

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 21 · Seite 491–518 · 7. November 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

Über die Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland

Von Dir. Dr. Dr. rer. nat. e. h. E. KONRAD, Leverkusen¹⁾

Es wird ein Überblick über die chemischen, technischen und wirtschaftlichen Grunlagen der Entwicklung der verschiedenen synthetischen Kautschukarten gegeben. Die Ausgangsprodukte, Polymerisationsvorgänge, Aufbau, Verarbeitung und Eigenschaften werden zusammenfassend geschildert.

Vorgeschichte
Die Vorprodukte
Das Verarbeitungsproblem
Polymerisation
Entwicklung der Großfabrikation
Die Buna-Typen

Mechanismus der Emulsionspolymerisation
a) Emulgierung
b) Aktivierung
c) Der Einfluß der Vinyl-Komponente
d) Der Aufbau der Buna-Molekeln
e) Fraktionierte Fällung, Verteilungsgrad
Möglichkeiten

Die Problemstellungen der chemischen Technik haben sich im Laufe der Zeit gewandelt und erweitert. Hauptaufgabe der chemischen Industrie war früher die Erzeugung solcher Produkte, die der Aufarbeitung und Veredelung natürlicher Rohstoffe dienen. Es trat dann an die Industrie die höhere Forderung heran, Rohstoffe selbst aus solchen Materialien aufzubauen, die wie Wasser, Luft, Kohle, Kalk auch unserem weder durch mineralische Reichtümer noch durch klimatische Bedingungen ausgezeichneten Vaterlande in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehen. Bei den lebenswichtigen Produkten, wie den Eiweißstoffen, den Kohlehydraten, den Fetten, den pflanzlichen Milchsäften wie Kautschuk beschränkt sich die Natur auf einige wenige, im Laufe der biologischen Entwicklung bewährte und ihren Bedürfnissen angepaßte Bauprinzipien. Diese brauchen durchaus nicht zu Produkten zu führen, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften alle Wünsche des Menschen befriedigen. Hier liegt die große Chance des Chemikers. Angeregt durch die Aufbauprinzipien des Naturstoffes wird er mit Optimismus und Phantasie die Synthese mit der unerschöpflichen Fülle ihrer Möglichkeiten so abwandeln, daß die Erzeugnisse seines Schaffens die Starrheit der Eigenschaften der Naturstoffe überwinden. Er hilft damit nicht nur dem eigenen Vaterlande, indem er zusätzlich Arbeit und Brot schafft; die Ergebnisse dieser Arbeit werden auch anderen Völkern, die gütiger von der Natur bedacht sind, zugute kommen; eine Hebung des materiellen Wohlstandes der Welt wird die Folge sein. Von solchem Bestreben waren auch unsere Arbeiten über Buna geleitet.

Vorgeschichte

Als im Jahre 1926 in den Laboratorien der I.G.-Farbenindustrie mit großen Mitteln und dem gesamten wissenschaftlichen und technischen Rüstzeug dieser Firma die Arbeiten über die Kautschuk-Synthese wieder aufgenommen wurden, waren seit dem Weltkriege wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete der aliphatischen Chemie gemacht. Auch die wirtschaftliche Seite des Problems war nicht ungünstig, da damals Naturkautschuk 10 bis 12 Mk/kg notierte. Wichtige Vorarbeit über die Konstitution des Naturkautschuks, über Synthesemöglichkeiten der Butadiene, über Polymerisationsmethoden waren bereits geleistet. Ich möchte hier besonders der klassischen Arbeiten von *Fritz Hofmann*²⁾ und seiner Mitarbeiter gedenken, die unseren Arbeiten einen guten Start gaben.

¹⁾ Nach einem Vortrag vor der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hannover am 2. 9. 1948. Vgl. diese Ztschr. 61, 34 [1949].

²⁾ Vgl. „Zur Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Deutschland. Fritz Hofmann zum 70. Geburtstag“, diese Ztschr. 49, 799 [1936] sowie ebenda 39, 1305 [1926].

Die Vorprodukte

Als Ausgangsprodukt für die Polymerisationsversuche wurde nicht Isopren, der Baustein des Naturkautschuks, sondern das unsubstituierte Butadien-1,3 gewählt. Abgesehen davon, daß Isopren technisch schlecht zugänglich war, konnte in vergleichenden Polymerisationsreihen gezeigt werden, daß mit Isopren keine wertvolleren Polymerivate als mit Butadien zu erhalten waren. Dieses frühe Ergebnis wurde im Laufe der Jahre mit dem Fortschritt unserer Erfahrungen über Polymerisation noch nicht umgeworfen.

Als Ende der zwanziger Jahre durch die Arbeiten von *Nieuwland* die elegante Synthese des Vinylacetylen und des 2-Chlorbutadiens bekannt wurde, die zu dem amerikanischen synthetischen Kautschuk „Neoprene“ führte, haben wir uns auch mit diesem 2-Chlorbutadien sehr eingehend beschäftigt. Synthese, Polymerisationseigenschaften, der technische Charakter der Polymerate dieses Diens waren in mancher Hinsicht bestechend, trotzdem glaubten wir aus vielen Gründen von der Butadien-Linie nicht abgehen zu sollen. Die Richtigkeit dieser Entscheidung ist später von den Amerikanern selbst bestätigt worden, als sie nach dem Verlust des Hauptteils der Kautschuk-Plantagen in Ostindien eine riesige Produktionskapazität von Buna und nicht von Neoprene errichteteten.

Die Auswahl der Butadien-Synthese wurde durch die deutsche Rohstoffgrundlage bestimmt. Während die Amerikaner Öl (Butan) oder Kohlehydrate (Alkohol), die Russen Alkohol als Ausgangsmaterialien für ihre Synthese nahmen, kam für die deutsche Situation nur Acetylen in Betracht. Ernstlich wurde vorübergehend auch Benzol, das über Cyclohexan in Butadien und Äthylen aufgespalten werden konnte, in Betracht gezogen und in einer technischen Versuchsanlage studiert. Die Benzolbasis wurde jedoch als zu schmal angesehen.

Der überwiegende Teil des Acetylens wurde in den Buna-Werken aus Calciumcarbid gewonnen. Im Werke Hüls wurde in einer sinnvollen Verbundwirtschaft mit Kohlehydrieranlagen des Ruhrgebietes das Acetylen aus den Hydriergasen über den Lichtbogen unter Gewinnung wertvollen Rußes als Nebenprodukt hergestellt³⁾. Vom Acetylen gelangte man über den sog. „langen Weg“ (Acetaldehyd → Aldol → Butylenglykol) zum Butadien. Heute ist die neuere Acetylen-sparende *Reppe*-Butadien-Synthese (Acetylen + Formaldehyd → Butindiol → Butendiol → Butadien) bekannt. Nach eingehender Erprobung in einer großen Versuchsanlage in Schkopau wurde im Bunawerk Ludwigshafen Butadien nach diesem Verfahren hergestellt. In den Gestehungskosten für das Butadien bestand zwischen den beiden ausübten Verfahren keine Differenz.

³⁾ Vgl. P. Baumann, „Erzeugung von Acetylen nach dem Lichtbogenverfahren“, Chem.-Ing.-Technik 20, 257 [1948] sowie F. Zobel, „Die Weiterverarbeitung des Lichtbogenacetylens“, ebenda 20, 260 [1948].

Das Verarbeitungsproblem

Es galt nun, dieses Butadien zu möglichst langen, unverzweigten und räumlich nicht vernetzten Ketten zu einem sehr hochmolekularen Gebilde zu verknüpfen. Erst in einem zweiten Arbeitsprozeß waren in diesen so gewonnenen Rohkautschuk von der Gummiindustrie Vulkanisationsmittel und andere die Qualität des gewünschten Gummis modifizierende Stoffe einzuarbeiten. Die Mischungen, von denen hohe Plastizität, Klebrigkeits-, Verschweißbarkeit verlangt wurde, waren dann zu formen und zu den verschiedenartigsten Gummiwaren zu vulkanisieren. Diese notwendige Verarbeitbarkeit stellte uns in der Folge vor recht schwierige Probleme. Ein neuer Rohstoff, dessen Fertigfabrikaten wir auf Grund von Labortesten überlegene technische Eigenschaften zuschrieben, war unbrauchbar und unwirtschaftlich, wenn er von der Industrie nur schwierig und mit hohen Kosten verarbeitet werden konnte. Schwierige Verarbeitbarkeit wirkte sich auch bei an und für sich besten Eigenschaften qualitätsgefährdend aus, weil die Verarbeitungsprozesse nicht mit der erforderlichen Sicherheit und Geschwindigkeit durchzuführen waren. Die Lösung dieser Fragen überschattete dauernd, in manchen Zeitpunkten in einer geradezu lähmenden Art, unsere Arbeiten. Trotz unleugbar großer Fortschritte ist das Verarbeitungsproblem auch heute noch nicht befriedigend gelöst.

Polymerisation

Nach einem intensiven Vorstudium aller Möglichkeiten kamen nur zwei Polymerisationsverfahren, die Polymerisation des Butadiens mit Alkalimetallen und die Polymerisation in Emulsion, in Frage.

a) Polymerisation mit Alkalimetallen

Es gelang relativ rasch, die Abwandlungsmöglichkeiten der Polymerisation mit Alkalimetallen in die Hand zu bekommen. Menge bzw. die dem monomeren Butadien dargebotene Alkalimetall-Oberfläche, gepulvertes Natriummetall bestimmten den Polymerisationsgrad; er steigt mit der Verminderung der dargebotenen Metallocerfläche. Die so erhaltenen Polymerivate zeigen keineswegs den erstrebten Aufbau aus langen unverzweigten und unvernetzten Ketten. Durch gleichzeitige 1,2- und 1,4-Addition des Butadiens entstehen Produkte mit mehr oder weniger kurzen Seitenketten, ihre Struktur kann man grob sinnlich etwa mit dem Aufbau eines Tannenzweiges vergleichen. Mit der Erhöhung des Polymerisationsgrades erhöhen sich zwar die gummitechnischen Eigenschaften, wie Zerreißfestigkeit, Rückprallelastizität dieser Polymerivate, in gleichem Grade verschlechtert sich aber ihre Verarbeitbarkeit ganz wesentlich. Durch Auffindung sog. Regler, die den heftig verlaufenden Polymerisationsprozeß dämpfen und während des Polymerisationsprozesses als Kettenabbruchmittel wirken, gelang es sehr bald, ein homogenes, standardisiertes Material von beliebigem Polymerisationsgrad herzustellen. Die als regelnd wirkenden Substanzen gehören den verschiedenartigsten Klassen der chemischen Systematik an. Der Chemismus der Reglerreaktion ist noch nicht genügend aufgeklärt. Es gelang auch in Hochdruckschneckenpressen den Polymerisationsprozeß kontinuierlich zu gestalten; als Regler wurden Vinyläther, Vinylchlorid, Dioxan in sehr niederen Prozentsätzen verwendet.

Von den in der Folge technisch hergestellten Natriumpolymeraten, den sog. „Zahlenbunatypen“ Buna 85 und Buna 115 (die Indexzahl ist eine intern verwendete Viscositätszahl und steigt mit dem Polymerisationsgrad), lag Buna 115 an der Grenze der Verarbeitungsmöglichkeit.

Mit diesen Polymeraten wurde bereits Ende der zwanziger Jahre nach handwerklich teilweise schwierigen Methoden, mit entgegenkommender Hilfe der deutschen Reifenfabriken, Reifenlaufflächen und auch vollsynthetische Autoreifen hergestellt, die auf der Landstraße und der Rennstrecke des Nürburgringes auf schweren Limousinen vergleichend gegen Naturkautschukreifen ausgefahren wurden. In der überwiegenden Anzahl hielten diese Reifen den Fahrversuch ohne vorzeitigen Defekt bis zur Abtragung der Lauffläche durch; ihre Laufdauer erreichte die des Naturkautschukreifens, überschritt sie sogar um weniges in einzelnen Fällen. Für die damalige Entwicklungsphase bedeutete dieses Ergebnis einen großen, sehr ermutigenden Erfolg.

Trotzdem haben diese Zahlen-Buna-Typen bei dem späteren Ausbau der Buna-Erzeugung in Anbetracht der Qualität und

wirtschaftlichen Verwendungsmöglichkeiten keine große Bedeutung erlangen können; sie wurden durch die Emulsionspolymerate, die „Buchstaben-Buna-Typen“, verdrängt. Eine beschränkte Erzeugung von Buna 85 wurde im Werke Schkopau eingerichtet, die insbes. zur Erzeugung von Hartgummi zur Auskleidung von chemischen Apparaturen, von der hohe Korrosionsfestigkeit verlangt wurde, Verwendung fand. Später kam als Buna 32, bzw. Plastikator 32, ein mit Kalium-Natriummetall polymerisiertes, stark geregeltes, niedermolekulares Polymerat von honigartigem Habitus hinzu, das als Erweicher und Spritzbarmacher die Verarbeitung der Buchstaben-Buna-Typen erleichtert. Wir glauben, daß dieses Polymerat, bzw. Butadienpolymerate von niedrigem Molekulargewicht auch in Zukunft als Rohstoffe zur Herstellung besonders korrosionsfester Einbrennlacke nicht ohne Bedeutung sein werden. Die Gesamterzeugung beider Buna-Typen (85 und 32) belief sich in den letzten Kriegsjahren zwischen 200–300 to monatlich.

b) Die Polymerisation in Emulsion

Alle unsere Versuche, Butadien in Emulsion zu einem technisch brauchbaren Produkt zu polymerisieren, scheiterten zunächst völlig. Es war dies um so bedauerlicher, als dieses Verfahren für eine technische Durchführung besonders elegant und geeignet erschien, und als man nach diesem Verfahren verwertbare Kautschuk-Emulsionen, Latices, erhalten hätte. Unermüdlich wurden jahrelang die Versuchsbedingungen abgeändert, tausende von modifizierten Polymerisationsansätzen durchgeführt. Immer erhielt man sehr hochmolekulare, äußerst stark vernetzte Produkte, die zwar hochelastisch, deren andere Gütekriterien jedoch schlecht waren und die jeder Verarbeitung trotzen. Als weitere Erschwernis kam hinzu, daß diese Emulsionspolymerate nach ihrer Isolierung aus dem Latex recht instabil waren und sich beim Lagern im ungünstigen Sinne veränderten.

Erst die Einführung des Prinzips der Mischpolymerisation um das Jahr 1930, das vorher in seinem Wesen nicht erkannt und experimentell nicht richtig gehandhabt worden war, gab unseren Arbeiten über die Emulsionspolymerisation einen mächtigen Impuls. Es besteht darin, daß man zusammen mit Butadien andere polymerisierbare Komponenten, die für sich allein polymerisiert nicht zu kautschukartigen Produkten zu führen brauchen – vornehmlich Monovinyl-Verbindungen –, in der Größenordnung von 20–40% polymerisiert. So wurden 1930 bis 1932 im Laboratorium Buna S (Mischpolymerat mit Styrol) und Buna N (Mischpolymerat mit Acrylnitril) herausgestellt, die die wichtigsten Produkte unserer Buna-Erzeugung werden sollten. Rühmte man schon den Gummi-Arten aus Zahlenbuna eine verbesserte Alterungs- und Hitzebeständigkeit gegenüber Naturgummi nach, so kam bei den Mischpolymeraten eine überlegene Abriebfestigkeit noch hinzu. Buna N war zudem gegen Schmieröle und Benzin quellfest, eine Eigenschaft, die bis dahin keine echte Gummiart besaß. Für die Anwendung hochelastischer Werkstoffe in der Technik war damit ein wichtiges Anwendungsgebiet erschlossen und eine wesentliche Lücke ausgefüllt. Die in Laborprüfungen gefundene bessere Abnutzungsfestigkeit dieser Mischpolymerate wurde dann auch im Fahrversuch mit Autoreifen bestätigt. Wenn unter gleichen Fahrbedingungen Naturkautschuk-Laufflächen 100 Teile des Profils abnutzten, so liefen die Laufflächen aus Mischpolymerat nur 55–70 Teile ab.

Die I.G.-Farbenindustrie trug sich damals bereits mit dem Gedanken, für diese Polymerate eine kleine, laufende Versuchsfabrikation zu errichten, um im Verein mit der Gummiindustrie weitere Erfahrungen auf dem Herstellungs- und Anwendungsgebiet zu sammeln.

Unterbrechung der Arbeiten

Inzwischen hatten sich jedoch infolge der starken Nachfrage die Naturkautschukplantagen rasch vergrößert. Vergebens suchte man der Überproduktion durch Absprachen zu steuern. Die Kautschukpreise fielen unaufhaltsam; 1932 war der Tiefstand des Kautschukpreises mit 30 Pfg./kg erreicht. Zu diesem Preis war es unmöglich, ein synthetisches Material auch mit überlegenen Eigenschaften wirtschaftlich herzustellen. Die

Arbeiten über die Kautschuksynthese in der I.G. wurden eingestellt, sie hatten bis dahin über 30 Millionen Mark gekostet. Aus der Konkursmasse blieben 10 t monomeres Butadien zurück. Einer bescheidenen Laboratoriumsgruppe in Leverkusen wurde erlaubt, mit diesem Butadien an der Polymerisation und Anwendungstechnik der Mischkautschuke weiterzuarbeiten.

Entwicklung der Großfabrikation

Es kam das Jahr 1933. Es ist verständlich, daß die neue Staatsführung mit ihren Autarkiebestrebungen sich für unser Arbeitsgebiet aufs höchste interessierte. Die Erzeugung von synthetischem Kautschuk wurde Bestandteil der Vierjahresplanung. Die I.G. mußte sich vorzeitig zum Bau einer Großerezeugungsanlage von Buna entschließen. Es war das Werk Schkopau, dessen Bau aber erst 1935 begonnen wurde und das 1937 die Produktion aufnahm. Ich sagte vorzeitig. Wir waren uns damals keineswegs einig, welche Bunatype, Zahlenbuna oder Buchstabenbuna, als Hauptprodukt fabriziert werden sollte. Buna 85 besaß eine bessere Verarbeitbarkeit, aber nur Gütekriterien, die Naturkautschuk in wichtigen Eigenschaften gerade erreichten; Buchstabenbuna besaß eine höhere Qualität, war aber wesentlich schwieriger verarbeitbar. Man entschied sich in Verfolgung des Qualitätsprinzips für Buchstabenbuna. Die Gummiindustrie war sich uneinig, ob Buna N oder Buna S. Schließlich wurde auch diese Frage zu Gunsten des Buna S entschieden, da Styrol billiger einstand und Buna S mit Naturkautschuk besser zu kombinieren war.

Schon bevor 1937 die ersten Chargen aus der Großproduktion der Gummiindustrie zuflossen, erhob sich die dräuende Frage, wie steht es mit der Verarbeitbarkeit des neuen Materials? Naturkautschuk kommt als recht nerviges, zähes Material aus den Tropen. Er kann aber durch einen Knetprozeß (Mastikation), wobei durch Oxydation mit geringen Mengen Luftsauerstoff eine Sprengung der Molekellketten bewirkt wird, relativ rasch plastisch formbar und klebrig gemacht werden. Die Mischpolymerivate, in ihrem Rohzustand dem Naturkautschuk bezüglich ihrer Nervigkeit recht ähnlich, spalten sich durch Mastikation viel schlechter, fast gar nicht oxydativ auf, im Gegenteil, bei unvorsichtigem Arbeiten kann sogar eine Molekельvergrößerung durch Cyclisierung und damit eine Verstrammung und weitere Erschwerung der Verarbeitbarkeit eintreten. Da wir zu jener Zeit nicht in der Lage waren, hochwertige Mischpolymerivate mit besserem plastischen Verhalten herzustellen, wurde für die Einführung von Buna von der Gummiindustrie mit großer Sorge die Notwendigkeit einer Erhöhung der Verarbeitungskapazität von 1 zu 8 diskutiert. 1 zu 8 will besagen, daß man bei alleiniger Verarbeitung von Buna das 8-fache mehr an Verarbeitungsaufwand (Maschinen, Menschen, Zeit) gegenüber Naturkautschuk gebraucht hätte. Zur rechten Zeit fanden wir jedoch, daß die Mischpolymerivate bei erhöhter Temperatur und bei Gegenwart von Luft sich ebenfalls oxydativ aufspalteten. Dieses als „Thermischer Abbau“ bezeichnete Verfahren wurde im Laufe der Zeit mit Hilfe der Gummiindustrie immer mehr ausgebaut. Es gestattete, den Buna auf jeden für die Verarbeitung gewünschten Plastizitätsgrad zu bringen. Der Unterschied in der Verarbeitungskapazität zwischen Naturkautschuk und Buna ist deshalb im Laufe der Weiterentwicklung praktisch verschwunden.

Alle Butadienpolymerivate sind ja instabil und neigen im Gegensatz zu Naturkautschuk zur Cyclisierung und damit zur Verstrammung und Verhärtung. Der thermische Abbau war erst möglich, als es gelang, die Polymerivate zu stabilisieren. Als Stabilisiermittel wurde vornehmlich Phenyl- β -naphthylamin (3%) verwendet.

Nur wenig später haben wir gelernt, auch durch Mischpolymerisation unter Verwendung von Reglern jeden beliebigen Polymerisationsgrad herzustellen. Im Gegensatz zu den Amerikanern haben wir jedoch von der Reglerwirkung aus triftigen Gründen einen nur sehr sparsamen Gebrauch gemacht. Davon später.

Der weitere Ausbau der Buna-Werke brachte weitere Sorgen für die Herstellung mit sich. Das zweite Buna-Werk, in Hüls errichtet, war 1940 in Produktion gegangen. Trotz eifriger Be-

Betriebe störungsfrei verarbeiten zu können, mußte daher die Gummiindustrie für Materialkontrolle und Lagerhaltung laufend erhebliche Lasten auf sich nehmen. Mit der Aufnahme der Produktion des synthetischen Kautschuks erwartete die Gummiindustrie, daß nun endlich ihre lang gehegte Forderung nach einem gleichmäßigen, standardisierten Material erfüllt werde. Bei dem so empfindlichen Polymerisationsprozeß bedeutete das für uns schon innerhalb der Erzeugung jedes einzelnen Werkes außerordentlich viel Arbeit und Kopfzerbrechen, noch viel mehr aber innerhalb der Produktion der verschiedenen Werke.

Hierbei traten neue Schwierigkeiten auf, als im Laufe des Krieges wichtige Grundstoffe für die Polymerisation ausfielen. Im Laboratorium hatten wir bei der Entwicklung der Mischpolymerivate eine 10proz. Natrium-Oleat-Lösung als Emulgiermittel verwendet. Für eine Großproduktion war diese Emulgatormenge indiskutabel, da die Seife hätte zurückgewonnen werden müssen. Der großtechnische Ansatz wurde daher mit Nekal (Isobutyl-naphthalinsulfosaurem Natrium) als Emulgiermittel entwickelt. Da das Nekal die Polymerisation stark beschleunigte und eine stärkere, sehr unerwünschte Vernetzung der Polymerivate begünstigte, wurde dem Ansatz 3% Leinölsäures Natrium beigegeben. Diese Fettsäure bewirkte eine schwache Regelung der Polymerisation, blieb nach der Säurekoagulation des Latex im Kautschuk und bildete dort mit Ferro-Ionen des Waschwassers in geringer Menge Eisenlinoleat. Für den thermischen Abbau war dieses Linoleat als Oxydationskatalysator von großer Wichtigkeit. Während des Krieges gingen die für die Polymerisation notwendigen Leinölsäurebestände bald zur Neige. Nun wurde, nach einer sehr eingehenden experimentellen Bearbeitung, im Nekalansatz die regelmäßige Leinölsäure durch einen speziellen Regler (Diisopropyl-Xanthogendisulfid, Diproxid genannt) ersetzt, weiter wurde dem Ansatz 0,5% paraffinoxidationsfettsaures Natrium zugefügt, das später bei der Fällung teilweise in sein Eisensalz verwandelt wurde und nun als Oxydationskatalysator für den Abbau im Polymerisat verblieb. Trotz dieser sehr einschneidenden Umstellung gelang es vollständig, dieselbe Verarbeitbarkeit und dieselben Gütekriterien wie früher zu erhalten. Dieses neue Material wurde mit Buna S 3 bezeichnet. Mit der Bezeichnung Buna S 1 und Buna S 2 waren bis dahin lediglich die beiden identischen Fabrikate der Werke Schkopau und Hüls auseinandergehalten worden.

Mit Buna S 3 war uns ein wichtiger Fortschritt gelungen. Die Reifenindustrie sah sich mit steigender Buna-Erzeugung und schwindenden Naturkautschuk-Vorräten veranlaßt, den Buna-Gehalt des Fahrzeugreifens immer höher zu setzen und schließlich einen 100proz. Buna-Reifen zu schaffen. Während es gelang, einen durchaus gebrauchstüchtigen 100proz. Personenkraftwagenreifen herzustellen, der die Konkurrenz des Naturkautschukreifens nicht zu scheuen brauchte, krankte der größere Lastwagenreifen, insbes. der Riesenreifen aus Buna dauernd an Verschweißungsschwächen innerhalb der Gewebelagen des Reifens, die beim Gebrauch oft zu vorzeitigen Gewebedefekten führten. Obwohl die in den Labortesten ermittelten Gütekriterien und die Verarbeitung von Buna S 3 völlig dieselben waren wie bei Buna S 1 oder Buna S 2, war plötzlich mit der Einführung von Buna S 3 eine enorme Steigerung der Reifenleistung festzustellen. Die Prüfstandsleistung eines Lastwagenreifens stieg um mehr als 500%. Der neue Ansatz hatte einen mit den üblichen gummi-technischen Prüfmethoden kaum erfassbaren Umbau der Polymerisatzzusammensetzung bewirkt, die zu einer erhöhten Verschweißbarkeit der Gummimischungen und damit zu einer sehr bedeutenden Gütesteigerung führte.

Die Buna-Typen

Buna S (Mischpolymerisat mit 25% Styrol) war mengenmäßig weit aus das Hauptprodukt. Daneben sind im Laufe der Entwicklung eine Reihe Sonderprodukte entstanden, die speziellen Anwendungsbereichen dienten.

Buna SS, ein Mischpolymerisat mit hohem Styrol-Gehalt

Von Buna SS leiten sich Sondertypen ab:

Buna SSGF (GF - geruchsfrei), das durch starke Belüftung bei höherer Temperatur von den anhaftenden Spuren der Monomeren befreit und geruchsfrei gemacht worden war; ohne Fettsäure diente es zur Herstellung von Gummiwaren, die mit Lebensmitteln in Berührung kamen.

Buna SSE (E = eisenfrei), unter besonderen Bedingungen polymerisiert und aufgearbeitet, mit einem nichtverfärbenden Alterungsschutzmittel stabilisiert (Oxykresylcamphan), diente zur Anfertigung von Verschlußmaterial für empfindliche Pharmazeutika.

Buna SW (mit 10% Styrol), sehr stark geregelt, daher gut verarbeitbar, ein Produkt von ausgezeichneter Kältefestigkeit.

Buna N, später Perbunan genannt (mit 25% Acrylnitril), zur Herstellung von öl- und benzinfesten Gummiwaren.

Buna NN, später Perbunan extra genannt (mit 40% Acrylnitril), mit weiter gesteigerter Ölfestigkeit, plastischer, aber weniger elastisch als Perbunan.

Hinzu kommen noch die Latex-Arten der wichtigsten Polymerate, Igetex genannt, nämlich Igetex S, SS, N, NN. Bedeutung hatte Igetex S zum Imprägnieren von Gewebe, insbesondere Reifencordgewebe, um die Haftfestigkeit des Gewebes mit Gummi zu verbessern, sowie Igetex NN mit guter Filmfestigkeit zur Herstellung von dünnwandigen Tauchartikeln.

Die Polymerisation wurde kontinuierlich in Rührkesselbatterien, durch welche der Ansatz durchgepumpt wurde, bei 50° durchgeführt und bei einem Umsatz von etwa 60% abgebrochen. Eine höhere Ausbeute hätte Verstrammung und Güteabfall zur Folge gehabt. Die so entstandene Buna-Dispersion (Latex) wurde von monomerem Butadien und Styrol bzw. Acrylnitril befreit, zu einer feinkrümeligen Suspension koaguliert, auf einer Papiermaschine gewaschen, zu einem Band auf der Maschine gepreßt, durch Trockenkammern geleitet und schließlich zu Ballen aufgerollt.

Im Rahmen der Buna-Entwicklung wurde eine Reihe wichtiger Hilfsstoffe für die Technologie des Buna-Gummis sowie von Verarbeitungsverfahren entwickelt, auf die hier nicht eingegangen sei. Diese Produkte und Erfahrungen sind zum überwiegenden Teil auch für die Technologie des Naturgummis von Bedeutung.

Statistische Angaben

Bis zum Kriegsende war eine Produktionskapazität für Buna-Produkte in Höhe von 170000 Jahrestonnen geschaffen, sie verteilt sich auf folgende Werke:

Ort	Kapazität jato	Bauzeit	Produktionsprogramm
Schkopau	70000	1935—1937	Buna S, Zahlenbuna, Igetex S.
Hüls	40000	1938—1940	Buna S, Buna SS, Igetex S, SS.
Ludwigshafen	30000	1940—1942	Buna S.
Auschwitz ...	30000	1941—1945	Buna S. Nach Fertigstellung nicht in Produktion gekommen.
Leverkusen ..	10000	—	Perbunan, Perbunan extra, Buna S, Sonderprodukte.

Infolge der durch den Krieg verursachten Störungen konnte diese Produktionskapazität nie ausgenutzt werden. Nach einer Versuchsproduction im Jahre 1935 in Höhe von 250 t wurde die höchste Produktion im Jahre 1943 mit nahezu 120000 t erreicht. Im ganzen sind bis zur Kapitulation knapp etwa 500000 t Buna-Produkte hergestellt worden.

Das in die Werke für die Buna-Erzeugung investierte Kapital lag bei etwa einer Milliarde Mark. Diese Kostenangabe ist etwas willkürlich, weil in den Werken auch andere Produktionen eingerichtet waren, die von Gemeinschaftsanlagen gespeist wurden.

Die für das Buna-Gebiet aufgewandten Gesamtforchungskosten liegen nahezu bei 80 Millionen Mark.

25–30000 Menschen fanden in der Buna-Erzeugung Arbeit und Brot.

Der Buna-Preis hat sich wie folgt entwickelt:

1937 Buna S 4.— Mk/kg, Buna SS 5.— Mk/kg, Perbunan 5.— Mk/kg
1942 Buna S 2.30 Mk/kg, Perbunan 3.70 Mk/kg

Bei Vollproduktion wurde für Buna S ein reiner Einstandspreis von etwa 1,40 Mk/kg als erreichbar angesehen, der einem Verkaufspreis von etwa 1,80 Mk/kg entsprochen hätte.

Der überwiegende Teil der Buna-Produktion wurde in Deutschland, im Kriege auch in besetzten und neutralen Gebieten, verarbeitet. Ein Teil der Produktion des ölfesten Perbunans wurde vor dem Kriege in viele Länder des Auslands, auch u. a. nach Amerika, exportiert.

Von den gefertigten Gummiwaren wurde ein großer Prozentsatz vollständig aus Buna hergestellt, ein anderer Teil in wechselnden Verschnittverhältnissen mit Naturkautschuk.

Die Verbrauchsdevelopment in Tonnen von Kautschuk in Deutschland in den letzten Jahren war:

Jahr	Buna	Naturkautschuk	Total	% Buna
1939	14000	60000	74000	19
1940	40000	26000	66000	61
1941	50000	22000	72000	70
1942	69000	26000	95000	73
1943	88000	4000	92000	95
1944	80000	3000	83000	97

Synthetischer Kautschuk in Amerika

Kurz noch einiges zur Kriegs-Entwicklung des synthetischen Kautschuks in Amerika.

Die Alliierten sahen sich nach dem Verlust des Hauptteils ihrer Plantagen gezwungen, eine riesige Produktion von synthetischem Kautschuk zu errichten. Sie wurde in einer erstaunlich kurzen Zeit in Amerika aus dem Boden gestampft. Ihre Gesamtkapazität (Vereinigte Staaten und Werk in Kanada) wird mit 1300000 t pro Jahr angegeben. Hierauf entfallen auf Basis der in Deutschland entwickelten Buna-Produkte, vornehmlich Buna S, allein 1160000 t. Inbegriffen in diese Kapazität ist auch eine Kapazität von 30000 t ölfestem Perbunan.

Die Amerikaner sind insofern einen von uns etwas abweichenden Weg gegangen, als sie durch starke Regelung der Polymerisation besser verarbeitbare Polymerate herstellen. Von der Regelung der Polymerisation, die wir frühzeitig beherrschten lernten, haben wir jedoch bewußt nur einen sehr vorsichtigen Gebrauch gemacht, weil jede stärkere Regelung mit einem empfindlichen Verlust an elastischem Verhalten sehr teuer erkauft werden muß. Bei Produkten gleichen plastischen Verhaltens, wovon das eine durch thermischen Abbau eines höherpolymerisierten Produktes, das andere durch Polymerisation mit Regler hergestellt war, hat bis jetzt das thermisch abgebauten Produkt eine wesentlich bessere Elastizität. Der Steigerung der Elastizität galt bei unseren Entwicklungsarbeiten ein Hauptteil unserer Bemühungen.

Mechanismus der Emulsionspolymerisation

Welches sind nun heute unsere wissenschaftlichen Vorstellungen vom Polymerisationsgeschehen und dem Aufbau der Mischpolymerate und welche Prognosen lassen sich für eine Entwicklung stellen? Wir haben selbstverständlich zur Klärung dieser Fragen eine reiche Untersuchungsmethodik herangezogen. Für die Einzelergebnisse sei auf die kommenden Spezialveröffentlichungen verwiesen.

a) Emulgierung

Bei der Emulsionspolymerisation ist die erste Frage, die gestellt werden kann: Wo ist der Ort der Reaktion? Startet die Polymerisation von der Oberfläche der in Wasser suspendierten Teilchen der Monomeren, ist sie also eine Oberflächenkatalyse oder geht sie über die wäßrige Phase? Wasserunlösliche Stoffe, wie Butadien, lösen sich in einem nicht zu vernachlässigenden Prozentsatz monomolekular in einer wäßrigen Emulgatorlösung. Die Versuche zeigten, daß die wäßrige Lösung der Reaktionsort ist und nicht die Teilchenoberfläche. Die Emulsionspolymerisation ist also im Prinzip eine Polymerisation in Lösung, aber mit konstanter Monomerkonzentration am Reaktionsort, da das Polymere ständig aus der wäßrigen Lösung sich entfernt. Dies gilt zum mindesten für den Beginn der Polymerisation. Mit dem Auftreten diskreter Polymerteilchen kommen diese dann als zweiter Reaktionsort hinzu. Aus dem Gesagten ergibt sich ohne weiteres die Bedeutung des Emulgators mit seinem Lösungsvermögen für das Monomere hinsichtlich des Polymerisationsablaufs und der Polymerisationsgeschwindigkeit; diese steigt proportional der Emulgatorkonzentration an. Die chemische Natur des Emulgators hat außerdem einen bestimmenden Einfluß auf den Polymerisataufbau. Wir fanden z. B., daß kationaktive Emulgatoren, sog. saure Emulgatoren, wie z. B. die wasserlöslichen Salze des Dodecylamins, Polymerate mit erhöhter Elastizität ergeben.

b) Aktivierung

Die Aktivierung bzw. die Auslösung der Polymerisation erfolgt durch Sauerstoff-abgebende Mittel wie Wasserstoffsperoxyd, Persulfate, Benzoylperoxyd usw. Auch Luftsauerstoff vermag zu aktivieren, wenn er nur in geringer Konzentration vorliegt. In höheren Dosierungen ist er dagegen ein Polymerisationsgift. Einen entscheidenden und in seinen letzten Konsequenzen noch nicht übersehbaren Fortschritt brachte die sogenannte Redox-Aktivierung⁴⁾, also die Kombination eines Oxydations- und eines Reduktionsmittels. Ursprünglich sollte das Reduktionsmittel im Polymerisationsansatz den die Polymerisation störenden molekularen Sauerstoff entfernen und damit die immer zu beobachtende Latenzzeit, die bis zum Anspringen der Polymerisation verging und die man nicht beherrschen konnte, eliminieren. Dies gelang auch tatsächlich, aber darüber hinaus wurde die gesamte Polymerisationszeit um ein Vielfaches verkürzt. Für die Divinyl-Verbindungen, z. B. die Butadiene, mußten allerdings spezielle Redox-Systeme entwickelt werden, die die bisher übliche Polymerisationszeit von etwa 30 h, bei 50° Polymerisationstemperatur, auf 20–30 min unter technisch leicht zu handhabenden Bedingungen verringerten. Man erhält nach diesem Verfahren unter sonst gleichen Bedingungen wesentlich verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten. Die bisherige Polymerisationsapparatur ließe sich auch wesentlich vereinfachen, da man daran denken kann, eine technisch einfache Strömungsrohr-Apparatur zu verwenden. Diese Art der Aktivierung hat insbes. eine Polymerisation bei tiefen Temperaturen, beiguten Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglicht. Erfahrungsgemäß werden bei tieferen Polymerisationstemperaturen bessere Gütteneigenschaften der Polymerisate erzielt. So erhält man mit Redox-Systemen, z. B. einer Kombination von höheren aliphatischen Sulfinaten⁵⁾ als Reduktionsmittel und Persulfat als Oxydationsmittel bei 2–4° Polymerisationstemperatur praktisch die gleichen Polymerisationszeiten wie bisher bei 50°, jedoch bringt die tiefe Temperatur einen allgemeinen Anstieg der gesamten gummitechnischen Eigenschaften des Polymerisats. Aus der Literatur ist ersichtlich, daß die Amerikaner das Redoxprinzip nach Kriegsende übernommen und die Polymerisation bei tieferen Temperaturen zur Fabrikationsreife durchentwickelt haben (Cold Rubber). Als Redox-System wurde die Kombination von Cumolperoxyd mit Invertzucker beschrieben⁶⁾.

Die Entwicklung der Redox-Polymerisation hat nicht nur der Technik der Polymerisation neue Möglichkeiten an die Hand gegeben, sie wird auch in die Anschauungen über den Aktivierungsmechanismus mehr Licht bringen. Für eine eingehende kinetische Analyse, die hier notwendig ist, eröffnet sich ein umfangreiches Arbeitsfeld.

c) Der Einfluß der Vinyl-Komponente

Eine große Reihe von Vinyl-Komponenten ist in Kombination mit Butadien mischpolymerisiert worden. Die Einführung der Vinyl-Komponente hat den Sinn, die Verzweigung, zu der Butadien allein bei der Polymerisation stark neigt, zurückzudrängen. Je mehr Vinyl-Komponente zugesetzt wird, desto geringer ist die Verzweigung, desto besser sind die plastischen Eigenschaften des Polymerisats, desto schlechter allerdings seine Elastizität. Die gummitechnischen Eigenschaften des Polymerisats werden wenig von der chemischen Natur der Monovinyl-Verbindung beeinflußt. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Eigenschaften der Mischpolymerisate berücksichtigt, die durch den chemischen Charakter der Vinyl-Komponente bedingt sind. So zeigen Mischpolymerisate aus Butadien und Acrylsäure-Derivaten, ungesättigten Ketonen usf. eine gute Benzin- und Ölbeständigkeit. Von echten, guten Mischpolymerisaten verlangen wir, daß die Komponente sich in regelmäßigen Rhythmus, während des ganzen Polymerisationsverlaufes gleichmäßig, im angewandten Verhältnis in die Butadienkette einbaut. Hierzu sind nicht alle Vinyl-Verbindungen geeignet, sondern nur solche, deren Doppelbindung durch α -Substitution aufgelockert ist.

⁴⁾ Vgl. W. Kern, „Die Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redox-Systemen“, diese Ztschr. 61, 471 [1949].

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 79 [1949].

⁶⁾ S. a. diese Ztschr. 62, 82 [1950].

d) Der Aufbau der Buna-Molekel

Bei Butadien ist eine Polymerisation in 1,2- oder 1,4-Stellung möglich. Man hat lange geglaubt, daß die schlechte Verarbeitbarkeit des synthetischen Kautschuks gegenüber Naturkautschuk auf einen größeren Anteil an 1,2-Polymerisat zurückzuführen sei. Im Naturkautschuk findet man nämlich 100% nur 1,4 addiertes Dien, während die Buna-Emulsionspolymerivate nur 75% — 85% 1,4-Addukt aufweisen. Es hat sich jedoch ergeben, daß während der Polymerisation, also mit steigendem Umsatz, die Polymerisate immer schlechter verarbeitbar werden, daß aber das Verhältnis von 1,4- zu 1,2-addiertem Butadien im Verlauf der Polymerisation konstant bleibt.

Demnach kann ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an 1,4-Polymerisat und der Verarbeitbarkeit nicht bestehen. Die Ursachen für die Verarbeitungsunterschiede zwischen Buna und Naturkautschuk müssen also andere sein. Erschwert wurden alle Untersuchungen durch die Tatsache, daß die meisten Emulsionspolymerisate unlöslich sind und sich damit einer eingehenden Untersuchung nach üblichen Methoden entziehen. Erst als man feststellte, daß in der Emulsion (im Latex) sämtliche Polymerisate noch löslich sind und durch Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln in Lösung gebracht werden können, und daß erst durch die Isolierung und Trocknung die Produkte unlöslich werden, kam man einen entscheidenden Schritt weiter. Jetzt konnte man die Veränderung des Polymerisats während der Polymerisation viscosimetrisch und osmotisch verfolgen. Es ergab sich: Die Viscosität der Polymerisate nimmt während der Polymerisation, also mit steigendem Umsatz, dauernd ab, während das osmotisch bestimmte Molekulargewicht kontinuierlich ansteigt. Diese merkwürdige Erscheinung der Abnahme des in Lösung wirkenden Molekelvolumens bei einer gleichzeitigen Zunahme des absoluten Molekulargewichtes kann man nur durch die Annahme einer steigenden Verzweigung oder Knäuelung während der Polymerisation erklären. Im Verlaufe der Polymerisation nimmt der Anteil an Monomerem ab und es kommt immer mehr zu Sekundärreaktionen des Polymeren, die sich in einer Verzweigung bemerkbar machen. Der Quotient zwischen osmotischem und viscosimetrisch gemessenem Molekulargewicht ist nach Staudinger eine relative Maßgröße für den sog. Verzweigungsgrad. Wir stellten fest, daß diejenigen Produkte nach der Isolierung unlöslich waren, die einen hohen Verzweigungsgrad aufwiesen. Mit anderen Worten, je verzweigter eine Molekel ist, desto schneller hat sie nach der Isolierung die Tendenz unlöslich zu werden, sich zu vernetzen. Durch einen Stabilisator, z. B. Phenyl- β -naphthylamin, kann man diese Vernetzungstendenz zwar zurückdrängen, aber immer schlummert sie in der ungesättigten Molekel. Die Kunst der Polymerisationssteuerung beruht darin, die Verzweigung zurückzudrängen, der Molekel eine möglichst lineare Gestalt zu geben. Eine Möglichkeit hierzu bieten die sog. Regler, die es gestatten, die Viscositätskurve abzuflachen. So ist bei Buna S die Verzweigungszahl von 13, durch die schwache Regelung bei Buna S 3 auf 7 zurückgegangen.

e) Fraktionierte Fällung, Verteilungsgrad

Die synthetischen Kautschuk-Arten stellen ein Gemisch verschiedener Polymerisationsgrade dar. Durch fraktionierte Fällung des gelösten Kautschuks kann man sich ein Bild der Molekellgrößenverteilung machen. Naturkautschuk besitzt einen größeren Prozentsatz an höherviscosen Produkten als Buna gleicher Plastizität. Seine Verteilungskurve ist auch viel symmetrischer.

Möglichkeiten

Das Ziel sind möglichst unverzweigte, hochmolekulare Butadien-Polymerisate. Dazu gibt es nach unseren heutigen Kenntnissen folgende Möglichkeiten:

Wahl wirksamerer Emulgatoren, subtile Handhabung der Oxydations- bzw. Redoxationskatalyse im Zusammenhang mit der Polymerisationstemperatur, Auffindung noch spezieller wirkender Regler.

Es ist heute ohne weiteres möglich, Butadien-Polymerisate mit einem osmotischen Molekulargewicht von über 2 Millionen

herzustellen. Der Kunst des Chemikers wird es gelingen, den Verzweigungsgrad immer mehr zurückzudrängen. Es bedeutet einen großen Fortschritt, daß wir jetzt eine schnell arbeitende Meßmethode besitzen, die uns von der reinen Empirie erlöst. Wir sind der Ansicht, daß der hochmolekulare, unverzweigte Butadien-Kautschuk ein höheres gummitechnisches Niveau hauptsächlich im elastischen Verhalten haben wird.

Die Mischpolymerisation mit Vinyl-Verbindungen kann man vielleicht als Verlegenheitslösung in der angestrebten Richtung betrachten, sofern man nicht durch den Einbau der Vinyl-Verbindungen spezielle Eigenschaften, wie z. B. Ölfestigkeit und dergleichen, anstrebt. Die Verminderung der Menge der Vinyl-Verbindung hebt die elastischen Eigenschaften des Polymerats. Im Sinne dieser Arbeitsrichtung war es uns möglich, Mischpolymerate mit nur 10% Styrol, genannt Buna S 10, herzustellen, welche bei guter Verarbeitbarkeit hohe Elastizität, überlegenes Verhalten in der Kälte und eine überlegene Abreibfestigkeit im Vergleich mit Naturkautschuk besitzt.

Weitere Fortschritte sind auf dem Gebiete der Vulkanisation zu erhoffen, dabei fasse ich den Begriff der Vulkanisation sehr weit, nämlich als eine sinnvolle nachträgliche Vernetzung, die nicht nur mit Schwefel, sondern auch durch andere hier nicht näher zu definierende Reaktionen erreicht werden kann. Gelingt es hier Fortschritte zu machen, dann eröffnet sich nicht nur ein Ausblick auf Vulkanisationszustände, die verbesserte technische Eigenschaften (auch bei Naturkautschuk) ergeben,

es wäre dann auch möglich, das Verarbeitungsproblem zu lösen, indem man hochplastische, leicht verarbeitbare, stark geregelte synthetische Kautschuk-Arten richtig zu vulkanisieren lernt.

Schluß

Durch die Potsdamer Beschlüsse wurde die Erzeugung von künstlichem Kautschuk zu einer Fabrikation erklärt, die in Zukunft in Deutschland verboten ist. Die deutsche Industrie wird in Zukunft auf bestimmte Eigenschaften der synthetischen Kautschuk-Arten nicht verzichten können. Sie ist also jetzt gezwungen, Produkte, die ihre Existenz unserem eigenen Schaffen verdanken, aus Amerika einzuführen. Werden wir auf die Dauer von der Bearbeitung eines Gebietes ausgeschlossen sein, für das wir mit unseren Arbeiten richtungsweisend waren, und dem sich heute andere Länder, nicht weil es wehrwirtschaftlich wichtig ist, sondern weil es der Bereicherung der gesamten Technik dient, mit aller Anstrengung widmen?

Es bleibt mir noch übrig, zweier ehrenwerter Männer unseres früheren Vorstandes zu gedenken, Herrn Dr. *Fritz ter Meers*, der mit großzügigem Verständnis uns die Mittel für unsere Arbeiten sicherte und in den Tagen des Kleinmuts uns anfeuerte, Herrn Dr. *Otto Ambros*, der als großer Techniker und Organisator unsere Ergebnisse durch Bau der Buna-Werke in die Tat umsetzte. Nicht vergessen und gegrüßt seien die vielen hier ungenannten Mitarbeiter, Chemiker und Ingenieure, die sich dem Werke mit Hingabe und großem Können widmeten. Eingeg. am 17. April 1950. [A 267]

Die Bedeutung von Farbstoffen bei den Sexualprozessen der Algen und Blütenpflanzen

Von Dozent Dr. F. MOEWUS, Max Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Nach Darstellung der grundsätzlichen Möglichkeiten, Arbeitsmethoden und Schwierigkeiten der Erforschung der Sexualprozesse, insbes. bei Chlamydomonas, werden besonders die in den letzten Jahren erhaltenen neuen Ergebnisse zusammengefaßt.

- I. Einleitung
- II. Die Phasen der Sexualität bei Chlamydomonas
 - 1. Die vegetative Lebensweise
 - 2. Die Geißelwachstumsphase (Phase I)
 - 3. Die Beweglichkeitsphase (Phase II)
 - 4. Die Determinierungsphase (Phase III)
 - 5. Die Kopulationsphase (Phase IV)
 - 6. Die Folgephasen
- III. Nachweis der in den einzelnen Phasen gebildeten Wirkstoffe

- IV. Ersetzen der Wirkstoffe durch chemisch bekannte Verbindungen
- V. Mutationsversuche zur Anreicherung der Wirkstoffe
 - 1. Chemische Aufarbeitung von Filtraten
 - 2. Mikrobiologische Vorversuche
 - 3. Gen-abhängige Fermentprozesse
- VI. Die chemische Isolierung der Sexualstoffe
- VII. Der Sterilitätsstoff Rutin
- VIII. Übersicht über die Sexualstoffe von Chlamydomonas
- IX. Flavonole als Sterilitätsstoffe bei einer Blütenpflanze

I. Einleitung

Die geschlechtliche Fortpflanzung ist die Voraussetzung für die Erhaltung der meisten Lebewesen. Seit mehr als 100 Jahren wird an der Aufklärung dieses Vorganges gearbeitet. Die morphologischen Fragen, wie die Geschlechtszellen gebildet werden, wie sie sich vereinigen und wie sich das Verschmelzungsprodukt (Zygote) zum neuen Organismus entwickelt, sind weitgehend geklärt. Die genetischen Fragen, nach welchen Gesetzen bei der Vereinigung von väterlicher und mütterlicher Substanz deren Eigenschaften auf die Nachkommen weitergegeben werden, sind ebenfalls erforscht. Nur die physiologischen Vorgänge, die während der geschlechtlichen Fortpflanzung in den Organismen ablaufen oder sie überhaupt auslösen, sind noch weitgehend unbekannt. Trotz der Mannigfaltigkeit des Organismenreiches ist der Befruchtungsvorgang jedoch überall prinzipiell gleichartig: Es verschmelzen 2 Geschlechtszellen (Gameten), wobei die in den Gameten vorhandenen ♀ und ♂ Zellkerne fusionieren, welche die Träger des Erbgutes sind. Wenn der Sexualakt bei allen Organismen nach dieser Gesetzmäßigkeit verläuft, so kann wohl mit Recht gefolgt werden, daß für die physiologischen Vorgänge, die den Sexualakt auslösen und begleiten, ebenfalls gewisse Prinzipien für das gesamte Organismenreich Geltung haben müssen. Will man die physiologische Seite des Sexualitätsproblems erforschen, dann stößt man sofort auf methodische Schwierigkeiten. Wel-

ches Untersuchungsobjekt soll gewählt werden, damit folgende Forderungen erfüllt sind? 1. Der Organismus soll jederzeit (nicht nur in gewissen Altersstufen oder Jahreszeiten) zur Gametenbildung bereit sein. 2. Der Befruchtungsvorgang darf nicht innerhalb des ♀ Organismus erfolgen, sondern muß außerhalb desselben mikroskopisch verfolgbar sein. 3. Die Gameten müssen längere Zeit kopulationsfähig sein, denn nur dann kann man mit ihnen Experimente ausführen. Unter den unzähligen Organismen-Arten erfüllen nur wenige diese 3 methodischen Voraussetzungen. Will man jedoch außerdem die Untersuchungsergebnisse jederzeit reproduzieren, dann ergibt sich als 4. methodische Vorbedingung, daß der Organismus unter konstanten Bedingungen kultiviert werden kann. Damit engt sich der Kreis der Untersuchungsobjekte noch mehr ein. Bis heute gibt es eigentlich nur einen Organismus, der diese methodischen Voraussetzungen erfüllt. Es ist die einzellige Grünalge *Chlamydomonas eugametos*. Mit dieser primitiven Pflanze sind seit 20 Jahren eingehende Untersuchungen angestellt worden. Heute sind wir in der Lage, einen Überblick über die Sexualität, ihre morphologischen, genetischen, physiologischen Bedingtheiten zu geben. Bestimmte Teilprozesse sind auch an anderen pflanzlichen und tierischen Organismen genau untersucht worden. Sie bilden eine wichtige Ergänzung und Bestätigung der an *Chlamydomonas* gefundenen Ergebnisse, insofern als auch sie zeigen, daß für die Auslösung und den Ablauf des Sexualaktes bestimmte Wirk-