

stundenlangem Wälzen der manchmal recht fragwürdigen Register gelingt.

Vielelleicht dient der kleine Beitrag — nur als Anregung gegeben — dazu, daß sich weitere Fachkreise damit beschäftigen, das System, das so große Ausbaufähigkeit besitzt, auf ihre Gebiete zu übertragen. Eine Sammlung der Erfahrungen hierüber wäre dann schon der erste Baustein zum großen Haus „Literaturorganisation“. Ein Erfolg ermutigt dann sicher zu weiteren

Versuchen im großen mit größeren Mitteln, als dem einzelnen zur Verfügung stehen. Das System soll auf andere chemische, pharmakologische und verwandte Gebiete, ferner zur Registrierung technischer Normenblätter und mehr ingenieurmäßiger Gebiete, wie die Keramik, übertragen werden, um auch da seine Tauglichkeit und Anpassungsfähigkeit zu beweisen.

Weitere Einzelheiten zu berichten, behalte ich mir daher vor.

[A. 171.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Kautschuk-Gesellschaft.

Vortrag vor der Bezirksgruppe Groß-Hamburg der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft am 4. Oktober 1928 in Hamburg, Curiohaus.

Dr. Albert A. Somerville, New York, und W. H. Cope: „Der Einfluß der Temperatur auf die Reißfestigkeits- und Dehnungs-Eigenschaften von Kautschukvulkanisaten.“

Es wird bereits von den Kautschukfachleuten allgemein anerkannt, daß die Temperatur des Prüfraums bei der physikalischen Prüfung von Kautschukvulkanisaten von Einfluß auf die Ergebnisse ist. Man hat auch erkannt, daß Wägebereihungen im Gebrauch sich erhitzen, und daß die Gebrauchsduer von Bereihungen ganz verschieden ausfällt im Sommer oder Winter oder bei heißem oder kaltem Wetter. Diese Abweichungen erfordern ein genaues Studium, und es sind auch bereits einschlägige Arbeiten veröffentlicht worden. Beispielsweise haben van Rossem und van der Meijden in Delft bereits ein Vulkanisat aus 92½% Kautschuk und 7½% Schwefel in einem Temperaturbereich von 70—147° untersucht. Das U.S.-Bureau of Standards hat in seiner technischen Veröffentlichung Nr. 364 die physikalische Prüfung von sechs verschiedenen Kautschukmischungen bei Temperaturen von -70° bis +147° beschrieben. Der physikalische Prüfungsausschuß der Kautschukabteilung der amerikanischen chemischen Gesellschaft hat Versuche angestellt behufs Ermittlung der Temperaturwirkungen auf Reißfestigkeit und Dehnungen an 5 Kautschukmischungen und ist dabei, die Einflüsse von Temperaturen von 15—35° auf den Abnutzungswiderstand und die Gebrauchsduer von 4 Mischungen zu ermitteln. In seinem Bericht für 1925 hat dieser Ausschuß bereits die von Dinsmore an einer Kautschukmischung ermittelten Reiß- und Dehnungswerte bei 4 verschiedenen, zwischen 21—30° liegenden Temperaturen aufgenommen. Namentlich die technische Veröffentlichung Nr. 364 des U.S.-Bureau of Standards hat zu weiteren Untersuchungen angeregt, und zwar haben die Verfasser die Riesenarbeit geleistet, 250 verschiedene Kautschukmischungen, darunter solche mit 4 verschiedenen Sekundärvulkanisationsmitteln, 12 Alterungsschutzmitteln, 20 Erweichungsmitteln, 30 Beschleunigern, 36 Füllstoffen und noch einigen weiteren Zusätzen für Sonderzwecke zu prüfen.

Hierzu haben die Verfasser Vorrichtungen ersonnen, die an einer in den U.S.A. gebräuchlichen Scott-Prüfmaschine angebracht wurden, die mit selbsttätigem Kurvenschreibapparat ausgerüstet ist. An Stelle der Einspannklemmen treten Spulen, über welche dünne und schmale Ringproben — erheblich dünner und schmäler als bei den Schoppermaschinen — eingesetzt werden. Die Streckung wird derart vollzogen, daß die Ringproben samt den Spulen restlos in einem Wasserbade eingeschlossen sind, welches durch Eis einerseits auf etwa 0°, andererseits durch elektrische Immersionsheizvorrichtung auf 100° gebracht wurde. Die dünnen Vulkanisatringe nehmen binnen kürzester Frist diese Wärmegrade des Bades an. Bei 100° verlaufen die Reiß-Dehnungskurven ganz anders als bei 0°, auch bei der gleichen Vulkanisatprobe. Ersetzt man in den Mischungen die benutzte Rohgumminsorte durch eine andere — wofür neun Beispiele gegeben wurden —, so ergeben sich lehrreiche Folgerungen hinsichtlich der Güte des Rohkautschuks. Man zieht besonders als neuen Bewertungsfaktor das prozentuale Verhältnis von Reißwert beim Kochpunkt zum Reißwert beim Eispunkt heran.

Weiter wurden untersucht die Einflüsse verschiedener Temperaturen, 0, 20, 40, 60, 80 und 100°, darauf die Einflüsse

verschiedener Vulkanisationszeiten, welche einen sehr ausgeprägten Einfluß haben. Hierauf wurden die Einflüsse von Schwefelzuschlägen von ½ bis 6% des Kautschuks ermittelt, mit dem Ergebnis, daß um 2 bis 3% Schwefelzusatz herum die Verhältniszahl am günstigsten wird. Ferner wurden die Einflüsse steigender Zusätze am Vulkanisationsbeschleuniger ermittelt, woraus sich technisch sehr wertvolle Folgerungen ziehen lassen.

Lehrreiche Ergebnisse hatten sogen. „Ermüdungsversuche“ mit rasch wechselnder Streckung und Entspannung, ferner Ausreckversuche mit länger anhaltender Spannung und nachfolgender Entspannung.

Prüfungen der Klebkraft von Riemengummierungen bei 0,25 und 100° gaben ebenfalls wertvolle Aufschlüsse über das Sinken der Klebkraft bei höherer Temperatur.

Von allergrößtem technischen Wert sind die Ermittlungen an ürvulkanisierten Proben. Die Prüfung beim Kochpunkt ermöglicht die sofortige und zweifellos zutreffende Bestimmung, ob ein Vulkanisat als bereits etwas ürvulkanisiert anzusehen ist, wovon bekanntlich die Beständigkeit gegen Alterung erheblich abhängt. Zur Vervollständigung dieser Versuche wurden nun solche mit und ohne Zusatz von Alterungsschutzmitteln unternommen und ergaben, daß der Zusatz von Alterungsschutzmitteln sehr wohl einen erheblichen Schutz gegen Ürvulkanisation bieten kann. Die Testung beim Kochpunkt beweist es überzeugend.

Das Beweismaterial wurde durch Kurvenbilder erläutert. Die Veröffentlichung des gesamten Zahlenmaterials wird noch folgen.

In der anschließenden Aussprache stellte Dr. Otto Matulke, Harburg, die Anfrage, welches das bei den Vergleichsversuchen benutzte Alterungsschutzmittel gewesen sei. Vortr. antwortete, daß ein Dutzend verschiedener Alterungsschutzmittel nacheinander benutzt worden sei. Die Wirkung dieser Zusätze in der angegebenen Richtung sei allemal deutlich zu erkennen gewesen. Das sei auch eigentlich selbstverständlich, denn wären die Mittel wirkungslos gewesen, so wären es einfach keine Antioxydationsmittel gewesen.

Prof. Dr. Fritz Hoffmann, Breslau, fragte, ob auch analoge Versuche mit synthetischem Kautschuk angestellt worden seien. Vortr. antwortete, daß seine über zwei Jahre fortgesetzten Bemühungen zur Erlangung von synthetischem Kautschuk leider fruchtlos gewesen seien, daß er hingegen unbedingt sofort bereit sei, seine Versuche in dieser Richtung zu vervollständigen, falls Prof. Hoffmann ihm synthetischen Kautschuk zur Verfügung stellen könne. Leider erklärte dieser sich dazu nicht für befugt, sondern verwies an die I.G. Farbenindustrie in Leverkusen, an den Abteilungsleiter Dr. Krekeler. Ein vorgelegtes Muster von mutmaßlich synthetisch hergestelltem Kautschuk bezeichnete Prof. Hoffmann als ohne Zweifel nicht mit seinem Material identisch. Dieses Material wird vom Vortr. in der beschriebenen Weise überprüft werden. Prof. Hoffmann erwähnte noch gegenüber Bemängelungen von Dr. Gustav Hofmeier, Karlshorst, daß der sogenannte Kriegskautschuk Methylkautschuk und ohne Alterungsschutz sehr leicht verderblich gewesen sei, daß aber bei Benutzung von Alterungsschutz DN der Kriegskautschuk sich als haltbar bis auf den heutigen Tag erwiesen habe. Dr. Heinrich Rimpel, Hamburg, bestätigte diese Angabe nach seinen Erfahrungen. Er machte weiter geltend, daß zwar bei niedrigem Schwefelzusatz bei den Versuchen des Vortr. das Verhältnis des Reißwerts beim Kochpunkt zum Reißwert beim Eispunkt scheinbar recht günstig sei, daß aber jedenfalls beide Werte an sich recht klein seien.

Von Dr. Matulke wurde dann noch Auskunft erbeten, ob entsprechende Versuche an Stelle von Diphenylguanidin oder Hexamethylentetramin auch mit Tetramethyl-thiuram-disulfid gemacht worden seien. An sich bestätigte Vortr. dies, fügte aber hinzu, daß die Heizungen in diesem Falle verhältnismäßig ungünstig kurze sein müssen. Tatsache sei bekanntlich, daß die mit sehr wenig Schwefelzusatz und hohem Zusatz an Tetramethyl-thiuram-disulfid vulkanisierten Heißdampfschlüche, Transportbandgummierungen usw. sehr hohe Wärmegrade während sehr langer Zeit aushielten. Die weitere Frage, welches Zusatzmittel die günstigste Wirkung zur Erzielung einer kleinen Spanne zwischen Reißwert beim Kochpunkt und Reißwert beim Eispunkt besitze, beantwortete Vortr. dahin, daß ganz ohne Zweifel Gaßruß die stärkste Wirkung ausübe, auch Zinkweiß übe eine erhebliche Wirkung aus, jedoch sei wegen seiner Beeinflussung der Plastizität bei Kochhitze der Gaßruß immer noch überlegen.

Auf besonderen Wunsch von Prof. Dr. Hofmann faßte Vortr. die an einen guten Vulkanisationsbeschleuniger zu stellenden Eigenschaften folgendermaßen zusammen: Ein Beschleuniger sei möglichst wenig löslich in Wasser und möglichst unempfindlich gegen feuchte Luft. Hexamethylen-tetramin hätte in gewissen Landesteilen der USA. wegen des dortigen feuchten Klimas fortwährend erhebliche Schwierigkeiten gegeben. Der Beschleuniger sei ein feines Pulver, welches sich leicht und ohne toxische Belästigung der Arbeiter abwiegen lassen müsse. Es müsse sich auch alsdann leicht in den Kautschuk einmischen lassen und darin gleichmäßig verteilen. Es sei bei etwa 125° wirksam, denn gerade diese Temperatur sei aus verschiedenen Gründen besonders günstig für die Vulkanisation: der Kautschuk wird genügend plastisch und füllt z. B. die Formen bestens aus, die Fasern gummiertes Gewebe werden noch nicht merkbar durch diese Hitze beeinflußt, zarte Farbtöne halten sich noch gut, bei nicht gar zu großer Un geschicklichkeit könne man eigentlich bei 125° überhaupt nicht den Fehler der Überg Vulkanisation begehen. Es gibt derartige Beschleuniger, und sie haben nach Dr. Dinsmore und Dr. Vogt einen beispielweise mit „fair“ = ziemlich gut bzw. mit „good“ = durchaus gut bezeichneten Alterungsschutzeffekt obendrein.

Dr. Rimpel erbat Auskunft über zwei neue amerikanische Gaßrußsorten, worüber Vortr. nur mitteilen konnte, daß von der einen Sorte bisher noch keine Proben beschaffbar gewesen wären, während die andere Sorte schon seit einiger Zeit zu einem niedrigeren Preise zu haben sei, und die Eigenschaften entsprächen eben diesem niedrigeren Preise.

Der Vortrag hatte aus weiter Ferne eine beträchtliche Anzahl von Hörern, neben Hochschulprofessoren führende Kautschuktechnologen herbeigeführt, löste Befriedigung über die wertvolle Bereicherung unserer wissenschaftlichen Erkenntnis und wohlverdienten Beifall für den Vortr. aus. Die Wiedergabe der farbigen Kurvenbilder in einer unübertrefflichen Schärfe wurde durch einen von der Firma Carl Zeiss in Jena gültigst zur Verfügung gestellten Lichtbildapparat ermöglicht.

Esch.

Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

am 25. Oktober 1928 im V.D.I.-Haus.

Prof. Schwalbe eröffnet die ordentliche Mitgliederversammlung. Die Herren Oppermann und Ferenczi erstatte Bericht. Beschlossen wird, den Jahresbeitrag für das kommende Jahr auf 2,— RM. zu belassen.

Dr. Trogus vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Dahlem: „Beziehung zwischen Quellung, Salzbildung und Faserstruktur bei der Cellulose.“ (Autorreferat.)

Bei der Quellung von Cellulosefasern mit starken Alkalien in wässriger Lösung oder mit stark ammoniakalischen Lösungen der Kupfertetraminbase treten auffallende Vergrößerungen der ursprüngliche Faserbreite auf (für Alkalien 50—95%; für Kupfertetramin 1000% und mehr), die von starken Verkürzungen der Faserlängen begleitet sind (bei Alkalien 20—25%, bei Kupfertetramin etwa 40—50%). Über das Wesen und den Mechanismus dieser Erscheinung liegen nur wenige und unbe-

friedigende Deutungsversuche vor. Neuere Erkenntnisse vom Feinbau der Fasern ermöglichen es heute, ein nach allen Richtungen befriedigendes Bild über den Mechanismus dieser Erscheinungen zu geben.

Die Micellartheorie fordert, daß die Cellulosefasern aus anisotropen, submikroskopisch kleinen Kriställchen aufgebaut sind, deren Größe befriedigend röntgenographisch von Scherrer, durch Diffusionsversuche von Herzog und Krüger und nach einer von Rodewald für Stärke angewandten Methode von J. R. Katz aus der maximal beim Quellen in Wasser aufgenommenen Wassermenge berechnet werden könnte. Man nimmt heute an, daß diese Micelle genannten Teilchen 300—500 Å.E. lang und 30—50 Å.E. dick sind. Aus den Ergebnissen der Röntgenographie der Cellulose ist weiter zu folgern, daß die Quellung mit Wasser oder solchen Medien, die wie Wasser wirken, die Micelle selbst unbeeinflußt läßt, diese Quellung also nur durch Vorgänge zwischen den Micellen bedingt ist (intermicellare Quellung). Im Gegensatz dazu wird bei allen Quellungen, die über irgendeine Zwischenverbindung, z. B. vom Typus der Alkalicellulose führen, ein Röntgenbild erhalten, aus dem hervorgeht, daß auch das Innere der Micelle bei der Quellung in Mitleidenschaft gezogen wird (intramicellare Quellung). Damit soll nicht gesagt sein, daß diese Form der Quellung dadurch zustande kommt, daß eine Aufweitung des Gitters des Micells die Ursache für die in Frage stehenden Dimensionsänderungen der natürlichen Fasern darstellt, sondern nur, daß auch das Innere der Micelle in irgendeiner Form an dem ganzen Erscheinungskomplex der Quellung teilnimmt. Die regelmäßige Anordnung der Micelle in den natürlichen Fasern, die aus verschiedenen Gründen bereits früher geschlossen wurde, konnte in den letzten Jahren von Heß und Mitarbeitern direkt mikroskopisch sichtbar gemacht werden. So z. B. die Parallelage der Micelle in der Ramie und die Spiralstruktur der Baumwollfaser durch partielle Acetylierung. Die Spiralstruktur der Baumwolle konnte auch direkt sichtbar gemacht werden durch Überführen dieser Faser in „Hydrocellulose“ und Ablösen des abgebauten Anteiles mit Alkali oder durch Einlegen von sehr gut gereinigten oder überbleichten Baumwollfasern (Verbandwatte) in Kupfertetraminlösung bestimmter Zusammensetzung. Das Auftreten der Spiralfiguren beim Behandeln mit Kupfertetraminlösung kann als Charakteristikum für eine weitgehende Reinigung der Baumwollfasern angesehen werden. Schlecht gereinigte oder rohe Fasern zeigen das bekannte perl schnurartige Quellbild, dessen Zustandekommen Wiesner durch Rißbildung in der Kutikularhaut und Hervorquellen von Cellulose zwischen den Rissen, begleitet von einem felgenartigen Zusammenschieben der noch nicht zerrissenen Kutikularanteile, erklärt. Lüdtke hat in der letzten Zeit auf Anregung von Heß dieses Phänomen an Bambus studiert und kann zu der Auffassung, daß die Bambusfaser aus mehreren konzentrisch ineinander stehenden Röhren aufgebaut ist, die durch Zwischenhäute aus cellulosefremdem Material (evtl. Glucuronsäuredervate) voneinander getrennt sind. Jede einzelne Röhre ist vollkommen unabhängig von der anderen durch dicke Scheiben senkrecht zur Faserachse unterteilt, der Abstand dieser Querwände ist annähernd gleich dem Durchmesser der Quellungskugeln. An diesen Querwänden sind die der Faserachse konz. liegenden Fremdhäute ringsherum angewachsen. Daneben sind wahrscheinlich noch Wände in radial-axialer Richtung vorhanden, so daß die Faser wie ein Backsteinmauerwerk (etwa eine Fabrikesse) gebaut erscheint. Die Mörtelschichten entsprechen den Zwischenhäuten. Aus einer rohen Überschlagsrechnung geht hervor, daß der Faseranteil, der auf die Faserhautsubstanz entfällt, nicht über 1% des Gewichtes der Gesamt faser betragen braucht, der dann der präparativen Erfassung allerdings nur schwer zugänglich sein dürfte. Die Zwischenhäute ergeben mit einer Lösung von Salzsäure und Phloroglucin in absolutem Äthylalkohol eine charakteristische rotviolette Färbung, eine Reaktion, die weder Lignin noch Cellulose mit dem Reagens zeigt. Dieses Hautsystem, das bei der Bambusfaser extrem stark ausgeprägt ist, dürfte wahrscheinlich bei allen Cellulosefasern wiederzufinden sein, wenn auch in etwas anderer Form.