

| Jahr | Ver. Staaten | Almaden Spanien | Idria Österreich | Italien |
|------|-----------------|--------------------|---------------------|---------|
| 1880 | 59 926 | 45 322 | 10 510 | 3410 |
| 1881 | 60 851 | 44 989 | 11 333 | 3760 |
| 1882 | 52 732 | 46 716 | 11 663 | 4110 |
| 1883 | 46 725 | 49 177 | 13 152 | 6065 |
| 1884 | 31 913 | 48 098 | 13 967 | 7850 |
| 1885 | 32 073 | 45 813 | 13 503 | 6965 |
| 1886 | 29 981 | 51 199 | 14 496 | 7375 |
| 1887 | 33 760 | 53 276 | 14 676 | 7075 |
| 1888 | 33 250 | 51 872 | 14 962 | 9830 |
| 1889 | 26 464 | 49 477 | 15 295 | 10000 |

Weinbau der Erde betrug i. J. 1890 in runden Zahlen (Allg. Weinztg. 1890 S. 313):

| | Fläche ha | Wein hl |
|----------------------|--------------|------------|
| Frankreich | 1 900 000 | 30 000 000 |
| Algier | 120 000 | 2 500 000 |
| Italien | 1 800 000 | 28 000 000 |
| Spanien | 1 750 000 | 25 000 000 |
| Österreich-Ungarn . | 600 000 | 10 000 000 |
| Rumänien | 150 000 | 5 000 000 |
| Deutschland | 100 000 | 4 500 000 |
| Portugal | 200 000 | 4 000 000 |
| Türkei und Cypern . | 100 000 | 3 500 000 |
| Russland | 150 000 | 1 500 000 |
| Griechenland | 75 000 | 1 500 000 |
| Vereinigte Staaten . | 45 000 | 1 500 000 |
| Chili und La Plata . | 30 000 | 1 000 000 |

Patentanmeldungen.

Klasse:

2. April 1891.

26. B. 11 470. Herstellung von Leucht- und **Heizgas** mittels eines ununterbrochen betriebenen Schachtofens. — C. Bolz und A. Lühning in Charlottenburg, Kirchstr. 33 I.

6. April.

12. R. 6408. Verfahren zur Darstellung eines Jodderivates des **Phenacets**. — J. D. Riedel in Berlin N., Gerichtstr. 12/13.
78. W. 7036. Verfahren zur Darstellung von **Sprengölen**, Dynamiten u. s. w. — Dr. Alfred Wohl in Berlin W., Kurfürstendamm 113.
80. G. 6227. **Schachtofen** mit schräger Sohle und schrägem Rost zum continuirlichen Brennen von Cement und dergl. — Robert Guthmann in Berlin, Wallstr. 25.

9. April.

22. B. 11 280. Verfahren zur Darstellung von **Sulfosäuren** eines rothen basischen Naphtalinfarbstoffes (II. Zusatz zum Patente No. 45 370.) — Badische Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a. Rh.
- K. 8390. Verfahren zur Darstellung gelber **Farbstoffe** aus Dehydrothiophidin. — Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.

13. April.

6. B. 11 364. Apparat zur Erzielung höchstrectifizirten hochgradigen **Spirits** direct aus der Maische. — Alfred Bandholz in Berlin, Grenadierstrasse 40 III.
22. L. 6098. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung grüner **Azinfarbstoffe**. (II. Zusatz zum Patente No. 54 087.) — A. Leonhardt & Co. in Mühlheim i. II.

Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Hannoverscher Bezirksverein.

Sitzung am 4. April.

Director A: **Prinzhorn** hält in Anschluss an seinen Vortrag über die Gewinnung des Kautschuks (S. 190 d. Z.) seinen, unter Vorlegung einer sehr reichen Sammlung von Kautschuk in den verschiedensten Zuständen der Verarbeitung, Abbildungen u. dgl. erläuterten Vortrag über:

Die Verarbeitung des Kautschuks.

Alle Rohkautschuke enthalten mehr oder weniger Unreinigkeiten, die theils zufällige sind, theils absichtlich beigemischt werden. Sie bestehen zum grossen Theil aus Bestandtheilen des die Kautschukmilch liefernden Baumes, sowie aus Sand, Lehm u. dergl. Alle Rohkautschuke enthalten außerdem auch noch Wasser.

Ehe der Kautschuk weiter benutzt werden kann, ist zunächst eine Reinigung desselben und ein Trocknen erforderlich. Zum Zwecke der Reinigung wird der Rohkautschuk in warmem Wasser erweicht und dann zwischen Walzenpaaren zerrissen. Die Walzen drehen sich entweder mit gleicher oder mit ungleicher Geschwindigkeit gegen einander und sind meistens gerieft. Es findet hierbei ein Zerreissen des Kautschuks statt und durch aufliessendes kaltes Wasser werden die so frei gelegten Unreinigkeiten fortgespült.

Der Kautschuk wird durch eine ganze Menge solcher Walzenpaare geschickt, bis er schliesslich

vollständig frei von Unreinigkeiten ist und die Form von Fellen angenommen hat. Diese werden dann bei einer Temperatur von 30 bis 40° getrocknet. Dieser getrocknete Kautschuk hat meistens eine bräunliche Farbe, manche Sorten sind tiefschwarz.

Um aus dem so gereinigten Kautschuk nun die verschiedenenartigen Artikel, die heute aus Kautschuk hergestellt werden, anzufertigen, ist es erforderlich, dem Kautschuk die Form grösserer, zusammenhängender Flächen zu geben, und kann dies auf dreierlei verschiedene Weise geschehen.

Einmal dadurch, dass man den gereinigten Kautschuk durch Kneten vereinigt und so grössere oder kleinere massive Blöcke herstellt, aus denen man nachher Platten schneiden kann.

Zweitens kann man den Kautschuk lösen und zwar entweder rein oder unter vorherigem Zusatz von Schwefel, sowie anderer Stoffe und aus dieser Lösung durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels auf besonderen Maschinen ebenfalls Platten herstellen.

Oder endlich drittens bringt man den Kautschuk durch Kneten zwischen erwärmteten Walzen in einen plastischen Zustand und zieht aus dieser plastischen Masse, der man vorher auch Schwefel und andere Materialien beimengen kann, zwischen den Walzen eines Kalanders ebenfalls Platten.

Schon Hancock fand bei seinen Versuchen am Anfang dieses Jahrhunderts, wie störend es war, dass der Kautschuk in Stücken von unregel-

mässiger Grösse von Brasilien zugeführt wurde, sodass es ihm grosse Schwierigkeiten bereitete, hieraus andere Körper darzustellen; er versuchte durch Pressen zwischen eisernen Platten aus diesen Flaschen Scheiben herzustellen, aus welchen dann auf der Drehbank oder mittels eines Kreismessers Streifen und Fäden geschnitten werden konnten. Es ergaben sich dabei sehr viele Abfälle, die er nicht weiter verwenden konnte, da er keine zusammenhängenden Massen daraus herstellen konnte. Nun hatte er bei seinen Versuchen bemerkt, dass Kautschuk in der Wärme zusammenklebe und dass namentlich die inneren hellen Theile der Flaschen gut zusammenhafteten, während die äusseren dunklen Theile nicht zusammenklebten. Dies veranlasste ihn, Methoden zu ersinnen, getrennte Stücken von Rohkautschuk zu vereinen. Nach vielen vergeblichen Versuchen construierte er i. J. 1820 eine Maschine, die den Kautschuk zerriss und gleichzeitig erwärme; es gelang ihm dadurch die Herstellung grösserer zusammenhängender Massen. Die Maschine bestand aus einem Cylinder, in welchem sich eine massive Walze drehte, durch das Kneten hierin erhielt er einen Block, welchem er nachher durch Pressen eine beliebige Form geben konnte. Seine erste Maschine war aus Holz gebaut, und bestand die Walze im Innern ebenfalls aus Holz. Diese Walze sowie die Wände des Cylinders waren mit Widerhaken besetzt, um das Gummi zu fassen. Er fing mit 50 g an zu experimentieren, und nachdem es ihm gelungen war, auf dieser Maschine, welcher er den Namen Masticator gab, ein zufriedenstellendes Resultat zu erreichen, vergrösserte er nach und nach dieselbe, baute sie statt aus Holz aus Metall, fand auch bald heraus, dass die Haken nicht nötig seien, um den Kautschuk zu fassen, und so ist diese Maschine noch heute eine der wichtigsten für die Verarbeitung des Kautschuks. Man baut dieselbe jetzt natürlich ganz von Eisen, macht die im Inneren des Cylinders sich drehende Walze hohl, damit man sie erwärmen oder abkühlen kann und knetet darin Gummimassen bis zu 100 k. Hancock gelang es, 12 Jahre lang, nämlich bis 1832 das Geheimniss dieser Maschine zu wahren und erhielt dadurch einen grossen Vorsprung über seine Concurrenten; erst in Jahre 1832 verriet ein Arbeiter sein Geheimniss.

Es war diese Idee von Hancock eine sehr glückliche, und er sagt in seiner Lebensbeschreibung selbst, dass er wohl nicht auf diesen Gedanken gekommen wäre, wenn er Chemiker gewesen, er würde dann die vergeblichen Versuche, durch Lösen von Kautschuk weiterzukommen, die andere schon vor ihm und gleichzeitig mit ihm angestellt hätten, wahrscheinlich fortgesetzt haben, während er als Mechaniker und Maschinenbauer die wie gesagt äusserst glückliche Idee hatte, durch mechanisches Bearbeiten des Kautschuks denselben zu grösseren Massen zu vereinigen.

Die in diesem Masticator erzeugten cylinderförmigen oder mehr wurstähnlichen massiven Blöcke werden nun durch Pressen entweder in cylindrische Form gebracht, indem man sie in gusseiserne Cylinder einpresst oder aber sie werden durch Pressen von quadratischem Querschnitt in viereckige Form gebracht. Es sind diese Pressen zum Theil hohl

in den Wandungen, so dass sie erwärmt werden können, und mit starken Spindeln versehen, so dass man einen sehr grossen Druck auf das erwärmte Kautschuk ausüben kann und so eine vollständig homogene Masse erhält. Aus diesen Cylindern bez. aus diesen quadratischen Blöcken werden nun durch besondere Schneidemaschinen Platten geschnitten. Es sind dies die sogenannten Patentplatten, „Fine Cut sheet“, die als Rohmaterial für die chirurgischen Artikel eine sehr grosse Wichtigkeit haben.

Aus den Blöcken von viereckigem Querschnitt kann man natürlich nur Platten schneiden von der Länge und Breite des Blockes. Diese Maschinen sind construit ähnlich den Fournirschneidmaschinen, während man aus den cylindrischen Blöcken durch sehr sinnreich construirte Maschinen ein spiralförmiges Band schneidet, dessen Länge dem Durchmesser des Cylinders und der Stärke der Platten entspricht, während die Breite der Platte durch die Höhe des Cylinders bedingt ist. Man schneidet diese Platten bis zu 0,2, selbst 0,15 mm.

Noch eine zweite Sorte Platte wird auf ganz dieselbe Weise geschnitten. Es sind dies die sogenannten Native Sheet, die ausschliesslich Verwendung finden zur Kratzensfabrikation. Es kommt bei der Fabrikation dieser Platten darauf an, das Gummi möglichst wenig zu kneten, weil es dadurch von seiner ursprünglichen Elasticität bedeutend einbüsst. Es wird deshalb der Rohpara nicht auf Waschmaschinen gewaschen, sondern auf besonders construirten Walzenpaaren zerrissen in Stücke von 0,1 bis 0,25 cc. Diese Stücke werden oberflächlich getrocknet, damit das anhaftende Wasser verdunstet, und dann in hydraulischen Pressen unter einem ganz bedeutenden Druck zu einem soliden cylindrischen Block vereint, der dann auf denselben Schneidemaschinen, wie die oben erwähnten Blöcke zu einer Platte von beliebiger Länge geschnitten wird. Diese Platten haben ein buntes, marmorirtes Ausschen; es röhrt dies davon her, dass bei dem Pressen dieser Würfel sich dunkle Stücke von der Aussenseite des Rohparas mit den helleren Stücken aus dem Innern vereinen und daher dies marmorirte Aussehen verursachen.

Die cylindrischen Blöcke müssen zum Schneiden auf einen eisernen Dorn gebracht werden und erhalten demzufolge, solange sie noch weich sind, ein entsprechend grosses Loch, welches mittels einer zweiten Presse mit Hilfe eines Metalldorns eingepresst wird. Damit die Platten die ursprüngliche Elasticität des Kautschuks wieder erhalten, ist es nötig, dass die Blöcke längere Zeit, und zwar Wochen und Monate in einem kühlen Raum ruhig lagern.

Die zweite Art der Verarbeitung des Kautschuks ist die, dass man denselben löst. Es ist dies die älteste, bekannte Methode. Schon im vorigen Jahrhundert versuchten die Chemiker, auf diese Weise Kautschuk zu verarbeiten und zwar wurde Anfangs fast ausschliesslich Terpentinöl zum Lösen verwendet. Erst im Jahre 1823 nahm Macintosh ein Patent zum Lösen des Kautschuks in den flüchtigen Ölen des Steinkohlentheers und bis heute wird in England der Kautschuk zum grössten Theil in diesem Öl gelöst. Lösungen,

die man auf diese Weise anfangs herstellte, enthielten nur sehr wenig Kautschuk. Erst nachdem Hancock mittels seines Masticators den Kautschuk vorgearbeitet hatte, gelang es ihm, bedeutend concentrirtere Lösungen herzustellen, und hatte er dadurch andern gegenüber einen grossen Vorsprung. Dies war auch wohl mit der Grund, weshalb i. J. 1826 Macintosh sich mit Hancock associrte und in Manchester die Fabrik gründete, die noch heute existirt und immer noch eine der ersten Gummifabriken der Welt ist.

Die Lösung des Kautschuks wurde im Anfang dieses Jahrhunderts fast ausschliesslich dazu verwandt, um 2 Lagen Stoff aufeinander zu kleben und sie dadurch wasserdicht zu machen. Aus diesen Stoffen fertigte man Mäntel, die ganz allgemein unter dem Namen des Erfinders „Macintosh“ verkauft wurden, auch noch heute sehr häufig so genannt werden.

In Deutschland benutzt man zum Lösen des Kautschuks vornehmlich die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe des Petroleum, weil dieselben nicht einen so übeln Geruch haben wie die des Steinkohlentheers. Das Auflösen geschieht jetzt allgemein auf folgende Weise. Man walzt den Kautschuk entweder rein, oder nachdem er mit anderen Stoffen vermischt ist, auf Mischwalzen zu dünnen Platten, übergiesst diese Platten in geeigneten Gefässen mit dem Lösungsmittel und lässt ruhig etwa 12 bis 24 Stunden stehen. Innerhalb dieser Zeit ist der Kautschuk stark aufgequollen und das Ganze bildet eine breiartige Masse. Um diese gleichförmig zu machen, wird diese Masse auf besonderen Maschinen, den sogenannten Doughmühlen (ein Walzwerk) verarbeitet. Bei der einen Walze befindet sich ein Messer, welches fortwährend die Lösung abstreicht, die man dann wieder, bis sie vollständig homogen geworden ist, auf die Walze bringt.

Das Verarbeiten dieser Lösung zu Gummiplatten geschieht auf besonderen Maschinen, die man allgemein mit dem englischen Namen Spreadingmaschinen bezeichnet. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus einer genau gearbeiteten cylindrischen Walze, oberhalb welcher sich ein verstellbares Messer befindet. Hinter der Walze befinden sich Dampftische, welche der Stoff, den man zu gummiren beabsichtigt, zu passiren hat und welche ein Verdunsten des Lösungsmittels herbeiführen. Man bringt den Stoff zwischen Walze und Messer und trägt nun vor dem Messer die Gummilösung auf die Walze, zieht den Stoff über den Tisch weg und es bleibt eine bestimmte Menge Gummi, welche eben bedingt ist durch die Stellung des Messers, auf dem Stoff haften. So kann man nach einander mehrere Lagen Gummiaufrägen, bis die gewünschte Stärke der Gummiplatte erreicht ist. In den meisten Fällen bleibt der Kautschuk auf dem Stoff und wird mit diesem zusammen vulkanisiert; so ist es beispielsweise bei dem Regenmantelstoff und bei den Bettstoffen. Zuweilen jedoch will man reine Platten auf diese Weise herstellen, und ist es dann erforderlich, dass die Stoffe, auf welche „gespreadet“ werden soll, besonders präparirt sind. Man stellt auf diese Weise namentlich die Platten her, bei welchen es auf sehr grosse Genauigkeit ankommt, so be-

sonders die Platten, aus denen die Gummifäden geschnitten werden, die zur Herstellung von elastischem Gewebe Verwendung finden.

Die am häufigsten angewandte Methode, um aus dem Kautschuk grössere zusammenhängende Platten herzustellen, ist die dritte. Man knetet den gereinigten Kautschuk zwischen zwei Walzen, die horizontal neben einander gelagert und verstellbar sind. Die Walzen sind hohl und können je nach Erforderniss mit Dampf gewärmt oder mit Wasser gekühlt werden. Sie drehen sich mit ungleicher Geschwindigkeit, und zwar dreht sich die hintere Walze etwa drei Mal so rasch wie die vordere. Wenn man den Kautschuk zwischen diesen erwärmten Walzen längere Zeit verarbeitet, so wird er durch das Kneten plastisch, er verliert fast vollständig seine Elasticität und man kann denselben nun Schwefel, Zinkweiss o. dgl. zumsischen und erhält dadurch eine vollständig homogene Masse.

Diese sogenannten Mischmaschinen, welche 1836 von Chaffee in Amerika erfunden wurden, sind heute die wichtigsten Maschinen in einer Gummifabrik, da das meiste Gummi zunächst auf diesen Walzen verarbeitet wird. Wie vorher schon erwähnt wurde, wird auch das später in Naphta zu lösende Gummi zunächst auf diesen Mischmaschinen verarbeitet und nicht mehr, wie es Hancock früher machte, auf dem Masticator. Das so zwischen den Mischwalzen geknetete und mit dem erforderlichen Zusatz versehene Gummi wird nun auf Kalander zu Platten ausgewalzt. Diese Kalander sind ganz ähnlich denjenigen, wie sie in anderen Industrien, z. B. der Papierindustrie, verwendet werden, nur müssen sie ganz außerordentlich stark construirt sein. Man verwendet in den Gummifabriken Kalander mit 2, 3, 4 und selbst noch mehr Walzen; dieselben sind fast immer lothrecht über einander gelagert, jedoch kommt es auch vor, dass Kalander ausser mehreren lothrecht über einander liegenden Walzen auch noch wagrecht neben diese gelagerte Walzen besitzen. Die am meisten verwendeten Kalander haben 3 Walzen, und zwar werden dieselben meistens aus Hartguss gemacht; sie sind durchbohrt, damit sie erwärmt werden können, bez. je nach Bedarf durch Wasser abgekühlt werden können. Dieselben sind fast immer so eingerichtet, dass die Walzen entweder sich alle 3 mit gleicher Geschwindigkeit drehen oder dass man einer der Walzen und zwar meistens der unteren eine andere Geschwindigkeit geben kann. Dies letztere ist dann der Fall, wenn man die Kalander gebrauchen will zum Gummiren von Stoffen. Es erhält dann die unterste Walze eine geringere Geschwindigkeit, und es findet dadurch ein Aufstreichen der Gummimischung auf das Gewebe statt, ganz ähnlich wie es bei den Spreadingmaschinen geschieht, nur dass man in diesem Falle das Lösungsmittel erspart. Bei dieser Art der Gummirung wird das Gewebe durch und durch mit dem Kautschuk getränkt und verwendet man deshalb solche gummirten Gewebe namentlich zu Einlagen von Schläuchen, Riemen und dergl. Aus den in der einen oder anderen Weise erhaltenen Gummiplatten werden nun die verschiedenartigsten Gegenstände hergestellt.

Die wichtigste Erfindung, welche überhaupt

in der Gummiindustrie gemacht ist, und ohne welche unsere Industrie heute nicht diesen Aufschwung genommen haben würde, ist die der Vulkanisation.

Alle bisher besprochenen Operationen bezogen sich auf den Kautschuk, wie ihn eben die Natur uns liefert, den wir höchstens von den anhaftenden Unreinigkeiten gereinigt bez. auf Mischmaschinen mit verschiedenen mineralischen Bestandtheilen mechanisch gemengt haben. Alle aus solchem unvulkanisierten Gummi gefertigten Gegenstände haben nun verschiedene grosse Übelstände, denn ihre Elasticität ist nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen eine vollkommene, da sie in der Kälte hart wie Holz werden und in der Wärme erweichen und klebrig werden. Diese Übelstände wurden schon sehr früh bemerkt, alle sich mit dem Kautschuk beschäftigenden Techniker in England sowohl wie in Amerika hatten damit zu kämpfen. Man konnte deshalb in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts den Kautschuk nur auf die Weise verwenden, dass man ihn zwischen 2 Stofflagen legte. Namentlich hatten auch die aus den Lösungen mit Terpentin durch Verdunsten wiederhergestellten Gunumiplatten den Übelstand, dass sie klebten und unzählige Versuche wurden angestellt, um sie in dieser Beziehung zu verbessern. Man mischte alle möglichen mineralischen Bestandtheile bei, wie Magnesia, Kalk, Kienruss u. dgl. Wenn indessen auch die auf solche Weise gemischten Gunumiplatten wohl bei gewöhnlicher Temperatur nicht so klebrig waren, so trat doch dieses sofort wieder auf, sobald man sie erwärmte, beispielsweise durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen.

Schon i. J. 1832 versuchte Lüdersdorf in Berlin dem Lösungsmittel, und zwar dem Terpentinöl, Schwefel beizumischen und fand, dass Gunumiplatten, die so hergestellt waren und also Schwefel enthielten, in der That von ihrer Klebrigkeit eingebüsst hatten. Diese Beobachtung wurde indessen in weiteren Kreisen nicht bekannt. Es ist dies ja auch keine Vulkanisation.

Im Jahre 1834 fing Nathaniel Hayward in Boston an, Versuche über Kautschuk anzustellen. In einer Vorstadt Bostons, in Roxbury, war i. J. 1833 eine Gummifabrik errichtet worden, welche Mantel, Wagendecken, Regenschirme u. dgl. herstellte. Diese Fabrik schenkte 1834 gelegentlich der Anwesenheit des damaligen Präsidenten der Vereinigten Staaten, Generals Jackson, diesem einen solchen Regenmantel, und derselbe nahm hoch zu Ross in diesem Mantel die Parade der Bostoner Truppen ab. In Folge dieser Reklame wollte jetzt Jeder einen solchen Mantel haben, und die Fabrik konnte kaum den Nachfragen genügen; die Aktien stiegen binnen kurzer Zeit auf 5 bis 600 Proc. Indessen dauerte die Freude nicht lange, die Übelstände des Zusammenlebens machten sich auch bald geltend, die Leute kamen z. B. die Regenschirme nicht auseinander bekommen, wenn sie sie gebrauchen wollten, und nach verhältnissmäßig kurzer Zeit war die Fabrik bankerott. Beiläufig sei bemerkt, dass dieselbe später wieder in Betrieb kam und sich zu einer der grössten amerikanischen Fabriken entwickelte; die Firma ist Boston-Belting Company.

In Folge dieses Gummifiebers versuchte auch Hayward sein Glück mit dem Kautschuk und namentlich versuchte er den Übelstand des Klebens zu heben; er versuchte u. A. Gummi mit Schwefel zu mischen, ohne von den Lüdersdorfer'schen Versuchen Kenntniss zu haben. Ein anderer Amerikaner, Charles Goodyear, hatte ebenfalls schon seit mehreren Jahren sich mit Versuchen über Gummi beschäftigt und scheint es, dass er von den Versuchen Hayward's mit Schwefel Kenntniss erhalten hat; genaue Nachrichten liegen nicht vor, ob Goodyear selbstständig die Versuche mit Schwefel aufgenommen hat oder ob er sie erst von Hancock erfahren hat, jedenfalls scheint so viel festzustehen, dass Goodyear der erste gewesen ist, welcher den mit Schwefel gemischten Kautschuk auf eine höhere Temperatur erhitzte und dadurch eben einen vollständig neuen Körper, nämlich den vulkanisierten Kautschuk entdeckt hat. Alles, was bisher gemacht wurde, waren ja nur mechanische Gemenge, erst durch das Erhitzen trat eine chemische Einwirkung des Schwefels ein und erhielt dadurch der Kautschuk ganz andere Eigenschaften, namentlich verlor er seine Klebrigkeit vollständig auch in der Wärme und behielt seine Elasticität auch weit unter 0°. Es war i. J. 1843, als Goodyear diese Beobachtung machte, und zwar soll er durch Zufall darauf gekommen sein, indem er ein Stück Stoff, welches mit einer Schwefel enthaltenden Kautschukmischung überzogen war, auf einen mit Dampf erhitzten Cylinder legte. Er beobachtete dabei, dass die Kautschukmischung die Farbe änderte und bei näherem Nachforschen entdeckte er eben auch, dass man einen Körper von ganz anderen Eigenschaften auf diese Weise erhielt. Er nahm i. J. 1844 in Frankreich ein Patent und ist dieses die erste bekannte Beschreibung des Vulkanisationsverfahrens.

Der schon häufig erwähnte Hancock hatte ebenfalls seit Jahren sich bemüht, die Übelstände, die dem Kautschuk anhafteten und die eine Verwendung in grossem Maassstabe unmöglich machen, abzustellen, aber vergeblich. Da erhielt er i. J. 1845 ein Stückchen Gummi, wie er es selber in seinem 1857 erschienenen Werke „Personal Narrative of the Origin and Progress of the Caoutchouc or India Rubber Manufacture“ in England erzählt, dessen Zusammensetzung ihm unbekannt war, welches aber dem von ihm hergestellten gegenüber grosse Vorzüge hatte. Es kam dies Stück von Amerika und war eben vulkanisiertes Gummi. Er nahm jetzt mit verdoppeltem Eifer seine Versuche auf und entdeckte so selbstständig ebenfalls das Vulkanisationsverfahren; zwar mischte er nicht den Schwefel dem Gummi bei und erhitzte diese Mischung, wie Goodyear es that, sondern er tauchte die Gunumiplatten in ein Bad von geschmolzenem Schwefel. Diese beiden Vulkanisationsmethoden, die Goodyear'sche und die Hancock'sche, sind heute noch nebeneinander in Verwendung, allerdings wird nach dem Goodyear'schen Verfahren bei Weitem der meiste Kautschuk hergestellt, da dasselbe das einfachste ist und man die grösste Anzahl der heute aus Gummi hergestellten Artikel in einem Schwefelbade gar nicht vulkanisieren könnte.

Den Namen „vulkanisiren“ verdanken wir einem Freunde Hancock's, nämlich Brockedoe.

Nach dieser Entdeckung nahm die Kautschukindustrie einen ganz ungeahnten Aufschwung, und es wurden jetzt bald noch mehrere Methoden der Vulkanisation entdeckt, so i. J. 1846 von Parkes das Verfahren mittels Chlorschwefels $S_2 Cl_2$, welches noch heute ebenfalls angewandt wird. Später entdeckte man auch, dass Schwefelverbindungen, wie Goldschwefel und unterschwefligsaure Salze Kautschuk vulkanisiren können, ebenso die Schwefelverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden. Das vulkanisierte Gummi ist eine wirkliche chemische Verbindung zwischen Kautschuk und Schwefel; man bemerkte ganz deutlich das Entweichen von Schwefelwasserstoff oder, wenn man mit Chlorschwefel vulkanisiert, das Entweichen von Salzsäure; es wird also Wasserstoff in Kautschuk gegen Schwefel ausgetauscht. Der zur Vulkanisation erforderliche Procentsatz an Schwefel ist ein sehr geringer. Über die chemische Constitution des vulkanisierten Kautschuks sind wir noch ebenso im Unklaren wie über die Constitution des rohen Kautschuks.

Die fabrikmässige Herstellung der verschiedenen aus vulkanisiertem Kautschuk bestehenden Artikel geschieht fast ausschliesslich durch Handarbeit, nur einzelne Gegenstände, wie Gasschlüche und Schnüre ohne Stoffeinlagen u. dgl. werden auf den sogenannten Schlauchmaschinen hergestellt. Die Schlauchmaschinen bestehen in der Hauptsache aus einem Metallylinder, der durch Dampf geheizt werden kann. Innerhalb des Cylinders befindet sich eine Schraubenspindel mit sehr steilen Gängen. Man bringt die auf den Mischwalzen gut durchgeknetete Masse in den Cylinder hinein, wo sie durch die Wärme in plastischem Zustande erhalten wird, und die Schraube presst diese plastische Masse vorn aus dem Mundstück heraus.

Bei der Herstellung von Schlüchen wird in das Mundstück ein Dorn eingesetzt, dessen Stärke dem inneren Durchmesser des Schlauches entspricht.

Zwei Eigenschaften des unvulkanisierten Kautschuks sind es namentlich, welche die Herstellung der verschiedenartigen Gegenstände erleichtern, es ist dies einmal der Umstand, dass frische Flächen von unvulkanisiertem Kautschuk schon beim einfachen Drücken fest zusammenhaften, gleichsam zusammenschweissen, sodass man sie nicht mehr trennen kann, und ferner, dass der unvulkanisierte Kautschuk in erwärmtem Zustande plastisch wird wie Thon und in dieser Form in verschiedene Formen gebracht werden kann und sich scharf an die Wandungen anschmiegt. Vulkanisiert man den Kautschuk in solchen Formen, so behält er später genau die Umrisse der Form bei. Zu bemerken ist noch, dass die Vulkanisation fast immer der letzte Process ist, dem ein bestimmtes Fabrikat unterworfen wird, nur verhältnissmässig wenige Artikel werden später noch mechanisch bearbeitet, wie die Walzen für Papierfabriken oder die kleineren für Wringmaschinen, die nach der Vulkanisation auf Drehbänken abgeschliffen werden, oder wie Ppropfen, in welche nachher auf der Bohrmaschine ein Loch hineingebohrt wird, oder wie die Spielbälle, die nach der Vulkanisation mittels Luft aufgeblasen und dann bemalt werden.

Drei sehr grosse Gruppen sollen hier voll-

ständig fortgelassen werden, nämlich die Herstellung der Fäden, die Fabrikation der Gummischuhe und die Fabrikation der wasserdichten Kleidungsstücke, drei sehr grosse Zweige, die namentlich in England und Amerika, vorzugsweise in letzterem Lande, bei weitem den meisten Kautschuk verbrauchen.

Am einfachsten ist die Herstellung der Artikel aus den sogenannten Patentplatten. Um z. B. einen Schlauch aus Patentgummi zu fertigen, hat man nur nöthig, von den Platten Streifen in entsprechenden Breiten zu schneiden und diese Streifen durch eine Leere, die dem äusseren Durchmesser des Schlauches entspricht, hindurchzuziehen. Die beiden frischen Schnittflächen, die man der Sicherheit halber vorher noch mit etwas Naphtha gereinigt hat, haften sofort fest zusammen und der Schlauch ist fertig.

Ein anderes Beispiel ist die Herstellung der Kindersauger. Zu dem Behufe stanzt man aus doppelt zusammengelegten Platten mit eisernen Stanzen Stücke von entsprechender Grösse aus, zieht dieselben vorsichtig auf einen Holzdorn und verbindet durch einfaches Drücken mit der Hand die Nähte. Durch nachheriges Klopfen mit einem Hammer gibt man denselben grössere Festigkeit.

In beiden Fällen folgt nach der Fertigstellung die Vulkanisation, und zwar geschieht sie bei Gegenständen aus Patentgummi wenigstens in Deutschland fast ausschliesslich nach dem Parkes'schen Verfahren: man taucht den Schlauch bez. den Sauger in eine Mischung aus 3 Th. Chlorschwefel und 100 Th. Schwefelkohlenstoff; den Sauger taucht man mit dem Holzdorn in die Vulkanisationsflüssigkeit und nimmt er dabei die Form des Dornes an. In Belgien und Frankreich werden die Artikel aus Patentgummi meistens nach dem Hancock'schen Verfahren, also in geschmolzenem Schwefelbade vulkanisiert und nennt man diese zum Unterschiede von den ersteren „warm vulkanisierte Patentsachen“. Diese haben den Vorzug, dass sie auch in der Winterkälte geschmeidig bleiben, während die auf kaltem Wege vulkanisierten bei grösserer Kälte doch etwas hart werden, weil die Vulkanisation nicht eine so vollkommene ist, um diesem Übelstände ganz abzuholzen.

Bei den Artikeln, die aus gemischemtem Gummi, d. h. also aus Kautschuk, dem auf den Mischwalzen Schwefel, Zinkoxyd, Bleioxyd u. dgl. beigemischt ist und aus dem die sogenannten technischen Artikel fast ausschliesslich gefertigt werden, ist die Herstellung nicht ganz so einfach wie bei den Artikeln aus Patentplatten.

Um beispielsweise eine Pumpenklappe herzustellen, hat man nur nöthig, die von dem Kanalner gezogenen Platten von etwa 1 mm Stärke auf einander zu legen und durch einen geringen Druck zu verbinden, bis die gewünschte Stärke von vielleicht 20 mm erreicht ist. Es wird dann mittels eines Messers die Klappe herausgeschnitten je nachdem rund oder viereckig, wie sie verwendet werden soll, und ist nun fertig bis auf die Vulkanisation. Die Vulkanisation speciell der Pumpenklappen, sowie auch vieler anderer Artikel geschieht in besonderen, sogenannten Vulkanisierpressen. Es sind dies Pressen von sehr verschiedener Grösse. Die Flächen sind ganz genau ab-

gehobelt und Obertheil sowohl wie Untertheil ist mit einem Dampfmantel versehen. Unter diese Presse legt man die Pumpenklappe, und zwar eingeschlossen von einem eisernen Ringe, dessen Lochweite genau dem äusseren Durchmesser der Klappe entspricht. Man lässt das Obertheil der Presse herunter und erhitzt die Klappe je nach Qualität geringere oder längere Zeit. Ist die Vulkanisation vollendet, so wird das Obertheil wieder in die Höhe geschraubt und die Klappe ist jetzt fertig. Während sie vorher leicht Eindrücke annahm, beim Biegen nicht wieder zurückging in ihre ursprüngliche Form, ist sie jetzt vollständig elastisch, nimmt keine Eindrücke, beispielsweise vom Nagel, an und geht beim Biegen sofort wieder in die ursprüngliche Form zurück. Während die unvulkanisierte Klappe sich in Lösungsmitteln, wie Naphta löste, ist jetzt die vulkanisierte Klappe in diesem Lösungsmittel vollständig unlöslich. Damit die Klappe die Form vollständig ausfüllt, macht man sie etwas stärker, als sie später sein soll; das überflüssige Gummi quetscht sich an den Seiten heraus und wird nachher mittels einer Scheere oder eines Messers entfernt.

Geradeso werden die Klappen für die Bleikammerventile hergestellt, nur ist die Form dort nicht so einfach wie bei der ersten Klappe; da die Oberfläche Erhöhungen und Vertiefungen zeigt, muss die Klappe bei der Vulkanisation in eine Form eingeschlossen werden, welche genau dieselben Erhöhungen und Vertiefungen hat. Die Form wird dann mit einer Schraube fest zusammengeschraubt und das Ganze in einen sogenannten Vulkanisirkessel gelegt. Das sind einfache Kessel, welche mit Dampf aus dem Dampfkessel nachher gespeist werden. Die Temperatur liest man natürlich ebenso wie bei den Pressen an den Manometern ab.

Kappen mit zwei röhrenförmigen Ansätzen zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten erhalten auch vor der Vulkanisation fast genau die Form, die sie später haben. Sie werden dann in eine Form gesetzt und geradeso vulkanisiert wie vorher die Klappen. Bei dieser Gelegenheit presst sich das Gummi fest in die Vertiefungen der Form ein und der Gegenstand behält nachher das bekannte Aussehen.

Einer der wichtigsten technischen Artikel sind die Gummischläuche. Schon in den zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts stellte man dieselben aus Kautschuk her. Zu ihrer Herstellung wird um ein Metallrohr, dessen äusserer Durchmesser der Lochweite des herzustellenden Schlauches entspricht, eine oder mehrere Lagen Gummi gelegt. Da die Schläuche fast immer einen gewissen Druck auszuhalten haben, so kann man sie nicht aus reinem Gunimi machen, sondern es ist erforderlich, Stoffeinlagen zwischen den Gummilagen anzubringen. Es kommt also über die untere Gummischicht jetzt zunächst je nach der Wandstärke des Schlauches und nach dem Druck, den der Schlauch später auszuhalten hat, eine oder mehrere Stoffeinlagen, die man spiralförmig um den Dorn herumlegt. Zum Schluss kommen wiederum eine oder mehrere Gummischichten. Bei Saugeschläuchen bringt man außer den Stoffeinlagen auch noch eine Metalleinlage in Form

eines spiralförmig gewundenen Drahtes an. Zur Vulkanisation wird der Schlauch sammt dem Dorn in den Vulkanisirkessel geschoben und müssen deshalb diese die Länge der Schläuche haben. Da man solche jetzt bis zu 35 m Länge macht, so müsste also auch der Vulkanisirkessel mindestens diese Länge haben. Bei der Vulkanisation würde aber das Gummi erweichen, und es würden die Stellen, auf denen der Schlauch aufliegt, durch das Gewicht des metallenen Dornes gedrückt werden und in Folge dessen diese Stellen dünner werden als am übrigen Umfange des Schlauches. Dies ist natürlich unzulässig und um dies zu vermeiden und die Wandungen des Schlauches ringsum ganz gleichmäßig zu erhalten, umwickelt man den Schlauch, ehe derselbe in den Vulkanisirkessel kommt, spiralförmig mit Streifen aus angefeuchteten Stoffen. Nach Beendigung der Vulkanisation werden zunächst diese Streifen entfernt und dann der Schlauch von dem Metalldorn heruntergezogen. Man wird fast bei allen Schläuchen die Eindrücke, welche der Stoff hinterlassen hat, bemerken; fast alle Schläuche haben an der Aussenfläche die Musterung eines Gewebes.

Zur Herstellung des Gummiballes schneidet man nach Blechschablonen aus den Platten, wie sie vom Kalander kommen, elliptische Stücke aus, deren Grösse und Stärke sich natürlich nach der Grösse des herzustellenden Balles richtet. Aus 4 solchen Stücken formt man einen würfelnahlichen Körper, indem man die Kanten dieser einzelnen Stücke durch Übereinanderlegen vereinigt. Eines dieser Stücke erhält in der Mitte der Fläche einen Propfen. Ehe man den Ball ganz schliesst, bringt man in das Innere desselben etwas kohlensaures Ammoniak. Diese unregelmässigen, würfelnahlichen Körper werden nun in zweitheilige Formen gesetzt, deren jede genau einer Halbkugel entspricht. Die Formen werden zusammengeschraubt und kommen in den Vulkanisirkessel. Beim Erwärmen verflüchtigt sich das kohlenblaue Ammoniak, presst das erweichte Gummi fest gegen die Wandungen der Kugelflächen und in dieser Gestalt vulkanisiert der Ball. Nach beendetem Vulkanisation werden die Formen aufgeschaubt und der Ball herausgenommen. Das kohlenblaue Ammoniak verdichtet sich wieder und die vorher in der Wärme kugelrunden Bälle fallen zusammen. Um sie verwenden zu können, muss in das Innere derselben Luft hineingepumpt werden. Es geschieht dies auf die Weise, dass man eine fast bis zur Spitze hohle Nadel, die in Verbindung mit einer Luftpumpe steht, an der Stelle, an welcher sich im Innern des Balles der Propfen befindet, in den Ball einführt und zwar so tief, dass die Öffnung der Nadel frei ist. Man öffnet jetzt ein Ventil und es strömt die Luft in das Innere des Balles aus und gibt ihm wieder die richtige Kugelform. Das kleine Loch verschließt man mit ein wenig Gummi. So ist der Ball fertig bis auf die Malerei, die nach bekannten Methoden gemacht wird. Neuerdings verwendet man nach dem Patente von E. Herbst statt des kohlenblauen Ammoniaks salpetrigsaures Ammoniak bez. ein Gemenge von Nitrit und Salmiak; dieses entwickelt bei den Vulkanisierungstemperaturen Stickstoff und man erspart auf diese Weise das Aufblasen der Bälle.

Oberschlesischer Bezirksverein.

Sitzung vom 11. April 1891 im Schwarzen Adler zu Königshütte. Anwesend 18 Mitglieder und 21 Gäste.

Dank der Liebenswürdigkeit der Direktion der „Königshütte“ wurde dem Verein eine eingehende Besichtigung der grossartigen Anlagen dieses Hüttenwerkes auf das Bereitwilligste gestattet.

Unter dem Geleite des Herrn Direktor Ladewig und vieler Beamten erfolgte zuerst der Besuch der Bessemerei und des Martinstahlwerkes, dann wurden die ausgedehnten Walzwerke besichtigt, deren flotter Betrieb namentlich den dem Hüttenbetriebe ferner stehenden Mitgliedern viel des Neuen bot. Hierauf wurde der weitläufigen Hochofenanlage, bei welcher ein im Bau befindlicher Hochofen, dessen Innengemäuer aus Kohlenstoffziegeln besteht, das allgemeinste Interesse erregte, ferner der Kupferextraction und der hochinteressanten Räderfabrik nebst Adjustage ein längerer Besuch abgestattet. Es sei daher an dieser Stelle der Hüttenverwaltung und ihren Beamten für ihre Liebenswürdigkeit und ihre gern ertheilten Belehrungen und Auskünfte nochmals der herzlichste Dank des oberschlesischen Bezirksvereins dargebracht.

In der sich anschliessenden Sitzung fand zuerst die Neuwahl des Vorstandsrathes statt; gewählt wurden die bisherigen Vertreter:

G. Matzurke-Borsigwerk als Vorstandsrath,
R. Köhler-Lipine als Stellvertreter.

Den Vorschlag des Vorstandes, den von einem aus 14 Mitgliedern bestehenden Ausschusse bearbeiteten Analysen-Gebührentarif unverändert anzunehmen, bekämpften Dr. Grosser und O. Dilla-Königshütte so entschieden, dass R. Köhler-

Lipine den Vermittelungsvorschlag machte, mit der endgültigen Regelung zu warten, bis der Hauptverein Beschluss über einen allgemeinen deutschen Tarif, der in Aussicht sei, gefasst hätte. Dem wurde von verschiedenen Seiten widergesprochen, da einmal ein derartiger Tarif den örtlichen Verhältnissen angepasst sein müsste, bei einer Verallgemeinerung auf grössere Bezirke mit widerstreitenden Interessen auf grosse Schwierigkeiten stossen, ja vielleicht gar scheitern würde. Sei doch der vorliegende Entwurf bereits seit fast einem halben Jahr in Arbeit und trotz der persönlichen Beziehungen und des regen Verkehrs der Interessenten noch nicht zum Abschluss gelangt! Andererseits wurde auch noch hervorgehoben, dass der Hauptverein gerade in derartigen Fragen zum Wohle des Ganzen auf die Bezirksvereine keinesfalls einen Druck ausüben würde. Es gelangte alsdann der Antrag Köhler zur Annahme, dass jedem Vereinsmitgliede, sowie dem Hauptverein in Kürze ein Exemplar des Entwurfes übersandt werden sollte zur Durchsicht und Auseinandersetzung. In einer im Mai vom Vorstande einzuberufenden außerordentlichen Versammlung soll dann endgültig und bindend über den Tarif beschlossen werden.

Darauf erstattete Hüttenm. Köhler ausführlichen Bericht über die jüngste Vorstandssitzung in Braunschweig (s. S. 260 d. Z.), die zu lebhafter Besprechung Anlass bot. Nachdem nun noch den Mitgliedern der Anschluss an den Deutschen Beamten-Verein und sein reichhaltiges Waarenhaus behufs Erzielung auch wirtschaftlicher Vortheile ans Herz gelegt war (S. 160 d. Z.), wird als Ort der nächsten ordentlichen Sitzung, die am 14. Juni d. J. stattfinden soll, Slawentzitz gewählt.

Jensch.

Zum Mitgliederverzeichniss.

Als Mitglieder der Deutsch. Ges. f. ang. Chem. werden vorgeschlagen:

- Dr. E. Bosshard**, Prof. am Technikum in Winterthur, Schweiz (durch Prof. G. Lunge).
- Dr. J. Bueh**, Chemiker der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft in Dessau (durch F. Fischer).
- Georg Eicheler**, General-Vertreter, Stassfurt, Bahnhofstr. 24 (durch A. Langbein). S. A.
- Karl Hepke**, Fabrikdirigent, Leopoldshall, Exklebenerstr. 18 (durch Dr. Erchenbrecher). S. A.
- Paul Kobe**, Fabrikbesitzer (i. F. Albert Kobe), Halle a. S. Leipzigerstr. (durch Fr. Lüty). S. A.
- J. P. Lihme**, Chemiker, La Salle Ill. P. O. Box 654 (durch Fr. Bode).
- Dr. Richard Niebling**, Chemiker der Düngerfabrik Oschersleben (durch R. Malt).
- G. Schad**, Fabrikdirigent, Hecklingen bei Stassfurt (durch Dr. Erchenbrecher). S. A.
- A. v. Schaner**, Chemiker und Fabrikbesitzer, Erie Pa., U. S. America (durch Prof. G. Lunge).
- Harald Scheerer**, Oberhüttenfaktor, Hettstedt (Gottesbelohnung) (durch Dr. Erchenbrecher). S. A.
- Schoening**, Apotheker, Stassfurt (durch Dr. Erchenbrecher). S. A.
- C. Schweisgut**, Fabrikdirigent, Leopoldshall bei Stassfurt (durch Dr. Erchenbrecher). S. A.
- Dr. Ülsmann**, Chefchemiker zu Königshütte, O.-S. (durch R. Köhler).
- Edmund Weissleder**, Bergrath, Vorsteher der Herzogl. Anhalt. Salzwerksdirektion, Leopoldshall bei Stassfurt, Bernburgstr. 3 (durch J. Dannien).

Der Vorstand.

Vorsitzender: **J. Schenkel**.

Schriftführer: **F. Fischer**.