mir sicher; diesem Vorgang entspricht eine Wiederverfestigung bei der relativ raschen Erholung. Das ist aber nur die eine Seite der Erscheinung. Chemisch viel interessanter ist die Frage, ob in wenigen Tagen

¹⁾ LIEBIGS Ann. 438, 284 [1924].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2148 u. 2152 [1927]; Kautschuk 1926, 85.

³⁾ Kolloidchem. Beih. 20, 434 [1925].

⁴⁾ Caspari, Journ. Soc. chem. Ind. 38, 192 [1919].

⁵⁾ Näheres siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2163 [1927].

⁶⁾ Vgl. zur Nomenclatur C. Harries, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1048 [1923]; ferner Zsigmondy, Kolloidchem. I, S. 40 (5. Auflage).

beim Lagern von vormalig gelöstem und dann eingedampftem Kautschuk Veränderungen eintreten, die man exakt definieren kann. Ferner was beim Löslichwerden von Gelkautschuk eigentlich passiert. Ich erwähnte schon vorhin, daß Gelkautschuk durch Aufnehmen in Benzol und Wiederfällung z. T. ätherlöslich wird. Er wird völlig und viel rascher ätherlöslich, wenn wir dem Äther oder Benzol bestimmte Stoffe basischer oder saurer Natur wie Piperidin, Äthylamin, Ammoniak oder Eisessig, Benzoësäure zusetzen, wie ich gemeinsam mit den Herren Kroepelin und Miedel gefunden habe. Dasselbe erzielt man, wenn man Gelkautschuk in Kohlensäureatmosphäre totwalzt. Der Sauerstoff spielt dabei keine Rolle. Ebenso wenig kann man sich vorstellen, daß zwischen Eisenwalzen Kohlenstoffketten zerrissen werden können. Der Vorgang des Übergangs von ätherunlöslichem Gelkautschuk in ätherlöslichen desaggregierten Gelkautschuk ist nicht eigentlich chemischer, sondern kolloidchemischer, vielleicht auch kristallographischer Natur. Er bedeutet nach meiner Meinung ein Zerstören gewachsener, übermolekularer Ordnungen. Ob die Ordnungen dreidimensional sind, also wirklich kristallisierte Materie bedeuten, erscheint fraglich; denn der Gelkautschuk ist in ungedehntem Zustand nicht mehr kristallisiert als gewöhnlicher Kautschuk, in gedehntem zeigt er nach den Messungen von Herrn Hauser⁷⁾, dem ich herzlich danke, deutliche Interferenzen. Beim Solkautschuk ist dies noch nicht so schön, da er sich schlechter dehnen läßt, aber ebenfalls einwandfrei festgestellt. Wenn also das Desaggregieren keine Zerstörung von Kristallen ist, so doch mindestens eine Zerstörung von kolloidchemischen Ordnungen linearer oder flächenmäßiger Art, wie sie etwa Zocher bei Eisenhydroxyd- und Vanadinpentoxydsolen studiert hat. Daß geordnete Molekülgruppen dann geringere Löslichkeit zeigen als ungeordnete, ist begreiflich. Ich habe mit Koch vor drei Jahren einen kristallisierten Kautschuk in geringer Menge aus smoked sheet erhalten. Bald darauf folgte die wichtige Entdeckung von Katz⁸⁾, daß jeder gedehnte Kautschuk ein Faserdiagramm gibt und nach Ansicht der Röntgenographen einen bedeutenden Prozentsatz kristallisierter Substanz enthalten muß. Der präparative Chemiker hat also die unabwiesbare Pflicht, den kristallisierten Anteil rein zu isolieren. Unsere Hoffnung, daß dieser im Gelkautschuk vorliegt, hat sich vorläufig noch nicht erfüllt.

Es fragt sich, ob man an frisch aus Lösungen isoliertem, trockenen Kautschuk das Entstehen von Gelkautschuk beobachten, also auch den umgekehrten Prozeß der Aggregation nachweisen kann. Das ist der Fall, und zwar unterscheiden sich die Kautschukfraktionen nach dieser Richtung deutlich. Fraktion 1—3⁹⁾ ist, frisch isoliert und im Hochvakuum bei 40° von Äther völlig befreit, rasch und leicht wieder in Äther löslich, nach wenigen Tagen schon etwas schwerer, dann aber gleichbleibend, auch nach einem Jahr (eingeschmolzen unter Kohlendioxyd aufbewahrt) vollständig. Mit einer kleinen Einschränkung. Wenn man in wenig Äther aufnimmt, beobachtet man manchmal vorübergehend,

nach Miedel, fein lineare Gebilde von 1—2 cm Länge, die in der Flüssigkeit geradlinige oder gebrochene Form — aber nicht die einer Schlangenlinie — zeigen, schwach gequollen sind und sich schließlich auflösen.

Bei der 4. oder 5. Fraktion und noch mehr bei den späteren ändert sich das Bild, wie Andriessen durch systematische Dauerversuche festgestellt hat. Nach 2—3wöchigem Lagern sind diese Fraktionen noch ätherlöslich, nachher wird die Bildung von Gelkautschuk wahrnehmbar, der sich beim Aufnehmen in Äther als trübe Quellung abscheidet und im Lauf der Lagerung an Menge zunimmt. Die Desaggregation ist also umkehrbar

Gelkautschuk < desaggregierter Gelkautschuk
ätherunlöslich > ätherlöslich.

Auch dieser gewachsene Gelkautschuk wird durch Zusatz von etwas Piperidin oder Ammoniak rasch desaggregiert. Unter Aggregation verstehe ich beim frisch isolierten Kautschuk eine Alterungserscheinung, die in der allmählichen Entstehung übermolekularer kolloidchemischer oder kristalliner Ordnungen ihre Ursache hat und an der Veränderung der Löslichkeit erkannt wird. Es ist möglich, daß auch Feuchters gereckter Kautschuk in dieses Kapitel gehört. Ich unterscheide also den Begriff Aggregation von der bekannten weitverbreiteten Erscheinung der Assoziation, für den wir keine zweite Bezeichnung brauchen. Assoziation der Moleküle ist bei allen Kautschukfraktionen, z. B. in Benzollösung und in festem Zustand, anzunehmen.

Aus dem verschiedenen Verhalten der ersten Fraktionen hinsichtlich der allmählichen Gelbildung ersehen Sie, daß Solkautschuk und desaggregierter Gelkautschuk nicht ohne weiteres gleichzusetzen sind, wenn auch Solkautschuk sicher z. T. aus desaggregiertem Gelkautschuk besteht. Einem bestimmten und stark vorherrschenden Kohlenwasserstofftypus kommt jedenfalls die Fähigkeit der Gelbildung zu. Wieviel davon wirklich im Gelzustand vorhanden ist, hängt von der Vorgeschichte des Präparats ab. Im Crêpe können 30—50% Gelkautschuk vorhanden sein, in extrem lange gelagerten Proben vielleicht noch mehr. Es wird aber z. B. schon durch heiße Acetonextraktion nach Gündel der Gelgehalt eines Präparats wesentlich verringert, ohne daß von Aceton Gelkautschuk gelöst wird. Die Acetonextraktion wirkt durch Erwärmung und Quellung ähnlich wie der Walzprozeß.

III. Molekulargewichtsbestimmungen des Kautschuks¹⁰⁾.

Außer der wechselseitigen Umwandlung von Gelkautschuk in die ätherlösliche Form und umgekehrt, habe ich noch andere Gründe, in beiden Formen das gleiche Kautschukstammolekül anzunehmen. Das ist die Molekulargewichtsbestimmung verschiedener Kautschukfraktionen. Fräulein Nielsen hat die verschiedensten Kautschukfraktionen und Kautschukproben auf ihr mittleres Molekulargewicht untersucht und gefunden, daß es bei allen nahe übereinstimmt. Bekanntlich gibt Kautschuk in Benzol kryoskopisch geprüft eine nicht meßbare Depression, also Molekulargewicht ∞ . Dies ist aber auf Assoziation der Stammoleküle zu kolloiden Micellen zurückzuführen. Denn bei der Wahl geeigneter Lösungsmittel ist es sehr wohl möglich, Kautschuk zu bequem meßbaren Molekül-

⁷⁾ E. A. Hauser mit M. Hünemörder u. P. Rosbaud, Kautschuk 1927, 228.

⁸⁾ J. R. Katz u. K. Bing, Ztschr. angew. Chem. 38, 439 [1925].

⁹⁾ Das heißt der am 1., 2., 3. Tag fortlaufend mit Äther erhaltende Extrakt, eingedampft. (Anm. b. d. Korr.)

¹⁰⁾ Näheres siehe Pummerer, Nielsen u. Gündel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2167 [1927].

größen zu dispergieren. Unsere vergleichenden Versuche haben wir zuerst in Campher nach der Rastischen Methode durchgeführt. Eiweißhaltiger Rohkautschuk gibt ganz unzuverlässige Molekulargewichte, die von 700 bis ∞ schwanken können. Das rührt offenbar davon her, daß hier durch die Verunreinigungen, besonders Eiweiß, die Bildung einer wahren Lösung erschwert ist. Wenn man aber unseren Totalkautschuk oder Sol- oder Gelkautschuk der Feuchterschen Diffusionskautschuk nimmt, so bekommt man immer gut meßbare Werte, die zwischen 1100 und 1600 liegen. Die Lösung und Messung geht sehr rasch in ca. 5 Minuten vor sich, so daß die Zersetzungsgefahr sehr gering ist. Um diese zu prüfen, wurde eine Campherlösung von Kautschuk wiederholt geschmolzen, sie gab immer wieder dieselben Werte.

In der Folge gingen wir bei den Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast zu niedriger schmelzenden Lösungsmitteln über, zu Benzoesäure vom Schmp. 123° und zu Benzylidencampher vom Schmp. 98°. Auch hier traten Depressionen auf, die in 10–20%iger, also sehr konz. Lösung auf Molekulargewichte von 1500–2500 hindeuteten. Am besten hat sich Menthol vom Schmp. 43° bewährt, das den Kautschuk sehr leicht und gänzlich ohne vorherige Quellungserscheinungen löst. Bei dieser niedrigen Temperatur konnten wir ohne Gefahr auch zu längeren Beobachtungszeiten im Beckmannschen Apparat übergehen, der viel genauere Messungen auch in verdünnteren Lösungen gestattet. Nielsen hat in Menthol festgestellt, daß Sol- und Gelkautschuk dieselben Werte von ca. 1200–1600 geben, wenn man mit der Konzentration nicht unter 2% geht. Das sind also dieselben Werte wie bei den konzentrierteren Campherlösungen. Bei der 1%igen Menthollösung zeigte sich aber der überraschende Wert von 600 im Mittel, der sich auch bei einer ½%igen Lösung nicht weiter verringerte. Ich möchte mich vor weiteren Versuchen noch keinesfalls auf die Zahl der Isoprengruppen festlegen, aus denen das Kautschukstammolekül besteht, sondern nur daran erinnern, daß ich mit Koch bei der Kautschukhydrierung ebenfalls auf ein Molekül von 6–700 gestoßen bin. Die Zahl von 8 Isoprenen, Molgewicht 544, die Hausser und Mark¹¹⁾ neben 4 und 16 Isoprenen nach den Röntgenaufnahmen beim kristallisierten Kautschukanteil für möglich halten, ist mit unseren niedrigsten Werten durchaus vereinbar¹²⁾. Es handelt sich bei unseren Bestimmungen um ein mittleres Molekulargewicht.

Ich bin schon in meinen früheren Veröffentlichungen dafür eingetreten, daß ein Stammkohlenwasserstoff des Kautschuks in dem Sinne existiert, wie es Harries immer angenommen hat, und daß nur die Isoprenzahl noch zu erhöhen ist. Heute scheint mir mehr denn je diese Arbeitshypothese eines assoziierbaren, nicht allzu großen Stammoleküls brauchbar zu sein. Gegen sie ist auch vom kolloidchemischen Standpunkt nichts einzuwenden.

Der Kolloidchemiker meines Laboratoriums, Dr. Kroepelin, hat nach dieser Richtung Versuche angestellt und mich ermächtigt, folgendes mitzuteilen.

¹¹⁾ Ambrom - Festschrift 1926, 64; Kolloidchem. Beih. 22, 63 [1926].

¹²⁾ Nach neueren Versuchen liegt das Mittel in den verdünnten Menthollösungen sogar um 550. Nach den letzten Beobachtungen von Kurt Heß wollen wir diese Werte noch in einem Vakuumapparat nachprüfen. (Anm. b. d. Korr.)

Allerdings ergibt die Messung des osmotischen Drucks einer verdünnten Kautschukbenzollösung einen mittleren Wert des Molgew. von 30–50 000, und dieselbe Zahl ergibt sich auch aus Diffusionsversuchen nach Oeholm. Trotzdem ist aber Solkautschuk aus Benzollösung durch Kollodiummembranen dialysierbar, was bei einer mittleren Molgröße von 50 000 ausgeschlossen erscheint. In 8 Wochen diffundierte ⅓ der Kautschuksubstanz einer ca. 1%igen Benzollösung durch die Membran.

Ich halte unsere Auffassung vom Kautschukstammolekül für diejenige, die heute die beste Erklärung für die Chemie des Kautschuks gibt. Sie wird durch Molgewichtsmessungen an nicht destilliertem Hydro- und Cyclokautschuk gestützt. Außer der Molekülgröße 600 tritt auch in weiten Konzentrationsbereichen die doppelte Zahl von ca. 1100–1600 auf, so daß man sich fragen kann, ob dieses Doppelmolekül nicht eine besondere Rolle unter den Assoziationsprodukten des Stammoleküls spielt. Auch Hydrokautschuk vom Molgew. 1200–1500 haben wir beobachtet, was ebenfalls in diese Richtung weist. Wegen der Assoziation und der Cyclisierungsvorgänge sind Rückschlüsse aus Reaktionsprodukten auf die Konstitution und Molekülgröße des Kautschukkohlenwasserstoffs mit großer Vorsicht zu ziehen.

Wer wie Staudinger das mit Benzol ermittelte Molekulargewicht des Kautschuks für das maßgebende hält und darin Makromoleküle von 100–1000 Isoprenen annimmt¹³⁾, der müßte unsere Zahl 600 oder 1200 als eine Art „Zerfallskonstante“ des Kautschuks betrachten. Die hier vorhandenen Teilchen wären etwa Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff und müßten Jod sofort entfärben. Das tut die Menthollösung von Kautschuk aber keineswegs, wie wir auch wissen, daß die Absorption einer Kautschuklösung keinerlei Absorptionsband eines Radikals mit dreiwertigem Kohlenstoff erkennen läßt. Man könnte auch noch an einen andersartigen Zerfall des von Staudinger vermuteten Makromoleküls denken, der noch eher diskutierbar erscheint. Ich meine den Zerfall in Olefine — gewissermaßen eine Umkehrung der Synthese —, der durch thermische Zersetzung, die in Lösung schon bei Zimmertemperatur beginnt, zustande kommen könnte. Dagegen spricht die Tatsache, daß wir im niedrigst siedenden Lösungsmittel, Menthol, unsern niedrigsten Wert und nicht den höchsten Wert finden und daß aus einer viertelstündigen Campherschmelze von 185° Kautschuk unverändert regenerierbar ist, wenn man in Alkohol gießt und die Fällung mit Alkohol auskocht. Bestimmt man dann in Benzol das Molekulargewicht, so erweist es sich wieder als unendlich groß.

Wenn wir die erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen als wichtigen Erfolg unserer Arbeitshypothese vom Stammolekül betrachten, müssen wir jetzt auch konsequent alle ihre Folgerungen ziehen. Wenn 8–16 oder selbst 24 Isoprene das Stammolekül bilden, dann ist es nach der optischen Messung völlig ausgeschlossen, daß eine offene Kette mit endständiger konjugierter Doppelbindung vorliegt. Entweder ist also irgendwie ein endständiger Ring geschlossen worden, oder es sind endständige Doppelbindungen mehrerer Moleküle zusammengetreten oder es ist von vornherein ein ganz großer Ring aus Isoprengruppen im Sinne von Harries zustande gekommen. Solche Ringe aus etwa 8.4 also 32 C-Atomen erscheinen uns heute nach Ruzickas¹⁴⁾ schönen Arbeiten über das Zibeton, wo wir 18 C-Atome

¹³⁾ Kautschuk 1927, 64.

¹⁴⁾ Helv. chim. Acta 9, 249 [1926].

im Ring haben, viel eher möglich als früher. Bei einer offenen Kette von einer relativ niederen Isoprenzahl muß auch die Titration der Doppelbindungen mit Halogen eine vorhandene Überschußdoppelbindung leicht erkennen lassen, auch die Titration müßte den Charakter einer Molekulargewichtsbestimmung annehmen. Wenn wir die Jodzahl von 1 Molekül Jod pro Isoprengruppe als die Theorie (= 100) nehmen, so müßte z. B. bei offener Kette von 10 Isoprenen 110% dieser Theorie an Jod verbraucht werden usw., was aber noch nie beobachtet worden ist. Die Titrationsmethode muß aber noch verfeinert werden, ebenso wie der Ozonabbau neuerdings mit möglichst einheitlichen Fraktionen aufgenommen werden muß. Bekanntlich fehlen nach Harries auch beim Ozonabbau jene Spaltstücke, die aus den Endgliedern einer offenen Kette zu erwarten wären — Aceton und Methylglyoxal —, was ihn eben zur Aufstellung der Ringformel führte. Von der konzentrischen Anwendung der kryoskopischen, optischen, titrimetrischen und Ozonmethode auf möglichst einheitliche Fraktionen ist in nicht zu ferner Zeit die Aufklärung der feineren Konstitution des Kautschuks zu erhoffen.

Von allgemeinerem Interesse ist es, daß unsere Molekulargewichtsbestimmungen gerade mit sauerstoff-

haltigen Körpern glücken. Man ist versucht, den Erfolg dem Dipolcharakter dieser Lösungsmittel zuzuschreiben. Während Äthylalkohol das typische Fällungsmittel für Kautschuk aus seinen kolloiden Lösungen in Kohlenwasserstoffen ist, sehen wir im höhermolekularen Alkohol Menthol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, in dem vor der Lösung keinerlei Quellung eintritt. Die Kautschukstückchen lösen sich darin auf wie Zucker in einer fast konzentrierten Zuckerlösung. Aus Oktylalkohol läßt sich Kautschuk sogar umlösen und fällt aus der warm bereiteten Lösung beim Erkalten aus, wie irgendeine — sit venia verbo — anständige organische Substanz. Man wird auch bei anderen Kolloiden die Lösungsmittel noch viel breiter variieren und ihren Kreis vielleicht noch synthetisch erweitern müssen. Es kommt eben darauf an, als Lösungsmittel solche Stoffe zu finden, die zu dem Stammolekül der Kolloide größere Verwandtschaft zeigen als die Stammoleküle untereinander. Dann kann man hoffen, die Micellen zu sprengen. Durch diese Ausführungen will ich keineswegs zum Ausdruck bringen, daß bei allen Kolloiden relativ kleine Stammoleküle vorhanden sein müssen. Bei vielen Eiweißkörpern z. B. halte auch ich sehr große Moleküle für wahrscheinlich. [A. 105.]

Die Verarbeitung des Holzes auf chemischem Wege: Holzabfall-Verwertung und Holzkonservierung.

Von Prof. Dr. CARL SCHWALBE, Eberswalde.

Nach einem Vortrag in der Forstl. Hochschule zu Eberswalde am 21. Mai vor dem Märkischen Bezirksverein deutscher Chemiker.

(Eingeg. am 1. Juni 1927.)

Einleitung:

Die Beziehungen der Forstwirtschaft zur Chemie bestehen insofern sehr lange, als es ein ganz altes Gewerbe, die Meilerverkohlung, gibt, welches Holz auf chemischem Wege ausnützt. Die Erfindung der chemischen Zerkleinerung des Holzes durch Tilghman, Ekman und Mitscherlich hat dazu geführt, daß sehr erhebliche Mengen von Holz auf chemischem Wege verarbeitet werden. Deutschland erzeugt gegenwärtig etwa 850 000 t Holz Zellstoff, für welche 2 Millionen Tonnen Holz, entsprechend 4 Millionen Festmetern, verbraucht werden. Da auf der Welt jährlich ungefähr 5 Millionen Tonnen Zellstoff erzeugt werden, sieht man, von welcher Bedeutung für die Forstwirtschaft die chemische Verarbeitung der Holzsubstanz ist. Der starke Absatz an Holz für diese Zwecke und für eine verwandte Fabrikation, nämlich für die Gewinnung von Holzstoff oder Holzschliff, hat es dem Waldbau erlaubt, wertvollere Hölzer zu erziehen, als es früher möglich war. Die sogenannten Durchforstungshölzer, welche man aus dem Stangenholz herausschlägt, um den gut gewachsenen Stämmen Luft und Licht zu geben, sind hauptsächlich das Rohmaterial für die erwähnten Industrien. Immerhin handelt es sich auch bei den sogenannten schwächeren Sortimenten, welche für Zellstoff und Holzzerzeugung dienen, noch um verhältnismäßig gerade gewachsenes Holz. Krummwüchsiges Holz ist eigentlich nur als Brennmaterial und als Rohmaterial für die eingangs erwähnte Verkohlung zu gebrauchen. Freilich wird jetzt nicht mehr vorzugsweise in Meilern, sondern in Retorten gearbeitet. Die Verwertung des krummwüchsigen Holzes, das man als den eigentlichen Holzabfall bezeichnen kann, samt den bei der Zurichtung des Bauholzes entfallenden Schwar-

tenbrettern, Sägewerksabfällen aller Art oder gar des Sägemehls ist ein noch immer ungelöstes Problem der Forstbenutzung. Dabei handelt es sich um außerordentlich große Mengen, denn man hat berechnet, daß an Bauholz aus einem Baum höchstens 50—60%, häufig, wenn er nicht geradwüchsig ist, noch viel weniger Nutzholz gewonnen werden können, so daß also sehr erhebliche Teile der Holzsubstanz in den Abfall gehen, für den bisher nur eine geringwertige Ausnutzung möglich war. Das Ziel der Forstbenutzung ist natürlich möglichst vollkommene Ausnutzung aller Bestandteile des gefällten Baumes. Es kämen also in Frage: Laub bzw. Nadeln, Rinde, Harz und Holz. Nachstehend soll versucht werden, in kurzen Umrissen den gegenwärtigen Stand der verschiedenen Nutzungen zu kennzeichnen und die wichtigsten Probleme, welche die forstchemische Technologie zu bearbeiten hat, darzulegen. Die Möglichkeiten der Nutzung ergeben sich aus nachstehender Übersichtstabelle:

Nutzung deutscher Holzarten: Kiefer, Fichte, Tanne, Buche, Eiche.

1. Laub bzw. Nadeln (Futter im Krieg; Streu).
2. Rinde: Buche und Kiefer völlig wertlos; Fichten- und Tannennrinde sowie junge Eichenrinde für die Gerbstoffherzeugung nutzbar.
3. Harz: Harzbalsam, d. h. Harz- und Terpentin-gewinnung durch Verwundung des lebenden Baumes bzw. durch Extraktion des Stockholzes.
4. Holz:
 - a) Brennmaterial,
 - b) Kohle, Holzgeist, Essigsäure, Aceton, durch Trockendestillation bzw. nasse Verkohlung,
 - c) Zucker und Alkohol durch Salzsäure-Hydrolyse,
 - d) Holz Zellstoff durch sauren oder alkalischen Aufschluß mit Hilfe von Ätznatron, schwefliger