

Die ersten Versuche zum Einsatz von künstlichem Kautschuk

Dr. Klaus-D. Röker, Schuhmachersweg 11, 30826 Garbsen <roeker@t-online.de>

Es hatte sehr lange gedauert, aber das Geheimnis des schon so lange bekannten Kautschuks schien 1906 nun endlich gelöst: Bereits 1826 hatte Faraday die Zusammensetzung von Kautschuk mit $C_{10}H_{16}$ bestimmt¹. Greville Williams² fand 1860 bei der Trockendestillation von Naturkautschuk ein leichtflüchtiges Abbauprodukt, das er Isopren nannte und welches sich beim Stehenlassen langsam verdickte. Boucharadat³ (1879) und gelangte bei Behandlung von Isopren mit wässriger Salzsäure zu kautschukähnlichen, polymeren⁴ Produkten. Tilden⁵ erkannte 1882 die chemische Struktur des Isoprens, das er als β -Methylkrotonylen bezeichnete. Wallach erhielt 1887 bei Licht-Einwirkung auf in eine Röhre eingeschmolzenes Isopren einen dem Kautschuk vergleichbaren Körper⁶. Von J. Kondakow wurde 1900 durch thermische Behandlung von Dimethylbutadien ein elastisches Polymerisat erhalten. Harries hatte 1904/1905 in Kiel aus Abbauprodukten mit der von ihm entwickelten Ozon-Abbaumethode geschlossen, dass Dimethylcyclooctadien den Grundbaustein des Kautschuks darstelle⁷. Die Dimethylcyclooctadien-Einheiten waren danach im Sinne der Thieleschen Nebenvalenz-Theorie zum kolloidalen Stoff Kautschuk aneinander gelagert.

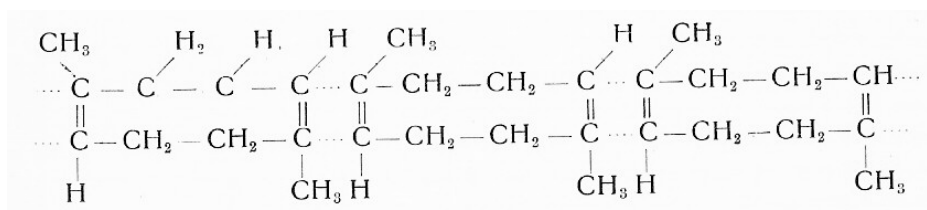


Abb. 1: Kautschukstruktur (Stand 1909) nach Harries (aus: Ramondt, S. 37¹³)

Diese Harriesche Modellvorstellung war in der Wissenschaft allgemein akzeptiert⁸, Harries war die absolute Autorität auf dem Gebiet des Kautschuks. Noch nicht ganz verstanden hatte man allerdings den Prozess der Vulkanisation, die entweder heiß nach Goodyear⁹ (1839) durch Zusatz von Schwefel oder kalt nach Parkes¹⁰ (1846) mit Schwefelchlorid erfolgen konnte. Ein Strukturvorschlag von Ditmar, der die Harriesschen Befunde und Untersuchungen von Weber¹¹ berücksichtigte, stellte einen Erklärungsversuch für die Bindung des Schwefels dar.¹²

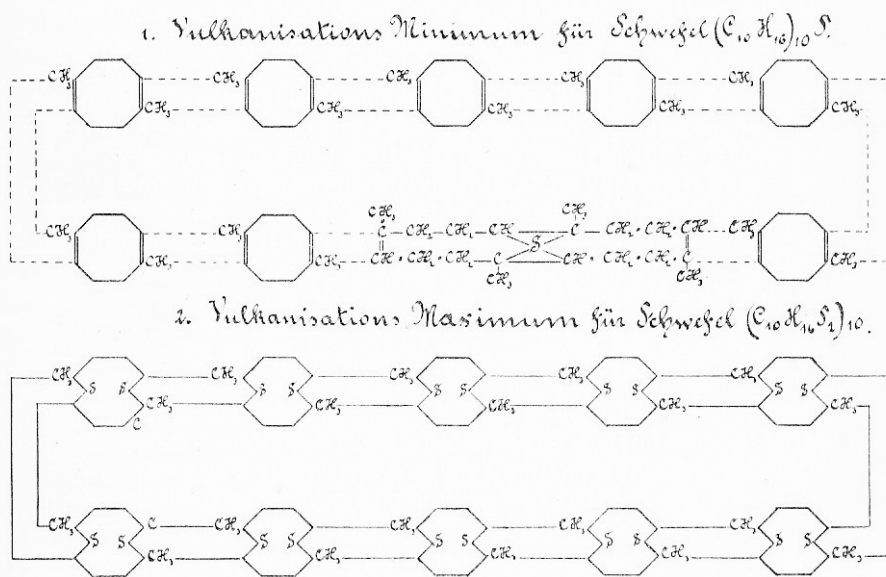


Abb. 2: Theorie zur Vulkanisation nach Ditmar (aus: Ramondt, S. 42¹³)

1907 erschien ein dünnes Büchlein „Zur Geschichte der Kautschukforschung“¹³, man konnte offensichtlich auf ein nunmehr fast abgeschlossenes Kapitel langjähriger Forschung zurückblicken.

Die Kautschukindustrie prosperierte¹⁴: Der Bedarf an Kautschuk in den Industrienationen stieg unaufhörlich und damit folgerichtig auch der Preis.¹⁵ Daran hatte zunächst auch nichts geändert, dass man seit der 1876 erfolgten „Entführung“ der *Hevea Brasiliensis* durch Wickham¹⁶ nach Südostasien nicht mehr ausschließlich auf Sammelkautschuk angewiesen war: Die ersten Mengen des Plantagenkautschuks aus Südostasien kamen erst zögerlich auf den Markt. Die Qualität dieses Kautschuks wurde auch als geringer eingeschätzt.

Vor diesem Hintergrund schien es als ausgesprochen attraktiv, Kunstkautschuk herzustellen. 1906 wurde in den Farbenfabriken, ehemals Bayer & Co., in Elberfeld unter der Leitung des Claisen-Schülers Fritz Hofmann eine Abteilung eingerichtet, die ein jährliches Budget von 100.000 Mark erhielt und die Aufgabe hatte, synthetischen Kautschuk herzustellen. Die Abteilung erfreute sich des besonderen Interesses des Generaldirektors Carl Duisberg.



Carl Duisberg
1861-1935



Albert Gerlach
1859 - 1919



Fritz Hofmann
1866-1956

Abb. 3 (Bildnachweis: Deutsches Historisches Museum; 50 Jahre Continental, 1921⁵⁹; Bayer-Archiv, Leverkusen)

Dieser hatte sehr gute Kontakte zum führenden Reifenhersteller in Deutschland, der Continental Caoutchouc- und Gutta-Percha-Compagnie in Hannover, dort insbesondere zum technischen Vorstand, dem Chemiker Albrecht Gerlach.

Continental hatte als eines der ersten Unternehmen der Gummiindustrie die Notwendigkeit gesehen, die industrielle Tätigkeit wissenschaftlich zu unterstützen. Nach den Arbeiten von Harries zur Strukturaufklärung nahm man mit diesem Kontakt auf und gründete ebenfalls 1906 ein eigenes wissenschaftliches Laboratorium, welches sich speziell mit der Erforschung des Kautschuks beschäftigen sollte, mit der Aussicht, eventuell die Synthese desselben zu finden¹⁷. Die Leitung des Laboratoriums hatte Richard Weil, ein Schüler von Harries.

Der Weg zum künstlichen Kautschuk war im Grundsatz vorgezeichnet: Isopren musste in geeigneter Weise polymerisiert werden. Ein großes Problem war die Verfügbarkeit von Isopren. Für den Laborbedarf stellte man Isopren entweder durch Zersetzung von Naturkautschuk oder Terpentinöl her¹⁸. Von W. Euler war 1887 ein Syntheseweg beschrieben worden, die von Methylpyrrolidin ausging und über erschöpfende Methylierung nach Hoffmann zum Isopren führte¹⁹. Euler hatte auf diesem Wege allerdings nur 2 g Isopren herstellen können. Zunächst musste daher ein industrielles Verfahren für die Synthese von Isopren gefunden werden: Hofmann wurde 1909 ein Patent auf ein Verfahren erteilt, das eine Ringöffnung wie das Eulersche Verfahren beinhaltete und von aus Steinkohlenteer isoliertem p-Kresol ausging.²⁰

Im Oktober 1909 erhielt Dr. Weil, der Leiter des wissenschaftlichen Labors der Continental Caoutchouc- und Gutta-Percha-Companie in Hannover einen auf den 11. Oktober datierten Brief: In diesem informierte ein Dr. Kronstein, er hätte von „absolut einwandfreier“ Seite erfahren, dass der Direktor der Farbenfabriken

(Geheimrat Duisberg) einem deutschen Professor mitgeteilt habe, „*sie hätten die Synthese von Caoutchouc gefunden und wollen demnächst die Produktion aufnehmen.*“²¹ Continental informierte am 12. Oktober sofort Elberfeld und bekam umgehend eine Rückantwort mit Datum vom 14. Oktober, in welcher darum gebeten wurde, dass „*Dr. Weil Herr Dr. Kronberg in Karlsruhe in dem Sinne schreiben wolle, dass seines Wissens in den Elberfelder Farbenfabriken wohl Laboratoriumsversuche zur Herstellung von Caoutchouc ausgeführt würden, aber nichts weiter. Das entspricht ja auch den Tatsachen.*“²²

Hofmann war in der Tat am Ziel: Im August 1909 hatte er den ersten durch Einfluss von Wärme polymerisierten Kunstkautschuk aus Isopren erhalten. Das grundlegende Patent wurde dem Kaiserlichen Patentamt am 9. September von Hofmann und Coutelle eingereicht^{23,24,25}. Die externe Begutachtung konnte nun erfolgen. Im September erhielt zunächst Gerlach eine Probe des polymerisierten Isoprens. Continental klassifizierte dieses als ähnlich mit qualitativ geringwertigen afrikanischen Kautschuksorten.²⁶ Im Oktober erhielt auch Harries in Kiel 8 g des künstlichen Kautschuks und 50 ccm Isopren mit der Bitte, zu überprüfen, ob „*das Produkt wirklich künstlicher Kautschuk sei*“.²⁷ Harries unterwarf das Produkt seiner Ozonolyse-Methode und bezeichnete es als Kautschuk. Hofmann war es damit gelungen, Isopren in Kautschuk zu verwandeln.

Hofmann hatte das Problem der Verfügbarkeit der Monomeren natürlich auch gesehen und nahm daher bereits neben Isopren, auch Erythren (Butadien) und Dimethylbutadien in seine Polymerisationsversuche auf. Insbesondere das Dimethylbutadien war – von Aceton ausgehend – deutlich einfacher (und billiger) als Isopren zugänglich. Kondakow hatte schon 1901 beobachtet, dass sich aus Dimethylbutadien beim Stehenlassen am zerstreuten Tageslicht eine weiße Masse gebildet hatte, dieses Polymerisat war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und zeigte elastische Eigenschaften²⁸. Im September 1909 erhielt Hofmann auch beim Erhitzen von Butadien unter Druck ein Polymerisat, das er als Norkautschuk (heute: Polybutadien) bezeichnete. Bei Anwendung der neuen Synthesemethode erhielt man schließlich aus Dimethylbutadien ein Produkt, den so genannten Methylkautschuk, der sich hinsichtlich seiner Stabilität vorteilhaft vom vorgenannten Kondakowschen Autopolymerisat unterschied. (Hofmann über das Kondakowsche Polymer: „*So herrlich es aussieht, so muss ich ihm doch leider Böses nachsagen: Es ist bis jetzt der 'Blender' in der Kautschukreihe*“²⁹). Die Polymerisationsprodukte wurden von Hofmann gemäß dem Harriesschen Ozonolyse-Verfahren als Kautschuke identifiziert.

Duisberg war zum Vorsitzenden des Vorstandsrates des Deutschen Museums gewählt worden. Zur Hauptversammlung des Deutschen Museums im Oktober

1911 im Wittelsbacher Palais in München sollte er den Festvortrag in Anwesenheit des bayrischen Prinzen Ludwig halten. Als Thema hatte er gewählt: „Die Wissenschaft und Technik in der chemischen Industrie“. Er wandte sich zur Vorbereitung mit Schreiben vom 03. August 1911 an Gerlach³⁰:

Selbstverständlich führe ich dabei auch den synthetischen Kautschuk vor. Sehr interessant wäre es, wenn Du es möglich machen könntest, auch einige Gegenstände aus künstlichem Kautschuk, wenn möglich einen Automobilreifen und sonstige Dinge anfertigen zu lassen, die ich vorzeigen könnte. Dr. Hofmann wird Dir ein Stück C-Kautschuk mitbringen, das Du dann sicherlich noch einmal auf seine Vulkanisationsfähigkeit überprüfen wirst. Eignet er sich dazu, was mir aber sehr zweifelhaft erscheint, so soll ein größeres Quantum folgen. Lässt sich das Produkt aber noch nicht, wie ich fürchte, vulkanisieren, so müssen wir natürlich warten. Ich glaube nämlich, wir haben jetzt endlich den richtigen synthetischen Kautschuk ausfindig gemacht. Allerdings haben wir erst ganz kleine Proben [...] Größere Mengen zu machen, dauert Monate, bis Oktober ist das nicht mehr möglich. Wir müssten dann warten, bis eine andere Gelegenheit sich bietet, um etwas zeigen zu können. Hoffentlich sind wir so weit im nächsten Jahre, bei der 25jährigen Gründungsfeier des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i. Br.

Das Material ließ sich vulkanisieren. Bereits am 23. August konnte Gerlach seinem Freunde Duisberg mitteilen, dass ein Reifen für dessen Wagen abgegangen sei. Die Lauffläche des Reifens enthielt eine Mischung von 50% Kunstkautschuk und 50% Naturkautschuk: *„Leider hat derselbige [Reifen] einige Fehler und wird wohl nicht so lange halten, wie er eigentlich halten sollte“*.³¹

So ganz sicher war man sich der Sache offenbar doch nicht. Gerlach wurde von Duisberg aufgefordert:

Sage um Gotteswillen nichts davon, sondern halte es streng geheim, dass der Direktor der Farbenfabriken bereits auf einem von Euch mit Synthesekautschuk hergestellten Reifen fährt. Die Menschheit lauert wie besessen auf die Ergebnisse unserer Reifenversuche und muss so lang wie möglich im Dunkeln gehalten werden, zumal auch der Reifall allzu groß wäre, wenn der Reifen schon nach einigen Hundert Kilometern zum Teufel ginge.³²

Der Reifen hielt sich wacker. Der erste Erfahrungsbericht Duisbergs stammt vom 16. September³³: *„Den für mich bestimmten Reifen habe ich sofort auf meinen Mercedeswagen auflegen lassen. Er hat schon manche Tour gemacht und sich bis jetzt ganz tadellos gehalten ...“* Gleichzeitig dankte er für die Zusendung der Reifen und Kabel: *„Sie werden bei meinem Vortrag als Knalleffekt zum Schluss zusammen mit einem Klumpen von 30 kg Kautschuk sicherlich Eindruck machen.“*

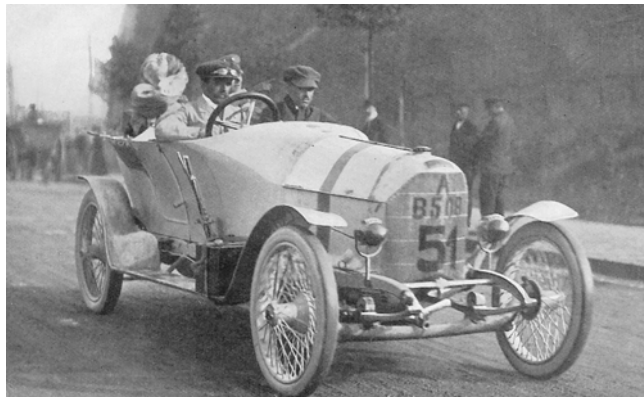


Abb. 4: Automobilbereifung 1910
Ferdinand Porsche auf österr. Daimler auf Continental Reifen ⁵⁷
Sieger der Prinz-Heinrich-Fahrt 1910

Der Vortrag wurde ein großer Erfolg: Duisberg feierte den künstlichen Kautschuk mit zeitgemäßen Worten:³⁴

Wir haben [...] die Natur übertrumpft, indem wir neben dem einen Pflanzenkautschuk noch mehrere andere Kautschuke stellten.

Bei der Lösung dieser Aufgabe handelt es sich um eine kunstgerechte, mit großer Ausdauer, viele Jahre lang, auf rein wissenschaftlichem Wege [...] durchgeführte Untersuchung. Es musste eine starke und feste Burg genommen werden. Endlich, nach langer Belagerung, ist die Bezwingung gelungen.



Duisberg berichtete Gerlach über die Hauptversammlung³⁵: „*dass der künstliche Kautschuk und die von Dir daraus gemachten Gegenstände [...] der Clou des Abends*“ waren und allgemeines Interesse erweckt hatten. „*Das Deutsche Museum hat nicht nur den großen Block künstlichen Kautschuk, sondern auch die verschiedenen Proben aus wilden und Plantagenkautschuk und vor allem die aus dem künstlichen Kautschuk hergestellten Reifen, Kabel und Leitungsdrähte an sich genommen, um sie im Museum auszustellen*“.

Abb. 5: Einer der ersten Reifen aus
Synthesekautschuk (Photo: Deutsches Museum)

Der Kautschuk war vorgestellt, jetzt stellte sich die Frage nach der Verwertung der Erfindung. Hierzu bedurfte es der Schaffung eines industriellen Produktions-

verfahrens, der intensiven technischen Erprobung, und natürlich vorrangig der Klärung seiner Marktfähigkeit, die nicht zuletzt von seinem Preis abhing. Duisberg schrieb in Ankündigung eines Gesprächs an Gerlach³⁶:

Wir haben jetzt einige 100 kg von zwei verschiedenen Kautschuksorten fertig, von denen wir nicht nur gerne wissen möchten, ob sie sowohl allein für sich, wie auch und vor allem in Kombination mit Para [Anmerk. Naturkautschuk] günstige Eigenschaften aufweisen, sondern bei denen uns auch daran liegt, zu wissen, zu welchem Preise Ihr bereit sein würdet, uns dieses Quantum und weitere Versuchspartien abzunehmen. [...] liegt mir natürlich daran, einen möglichst guten Preis zu bekommen, denn davon allein hängen unsere Entschlüsse ab. Selbstverständlich wäre es mir am liebsten, wenn wir nicht nötig hätten, Proben dieser Produkte an die gesamte in- und ausländische Industrie zu geben, obgleich voraussichtlich ja die Produkte für die Kabelindustrie in erster Linie von Wert und Bedeutung sind.

Continental erklärte sich bereit, die ersten 1000 kg des synthetischen Kautschuks für 9 Mark pro kg zu übernehmen.³⁷ (1912 lag der Preis für Wildkautschuk im Jahresmittel bei 20,50 Mark / kg³⁸) Die Suche nach dem geeignetsten Kautschuk war noch im vollen Gange und Continental erhielt mehrere Varianten für Versuche: Insbesondere das Verarbeitungsverhalten auf den Walzen erwies sich als problematisch. Die Bildung eines geschlossenen „Fells“, d.h. einer homogenen, auf der Walze umlaufenden Schicht von Kautschuk, ist für die Fertigung von Gummihalbzeugen eine Voraussetzung. Die neuen Produkte bereiteten große Schwierigkeiten. Durch Verschnitt mit Naturkautschuk (Para) konnten die Probleme zumindest so weit gelöst werden, dass sich Reifen fertigen ließen.

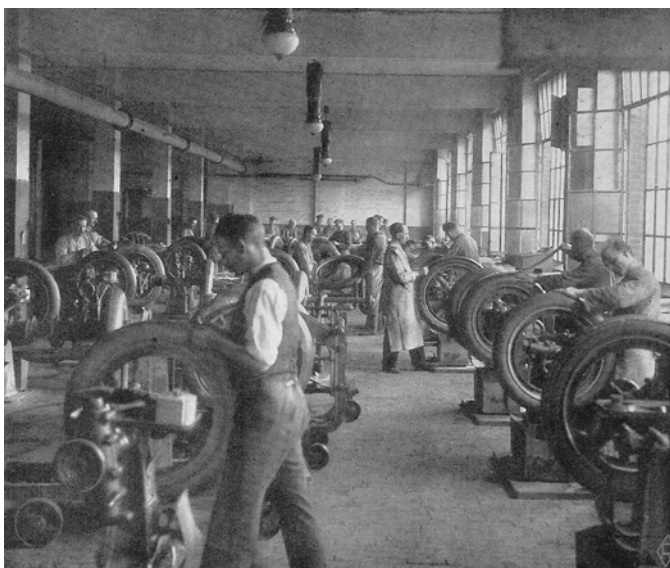


Abb. 6: Reifenfertigung bei Continental (um 1920⁵⁷)

Insgesamt gestaltete sich die Arbeit mit dem neuen Material als aufwendig. Die

einzelnen Produktionschargen des im Batch-Verfahren hergestellten Produkts fielen sehr unterschiedlich aus. Die Mitteilungen von Continental an Bayer sprechen hierzu eine beredete Sprache.

Hinreichend Probleme gab es auch bei den Farbenfabriken in Elberfeld bei der Herstellung der Kunstkautschuke. Man benutzte zwei Verfahren, die Heiß- und die Kaltpolymerisation.³⁹ Beim Heißverfahren (Typ W) wurde das flüssige Dimethylbutadien in große, flache, doppelwandige Kessel gefüllt, die mit Dampf ständig auf einer Temperatur von ca. 70° C gehalten wurden. Nach ca. 3 Monaten erhielt man eine zähe, grünlich durchscheinende Masse, die aufwendig aus dem Kessel geschält werden musste. Die Kaltpolymerisation (Typ H) erfolgte in dünnwandigen Blechgefäßen, die zu etwa einen Drittel gefüllt und dann für ebenfalls 3 Monate bei 30° C gehalten wurden. Eine kleine Menge Kaltpolymerisat wurde als Impfstoff zugesetzt. Das Polymerisat stellte sich als weiße, harte, poröse Masse dar, die durch Zerschneiden der Blechtonnen isoliert wurde.

Die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker Ende Mai 1912 rückte näher: Duisberg informierte Continental mit Schreiben vom 29. April 1912⁴⁰, dass Hofmann und Harries in Freiburg Vorträge über den neuen synthetischen Kautschuk halten würden und bat gleichzeitig um Bereitstellung eines kompletten Bereifungssatzes für sein Fahrzeug für die Veranstaltung: „... wäre es für mich sehr interessant und wertvoll, wenn die 4 Räder meines Autos Pneus aus Kautschuk eigener Fabrikation bzw. der obigen Mischung [Anm. mit Parakautschuk] trügen“. Im selben Schreiben lobte Duisberg die Leistung des ersten Reifens: Dieser hatte 6.735 km bewältigt, „eine Zahl, die [...] bei meinem schweren Wagen äußerst selten oder noch nie erreicht wurde. Es scheint demnach, als wenn der C-Kautschuk in Mischung mit Para gerade für Pneumatiks recht geeignet ist.“

Duisberg erhielt seine Reifen. Bei der Mitgliederversammlung des Vereins Deutscher Chemiker am 30. Mai 1912 stand der Kunstkautschuk im Mittelpunkt: Eine neue Großtat deutscher Chemie – vergleichbar den Erfolgen in der Farbchemie. Harries berichtete „über den künstlichen Kautschuk aus wissenschaftlicher Sicht“ und trug seine allseits bekannte Theorie zur Kautschukstruktur vor.⁴¹ Diesem Vortrag schloss sich der Beitrag von Hofmann „Über den künstlichen Kautschuk – aus technischer Sicht“ an.²⁹ Hofmann schilderte seinen Weg zur Synthese von Isopren und daraus hergestellten Kautschuks: Die beschriebene Arbeitsweise würden wir heute als „trial and error“ bezeichnen:

Und nun wurden in der Verlegenheit alle möglichen und unmöglichen physikalischen und chemischen Agenzien auf das Isopren losgelassen, aber zu unserem Leidwesen wollte es nicht dicker werden. Endlich fand ich in der Wärme die

Kraft, die dieses Kunststück fertig brachte. Es war nicht neu, Isopren zu erhitzen, aber der erzielte Effekt war neu; denn andere Autoren hatten bei dieser Operation ölige oder höchstens harzartige Substanzen erhalten.

Hofmann beschrieb auch die Kautschuke aus Butadien und Dimethylbutadien, gab aber keinerlei Informationen über deren Eignung oder Einsatz für bestimmte Produkte. Die Struktur der von ihm hergestellten Kautschuke erläuterte er nach dem Harriesschen Ringkonzept.⁴² Hofmann warnte vor voreiligen Erwartungen:

Dieses möchte ich nur denen ins Stammbuch schreiben, die zu früh nach dem Millionenerbe langen. Wenn vor etwas, so haben die Götter vor den Erfolg in dieser Sache den Schweiß gesetzt. Unsere Parole muss bleiben: Weiter schwitzen!“ Wie ich mir die Weiterentwicklung der ernsten Arbeit am technischen Ausbau der Synthese denke? So geräuschlos wie möglich, ohne Tamtamschläge und ohne alarmierende Zeitungsnotizen. Die hier ausgestellten Proben zeigen wohl, dass wir bis zu einem gewissen Punkte fortgeschritten sind, aber zu Renommistereien haben wir wahrhaftig noch keinen Anlass. [...] Es ist noch außerordentlich viel Arbeit zu tun und kein ehrlicher Fachmann kann sagen, bis wann mit synthetischem Kautschuk Geld verdient werden kann.

Natürlich schaute auch der Zeitgeist F. Hofmann über die Schulter:

Sollte es einmal der deutschen Chemie, die hier mit im ersten Gliede marschiert, gelingen, ihr Heimatland von dem Tribut zu befreien, den es Jahrzehnte lang an fremde, von der Natur mehr begünstigte Nationen geleistet hat, so hat sie ein tüchtiges Stück Arbeit fertig gebracht und darf stolz darauf sein, aber freilich erst dann, wenn auch der skeptischste Fachmann beim vergleichenden Betrachten des synthetischen und Pflanzenkautschuks der Wahrheit gemäß sagen muss: Kunst und Natur sind eines nur.

Dieser letzte Satz ist besonders bemerkenswert: Ziel war nach wie vor die Synthese eines naturidentischen Produkts mit dessen typischen Eigenschaften, die man im Grundsatz physikalisch und chemisch noch nicht verstanden hatte.

Die Vorträge erregten erhebliches Aufsehen. Hinzu kamen die Reifen des Generaldirektors der Farbenfabriken. Die Reaktion erfolgte umgehend. Am 04. Juni erhielt Duisberg ein Telegramm mit dem Text:

Seine Majestät der Kaiser haben die Erprobung von Automobilreifen aus synthetischen Kautschuk an Autos des Königlichen Marstalls befohlen. Im Auftrag von Oberstallmeisters Excellenz erbitte baldigst Nachricht über Art dieser Bereifung und wenn und wo solche schnellstens zu haben sind. Kurze Drahtantwort sehr erwünscht.

Die umgehende Antwort von Duisberg an Hauptmann Zeys lautete:

Habe mit größten Interesse vernommen, dass seine Majestät der Kaiser die Erprobung von Automobilreifen aus synthetischem Kautschuk befohlen haben, die auf meiner Fahrt nach Freiburg denen aus Naturkautschuk überlegen waren. Continental Hannover ist angewiesen, solche zu liefern, doch ist das Probequantum synthetischen Kautschuks verbraucht. Neuherstellung erfordert einige Wochen. [Duisberg wies darauf hin,] dass es sich bei den Versuchen nicht um Reklame irgendeiner Art handelt, da wir als erste Erfinder des synthetischen Kautschuks überhaupt noch nicht in der Lage sind, mehr als Versuchsquantitäten zu liefern und überhaupt noch nicht wissen, ob wir auch im Preise mit dem Naturkautschuk konkurrieren können. Deshalb wäre es uns sehr erwünscht, wenn möglichst wenig über diese Versuche geredet und Stillschweigen über die ganze Angelegenheit beobachtet würde. Es ist dies auch mit Rücksicht auf das Ausland, besonders England, das auch intensiv auf diesem wichtigen Gebiet arbeitet, dringend erforderlich.⁴³

Der Kaiser war wirklich sehr interessiert: Duisberg wurde vom Königlichen Ober-Marstall-Amt am 11. Juni informiert: „*Ein Probestück künstlichen Kautschuks ist bereits von der Continental hier eingegangen und hat Seiner Majestät dem Kaiser und König vorgelegen.*“ Duisberg hatte seine Reifen auch dem Großherzog von Baden, dem Prinzen Heinrich, vorgeführt. Auch dieser wollte nun entsprechende Reifen haben.⁴⁴

Die Farbenfabriken waren tatsächlich nicht allein auf dem Gebiete des Kunstkautschuks. In Deutschland arbeitete die BASF ebenfalls an einem Verfahren, bei welchem die Polymerisation mit Natrium und Kohlendioxid durchgeführt wurde.⁴⁵ Am 17. Juni 1912 hielt W. H. Perkin in London einen Vortrag über den Stand der Kautschukforschung in England. Hierbei ging er besonders auf das Verfahren von Mathews und Strange ein, welche den Einfluss von Natrium auf die Polymerisation gefunden hatten.⁴⁶ (Die Wirkung von Natrium auf die Polymerisation hatte auch Harries bereits 1910 erkannt). Am 25. Juni präsentierten Strange und Graham ein Verfahren, welches von Isoamylalkohol ausgehend Isopren lieferte. Im Kontakt mit Natrium konnte daraus ein Produkt gewonnen werden, das vom Korrespondenten der „Times“ als „*closely resembling the latex that comes from the trees*“⁴⁷ beschrieben wurde. Die Synthese des Kunstkautschuks war zu einer nationalen Angelegenheit geworden.

Continental lieferte die Reifen an den Marstall des Kaisers mit der 50/50-Mischung Synthetikautschuk / Parakautschuk⁴⁸ und nun konnte man an höchster Stelle erproben. Die Versuchs-Ergebnisse sollen von Majestät äußerst wohlwollend aufgenommen worden sein.⁴⁹ Die Rechnung für die kaiserlichen Reifen ging im Übrigen nach Elberfeld.

In den Jahren 1911/12 war der künstliche Kautschuk im Fachorgan „Gummizeitung“ das herausragende Thema. Nach dem publikumswirksamen Auftakt in Freiburg wurde es nun deutlich stiller um den Kunstkautschuk: Nicht nur in der Öffentlichkeit, sondern offenbar auch zwischen Elberfeld und Hannover.

Am 3. September 1912 schreibt Weil an Hofmann:

... erhalten Sie leider die Mitteilung, dass wir nicht mehr in der Lage sind, Ihr C-Produkt weiter zu verarbeiten. Ich bedaure diesen Ausgang umso mehr, als dass das Material zunächst wirklich einen guten Eindruck macht, jedoch schon nach kürzester Zeit, oft schon nach Verlauf weniger Stunden, fängt das Material derart zu kleben an, dass man es nur schwer zur Verarbeitung auseinander bekommt. Neben dieser unangenehmen Eigenschaft bilden sich dann noch außerdem an der Oberfläche Krusten, die mindestens noch ebenso unangenehm sind. Wie sich das Material in der Vulkanisation verhält, wissen Sie ja [...] Wenn Sie genügend Schwefel zusetzen und entsprechend hoch erhitzen, erhalten Sie eine feste, fast an Hartgummi erinnernde Klappe [Anmerkung: Prüfkörper], die bei höheren Temperaturen oder bei starker mechanischer Beanspruchung wie Biegen u.s.w. elastischer wird. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Material „tot“. Haben Sie mit dem Material Fortschritte gemacht? Es interessiert uns auch, wie weit Sie mit dem Kautschuk aus Isopren bzw. Butadien gekommen sind. Sie sind nach Freiburg so merkwürdig still geworden.⁵⁰

Die Farbenfabriken hatten sich auf die Herstellung größerer Mengen Dimethylkautschuks eingerichtet, aber das Produkt war noch nicht fertig: Es war nach wie vor in der Produkt- und Verfahrensentwicklung.

Ein wesentliches Kriterium für die Verwertbarkeit eines Kautschuks ist dessen Vulkanisationsfähigkeit. Ein Maß für diese ist die Menge des beim Vulkanisationsprozess gebundenen Schwefels. Gottlob, einer der maßgeblichen Mitarbeiter Hofmanns, machte mit dem neuen Kautschuk entsprechende Analysen und stellte fest, dass der neue Methylkautschuk bei diesem Kriterium weit unterhalb des Naturkautschuks lag. Er schrieb in seinem 1919 erschienen Rückblick „Acht Jahre Arbeit am synthetischen Kautschuk“⁵¹, dass er sehr erstaunt gewesen sei, dass die Versuche mit Methylkautschuk als Zusatz für Autodecken-Mischungen erfolgreich gewesen seien.

Im Frühjahr 1913 wurde immer deutlicher, dass die Alterungsbeständigkeit der mit Synthesekautschuk hergestellten Reifen unbefriedigend war. Aus den Reifen brachen Stücke des Gummis heraus.

Die Farbenfabriken hatten investiert, hatten ein Produkt, aber keinen Abnehmer. Währenddessen fiel der Preis für Naturkautschuk auf den Weltmärkten, da nun

der Kautschuk von den Plantagen Südostasiens auf den Markt drängte: 1913 war der Preis auf ein Drittel des Preises von 1910 gefallen³⁸. Das Kautschuklaboratorium bei den Farbenfabriken, dem zeitweilig bis zu 15 Chemiker angehörten, schien gefährdet. Nach Gottlob⁵² *„hing die Zukunft des synthetischen Kautschuks damals nur an einem Faden, allerdings an einem sehr tragfähigen – dem unbesiegbaren Optimismus des Generaldirektors, C. Duisberg [...] Er steckte die anderen mit seinem Optimismus an und die Arbeiten gingen weiter.“*

Der Methylkautschuk zeigte eine fatale Tendenz zur Oxidation. Durch den Zusatz von geeigneten Stoffen wie organischen Basen und Phenolen sollte die Oxidationsbeständigkeit verbessert werden. In diesem Zusammenhang wurden auch Versuche mit Piperidin gemacht.⁵¹ Es stellte sich heraus, dass nicht nur die Alterungsbeständigkeit verbessert wurde, sondern dass auch die Schwefelaufnahme bei der Vulkanisation erheblich schneller als bei den bis dahin üblichen anorganischen Beschleunigern erfolgte. Der erste organische Vulkanisationsbeschleuniger war gefunden.

Die Versuche in Elberfeld und Hannover wurden fortgesetzt. Die neuen Kautschukchargen enthielten jetzt Beschleuniger- bzw. Alterungsschutzmittel-Zusätze.⁵³ Es wurden durchaus Fortschritte erzielt, aber letztendlich waren die Eigenschaften des Kunstkautschuks nicht gut genug, um daraus Reifen zu fertigen. Zu einer turnusmäßigen Abnahme von Kunstkautschuk für Serienprodukte kam es in Friedenszeiten nicht. Es gab keinen Abnehmer für den Methylkautschuk. Dieses galt auch für den Einsatz von Methylkautschuk für Hartgummi, wobei hierfür die Polymereigenschaften ungleich günstiger waren.

Am 01. August 1914 trat Deutschland in den Krieg ein. Duisberg wurde aufgefordert, den Staatssekretär des Innern und Staatsminister Delbrück über den Stand der Herstellung von künstlichem Kautschuk zu informieren. Duisberg berichtete⁵⁴, dass eine zeitnahe Produktion von Polyisopren u.a. wegen des schwierig darzustellenden Ausgangsstoffs nicht möglich sei. Zudem hielt das bislang hergestellte Polyisopren in Bezug auf Elastizität und Dehnung keinen Vergleich mit Parakautschuk und auch nicht mit dem weniger guten Plantagenkautschuk Stand. *„Der vom Erythren [Anm. Butadien] hergestellte Kautschuk hat [...] ganz versagt.“* Zum Methylkautschuk teilte er mit, dass Continental es wegen dort festgestellter frühzeitiger Alterserscheinung an gelagerten Reifen, die mit einem Verhältnis 1/3 Methylkautschuk und 2/3 Naturkautschuk gefertigt worden waren, abgelehnt habe, zum derzeitigen Entwicklungsstand Reifen in Verkehr zu bringen.

Deshalb haben wir die Hoffnung, auf diesem Wege die Kautschukfrage zu lösen, wenn auch nicht aufgegeben, so doch vorerst fallen lassen und uns dem Isopren

und seiner Überführung in ein mit dem Kautschuk identisches Produkt erneut zugewandt, ohne aber [...] bis jetzt Aussicht auf baldige Lösung dieser Probleme zu sehen. Es besteht deshalb meines Erachtens auch keine Möglichkeit, während des gegenwärtigen Krieges künstlichen Kautschuk herzustellen, um damit für den natürlichen Kautschuk Ersatz zu schaffen.

In der von der Rohstoff-Abteilung des Kriegsministeriums gebildeten Technischen Kautschuk Kommission vertrat der Generaldirektor der Continental, Siegmund Seligmann, den Standpunkt, dass Methylkautschuk den technischen Wert von Faktis⁵⁵ habe, an dem kein Mangel bestehe⁵⁶. Die für die Herstellung von Dimethylbutadien notwendigen Rohstoffe Aceton und Aluminium waren ohnehin knapp und wurden dringend für die Produktion von Nitroglycerin bzw. für den Bau von Luftschiffen benötigt.

Der Weltkrieg änderte die Ansprüche. Der Weltmarktpreis fiel weiter, aber in Deutschland war das nun kriegswichtige Material nicht mehr verfügbar. Der Preis für kleine Quantitäten in Deutschland stieg deutlich über 25 Mark pro kg. Naturkautschuk musste bewirtschaftet werden. Insbesondere die Marine brauchte große Mengen Kautschuk, für die Akkus eines U-Boots wurden z.B. 10-15.000 kg Kautschuk benötigt. U-Boote als Blockadebrecher waren es auch, die die kriegsnotwendige Versorgung mit Naturkautschuk sicherstellen sollten.

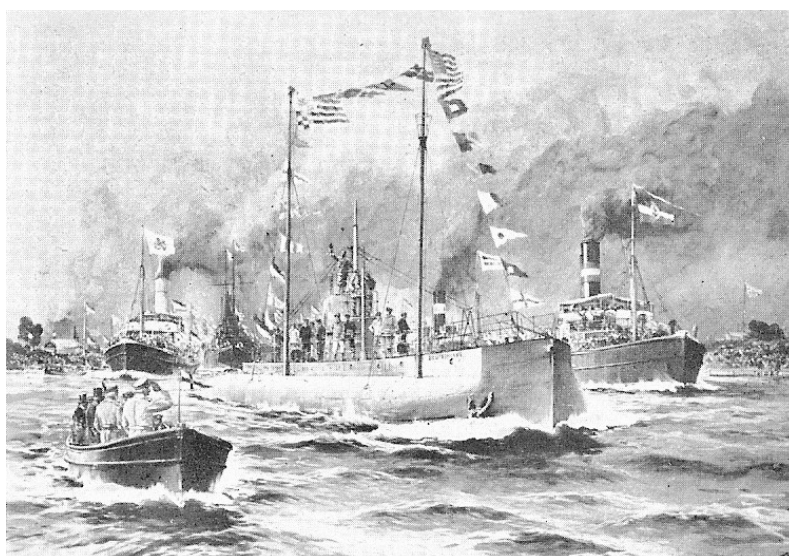


Abb. 7: Rückkehr des Handels-Unterseebootes „Deutschland“ am 25. August 1926
(Nach einem Gemälde von W. Stöwe⁵⁷)

Der Verkauf von Reifen an Privatpersonen wurde untersagt. Als Reifenersatz wurden Feder-element-Konstruktionen verwendet, die erhebliche Gebrauchseinschränkungen mit sich brachten.

Unter diesen Umständen gewann nun auch der Methylkautschuk wieder an Interesse. Ein Vermerk der Farbenfabriken vom Januar 1916 beschreibt die Perspektive für den Methylkautschuk unter Kriegsbedingungen. Methylkautschuk hatte sich für das Hartgummi der Akkus der U-Boote hervorragend bewährt. Weitere Anwendungen fanden sich für das Wasserdichtmachen von Ballonstoffen. Die Aceton- und Aluminium-Engpässe waren weitgehend überwunden⁵⁶. Eine neue Produktionsanlage für Methylkautschuk wurde in Leverkusen begonnen. Bis zum Kriegsende wurden insgesamt 2.500 t Methylkautschuk von den Farbenfabriken in Elberfeld (Typen H und W) und der BASF (Typ B) in Ludwigshafen produziert.

Auch in Reifen wurde Methylkautschuk wieder eingesetzt. Hier allerdings waren die Mängel des Methylkautschuks trotz mittlerweile erzielter Fortschritte nicht vollständig überwindbar. Ein Auszug aus dem Merkblatt der Technischen Abteilung der Inspektion der Kraftfahrtruppen vom 15.12.1917 für die Benutzung von Vollreifen⁵⁸ verdeutlicht dieses bildhaft:

- b) Die Abnutzung der synthetischen Vollreifen verläuft wesentlich anders als die der Naturgummi-Vollreifen. Eigentliches Abfahren der Reifen, also Verminderung der Profilhöhe findet nicht statt, hingegen tritt früher oder später, je nach der Straßen-Beschaffenheit, Abbröckelungen oder Herausplatzen kleinerer oder größerer Weichgummiteile ein.
Der Reifen soll trotzdem so lange gefahren werden, als noch nicht un rundes Laufen des Rades eintritt und damit der Wagen starken Stößen ausgesetzt wird.
- c) Bei starker Abkühlung wird das Weichgummimaterial der synthetischen Vollreifen weniger elastisch. Daher:
 - 1. Synthetische Reifen nur in frostfreien Räumen aufbewahren
 - 2. Mit synthetischen Vollreifen bereifte Wagen bei längerem Stehen tunlichst aufbocken, damit Reifen nicht unter Last stehen bleiben und dabei an der Auflagestelle abplattten.

Als Kautschuk-Surrogat blieb der Methylkautschuk im Kriege begehrt. 1918 erhielt Carl Duisberg gemeinsam mit Carl Bosch und Fritz Haber die Bunsenmedaille.

Nach dem Krieg bestand kein Bedarf mehr an diesem ersten Synthesekautschuk. Die Farbenfabriken stellten 1919 die Produktion ein. Eine Zukunft für den Synthesekautschuk schien es nicht mehr zu geben. Das „Gedenkbuch zum 50jährigen Bestehen der Continental“ im Jahre 1921 erwähnt die Kunstkautschuk-Aktivitäten, an denen das Unternehmen maßgeblich beteiligt war, nicht mehr.⁵⁹

Aber Methylkautschuk war nur der allererste Schritt. Hofmanns Voraussicht in seiner Freiburger Rede erwies sich als zutreffend: Es war wirklich noch außerordentlich viel Arbeit zu tun, bevor mit synthetischem Kautschuk Geld verdient werden konnte.

Harries hatte mit seinem Strukturvorschlag einen Irrweg beschritten, dennoch waren und blieben seine Arbeiten wegweisend. Duisberg war der Visionär und Motivator, ohne den das Unternehmen Kunstkautschuk zweifelsohne gescheitert wäre. Hofmann und Gottlob schufen mit ihren Innovationen die technologische Basis für den Synthesekautschuk. Gerlach und Weil schufen die Voraussetzungen für den Einsatz in der Gummiindustrie.

Das Phänomen Kautschuk wurde erst in den folgenden Jahrzehnten zunehmend verstanden⁶⁰. Die Gummitechnologie sollte noch große Fortschritte machen: Die Arbeiten am Methylkautschuk wurden die Grundlage für moderne Alterungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger.

Das Produkt Methylkautschuk allerdings selbst gewann keine Bedeutung mehr. Ihm gebührt aber das unvergängliche Verdienst, am Anbeginn einer neuen, weltumspannenden Technologie zu stehen.

- 1 Faraday, M., Quart. J. Sci. 21, 19 (1826).
- 2 Williams, G., J. pr. Ch. 83. 188 (1861), Jahresbericht 1860, 494, Proc. Royal Soc. 10, 516 (1860).
- 3 Bouchardat, G., Compt. Rend. 89, 361, 1117 (1879).
- 4 Der Begriff Polymer wurde bereits 1833 durch Berzelius geprägt: Isomere mit gleichen Atomverhältnissen, aber unterschiedlichen Molmassen bezeichnete Berzelius als Polymere. Z.B. waren Buten und Cyclohexan Polymere von Ethylen.
- 5 Tilden, W.A., Chem. News 46, S. 120 (1882).
- 6 Wallach, O., Lieb. Ann., 238, S. 88 (1887).
- 7 Harries, C., Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“, Julius Springer, Berlin 1919; Harries, C., Ber. 37, 2708 (1904), 38, 1195 (1905), 38, 3985 (1905).
- 8 Ein 1906 von S. Pickles auf einer Tagung der Chem. Soc. Brit. Ass, in York vorgestelltes Modell, welches die korrekte Hauptkettenverknüpfung der Isopren-Einheiten beinhaltete, fand zunächst keine Akzeptanz. (Veröffentlichung: J. Chem. Soc. 97, 1085 (1910)).
- 9 Kautschuk-Lexikon, A.W. Genter Verlag, Stuttgart, 1966, S. 200.
- 10 Kautschuk-Lexikon, loc. cit. S. 333.

- 11 Weber, C.O., Gummi-Zeitung, 1902, 561.
- 12 Ditmar, R., Gummi-Zeitung, 20, S. 1026 (1906).
- 13 Slingervoet Ramondt, A., Zur Geschichte der Kautschukforschung“, Steinkopf & Springer, Dresden 1907.
- 14 Erker, P., Vom nationalen zum globalen Wettbewerb, Verlag Ferdinand Schöningh, Paderborn, München, Wien Zürich, 2005, S. 135 (Die Habilitationsschrift von Paul Erker gibt einen umfassenden Überblick über die Entwicklung der Kautschukindustrie).
- 15 <http://eh.net/encyclopedia/article/frank.international.rubber.market> (06.11.2006).
- 16 Kautschuk-Lexikon, loc. cit. S. 496.
- 17 Erker, P., loc. cit. S. 109.
- 18 Harries, C., „Über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“, loc. cit., S. 142.
- 19 Euler, W., Ber. D. Deutsch. Chem. Ges., 30, S. 1989 (1897).
- 20 DRP 231 806 Kl. 12 Gr. 19 (9.4.1909).
- 21 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Kronsberg an Weil vom 11. Oktober 1911.
- 22 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Hofmann an Gerlach vom 14. Oktober 1911.
- 23 D.R.P. 248 399, Kl. 39b, Polymerisierung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierter Doppelbindung durch einfaches Erwärmen im geschlossenen Rohr mit und ohne Zusatz von die Polymerisation beschleunigenden Mitteln.
- 24 Gottlob, K., „Technologie der Kautschukwaren, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig 1925, S. 211.
- 25 Hofmann, F., Gummizeitung, 26, 1795 (1912).
- 26 Springer, A., Kunstkautschuk, Carl Hanser Verlag, 1947, S. 21.
- 27 Harries, C., Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1919, S. 128.
- 28 Kondakow, J., J. f. pr. Chem. [2] 64, 109 (1901).
- 29 Hofmann, F., Z. angew. Chemie 1462-1467 (1912) Über den künstlichen Kautschuk – aus technischer Sicht.
- 30 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Schreiben von Duisberg an Gerlach vom 3. August 1911.
- 31 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Schreiben von Gerlach an Duisberg vom 23. August 1911.
- 32 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Schreiben von Gerlach an Duisberg vom 5. August 1911.
- 33 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Schreiben von Duisberg an Gerlach vom 16. September 1911.

- 34 Duisberg, Z. angew. Ch., 25, 3-14, (1912) zitiert nach K. Lehmann, Formation von Fortschritt, Dissertation Bonn, 2005.
- 35 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Schreiben Duisberg an Gerlach vom 10. Oktober 1911.
- 36 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Duisberg an Gerlach vom 20. Januar 1912.
- 37 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Duisberg an Gerlach vom 6. Februar 1912.
- 38 Jünger, W., „Kampf um Kautschuk“, Wilhelm Goldmann Verlag, Leipzig, 1942, S. 199.
- 39 Gottlob, K., in Technologie der Kautschukwaren, loc. cit. S. 213.
- 40 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Duisberg an Continental vom 29. April 1912.
- 41 Harries, C., Z. angew. Chem. 25, 1457-1462 (1912) Über den künstlichen Kautschuk – aus wissenschaftlicher Sicht.
- 42 In seinem Roman „IG-Farben“ von K.A. Schenzinger findet Hofmann den Weg zum künstlichen Kautschuk, indem er die Harriessche Kautschukstruktur in Frage stellt und stattdessen eine lineare Verknüpfung annimmt. Dieses sehr anschauliche Bild entspricht allerdings nicht den Tatsachen. Die Fadenstruktur der Kautschukmoleküle wurde erst nach den Arbeiten von Staudinger allgemein akzeptiert. S.a. auch S. 60.
- 43 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Duisberg an Hauptmann Zeys von 7. Juni 1912.
- 44 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Freiherr von Reischach an Duisberg vom 11. Juni 1912.
- 45 K. Gottlob, Technologie der Gummiwaren, loc. cit., S. 212.
- 46 Harries, C., Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten“, loc. cit. S. 138.
- 47 The Times, 26. Juni 1912.
- 48 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Duisberg an Continental vom 18. Juni 1912.
- 49 Fleischer, W., im Katalog der Ausstellung „Gummi, die elastische Faszination“ des Deutschen Hygiene-Museums Dresden und des Museums für Verkehr und Technik, Berlin, Nicolai, 1995, S. 118.
- 50 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Weil an Hofmann vom 3. September 1912.
- 51 Gottlob, K., Gummizeitung 33, 509 (1919).
- 52 Gottlob, K., Gummizeitung 33, 534 (1919).
- 53 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Continental an Kautschuk-Abteilung / Wissenschaftl. Laboratorium vom 3. Juni 1913.

- 54 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument Schreiben Duisberg an das Reichsamt des Innern vom 20. August 1914.
- 55 Preiswertes Zusatzmittel für geeignete Kautschukwaren: Polymerisationsprodukt von ungesättigten pflanzlichen Ölen mit Schwefel.
- 56 Quelle: Archiv Continental Schriftwechsel „Synthesekautschuk“, Dokument „Der synthetische Methylkautschuk der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Leverkusen bei Cöln a. Rh.“, Januar 1916.
- 57 Geschichte des Gummis und der Continental, Eigenverlag, Hannover ca. 1927.
- 58 Gottlob, K., Gummizeitung 33, 599 (1919).
- 59 Gedenkbuch zum 50jährigen Bestehen der Continental, Eigenverlag, Hannover 1921, S. 20.
- 60 Priesner, C., ChiuZ, 13, 43 (1979).