

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 21.

Die Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe.

Von

Dr. Carl Otto Weber.

Innerhalb der letzten 20 Jahre hat sich die Fabrikation der wasserdichten Kautschukstoffe in ganz enormem Maasse entwickelt und sie bildet heute einen der wichtigsten Zweige der Kautschukindustrie. Über die modernen Arbeitsmethoden dieser Industrie ist aber fast nichts bekannt, die in den verschiedenen Handbüchern erwähnten Verfahren sind ebenso antiquirt als die in denselben reproducirten Maschinen, mit denen angeblich gearbeitet wird. Dies ist ausschliesslich der lächerlichen Geheimnisskrämerei der Fabrikanten zuzuschreiben, denen eine rationelle Einsicht in den betreffenden Fabrikationsprocess und ein chemisches Verständniss desselben fast ausnahmslos gänzlich abgeht und welche daher die ganze Fabrikation als eine Reihe ängstlich geheim zu haltender Kochrecepte auffassen. Aus diesem Stand der Dinge ist es leicht erklärlich, dass die Fabrikationsverfahren besonders in Bezug auf die dabei verwendeten Materialien oft genug derart sind, um dem chemisch Gebildeten ehrfurchtsvollen Schauer vor der Güte der Vorsehung einzujagen, die den Kautschuk so wachsen lässt, dass er alles das aushalten kann, was ihm von den Fabrikanten oft zugemuthet wird.

Der Gedanke, mit Hilfe des Kautschuks wasserdichte Gewebe herzustellen, ist schon sehr alt. Bereits i. J. 1791 erhielt Sam. Peal ein Patent für die Herstellung wasserdichter Gewebe mittels Lösungen von Kautschuk in Terpentinöl. Die Fabrikation dieser Stoffe in grossem Maassstabe wurde aber zuerst von Macintosh aufgenommen, der i. J. 1823 ein Patent erhielt für die Herstellung wasserdichter Stoffe mittels in Steinkohlenbenzin (solvent naphtha) gelösten Kautschuks. So lange indess kein Mittel bekannt war, die Klebrigkeit des Kautschuks aufzuheben, erfreuten sich die wasserdichten Kautschukstoffe nur sehr geringen Beifalls, aber mit der Entdeckung der Vulcanisirung des Kautschuks durch Goodyear (1839) und Hancock (1844) gewannen diese Stoffe

die Eigenschaften, die sie allgemein gebrauchsfähig machten und von diesem Zeitpunkte an machte, die neue Industrie rasche Fortschritte. Während einer Reihe von Jahren war die Fabrikation dieser Stoffe fast das ausschliessliche Monopol der Manchester Firma Chas. Macintosh, aber innerhalb der letzten 20 Jahre entstanden besonders in Manchester und anderen Theilen Englands zahlreiche ähnliche Fabriken, deren Production in qualitativer und quantitativer Beziehung in mehreren Fällen die Macintosh's weit übertrifft. Gegenwärtig ist Manchester noch immer das Centrum der Waterproof-Industrie und bringt jährlich etwa 1 Million wasserdichter Mäntel in den Handel. Die Einführung dieser Industrie in Amerika, Deutschland und Frankreich ist verhältnissmässig neueren Datums. Ihrer grösseren Ausdehnung in den continentalen Ländern steht besonders der Umstand im Wege, dass dieselben eine viel geringere Zahl von Regentagen und bei weitem nicht die erratischen Witterungsverhältnisse aufweisen, wie in England, wo in Folge dessen der Besitz eines Waterproofs mit zu den Lebensbedingungen gehört.

1. Die Rohmaterialien. Kautschuk bildet natürlich das wichtigste Rohmaterial für diese Industrie, und zwar wird so gut wie ausschliesslich Para-Kautschuk angewandt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Kautschuksorte sich für die Fabrikation der wasserdichten Stoffe am besten eignet, doch ist deren Preis verhältnissmässig sehr hoch, so dass zur Herstellung billiger Waterproofs der Fabrikant gezwungen ist, neben Kautschuk oft bedeutende Mengen der sogenannten Kautschuksurrogate zu verwenden. In Anbetracht dieses Umstandes ist es im höchsten Grade auffallend, dass von den billigeren Kautschuksorten, unter denen sich einige ganz ausgezeichnete Qualitäten befinden, in dieser Fabrikation kein grösserer Gebrauch gemacht wird. Es ist ganz ohne Frage, dass eine minderwerthige Sorte Kautschuk selbst dem besten Ölsurrogate weit überlegen ist, so dass in der Anwendung der billigeren Kautschuksorten ganz ohne Zweifel das beste Mittel gegeben ist, die nothwendige Anwendung der Ölsurrogate auf ein Minimum zu beschränken. Nicht nur würde dadurch die Qualität der Fabri-

kate ohne Erhöhung des Gestellungspreises bedeutend besser ausfallen, sondern es würde auch die besonders bei Anwendung hoher Procentsätze von Ölsurrogat häufig eintretende Selbstzersetzung („oxidation“) der wasserdichten Stoffe viel seltener vorkommen.

In vielen Fällen wird gegenwärtig das Ölsurrogat durch regenerirten Kautschuk (recovered rubber) ganz oder theilweise ersetzt. Die beste Sorte dieses regenerirten Kautschuks wird erhalten aus den beim Zuschneiden der wasserdichten Stoffe sich ergebenden Stoffabfällen. Dieselben werden mit 5 proc. Salzsäure in verbleiten Gefässen mittels directem Dampf mehrere Stunden gekocht und sodann in einer Art Walkmaschine anhaltend in reinem fliessenden Wasser gewaschen. Der auf den Stoffabschnitten befindliche Kautschuk bleibt in der Walkmaschine in der Form dünner Häute zurück. Dieselben werden getrocknet und darauf zwischen heissen Walzenpaaren zu einer homogenen Masse verarbeitet. Die auf diese Weise erhaltene Kautschukmasse ist natürlich mehr oder weniger vollständig vulcanisirt, je nachdem dieselbe aus Stoffabschnitten erhalten werden, die mittels der Schwefelchlorürmethode (cold cure) oder nach der Schwefelmethode (dry heat oder steam cure) vulcanisirt worden waren und ist daher für sich allein in den üblichen Lösungsmitteln nur quellbar, aber nicht direct löslich. Wird der regenerirte Kautschuk aber zusammen mit frischem Kautschuk verarbeitet, so löst sich dieses Gemisch in den höheren Theerkohlenwasserstoffen leicht zu der erforderlichen teigförmigen Masse. Der regenerirte Kautschuk ist nie so aschereich als die ursprünglich auf das Gewebe aufgetragene Masse, da bei der Behandlung der Abschnitte mit Salzsäure ein grosser Theil der in der Kautschuklage enthaltenen mineralischen Beimischungen (Calciumcarbonat, Baryumcarbonat, Bleioxyd, Zinkoxyd, Schwefelzink) in Lösung geht. Enthält der auf den Stoffabschnitten befindliche Kautschuk grössere Mengen von Ölsurrogat, so tritt häufig beim Kochen mit Salzsäure eine theilweise Zersetzung desselben ein, unter Abspaltung von Glycerin, das in Lösung geht, während in dem Kautschuk freie geschwefelte Fettsäuren zurückbleiben. Sind dieselben nur in geringer Menge vorhanden, so üben dieselben kaum oder wenigstens in nicht bemerkbarem Grade einen nachtheiligen Einfluss auf die Haltbarkeit der damit bez. unter Mitbenutzung frischen Kautschuks hergestellten wasserdichten Stoffe aus; in vielen Fällen ist aber die so gefürchtete Selbstzersetzung wasserdichter Stoffe direct auf einen hohen Pro-

centsatz dieser geschwefelten Fettsäuren in dem zur Herstellung dieser Stoffe verwendeten regenerirten Kautschuk zurückführbar. Es ist deshalb unumgänglich nothwendig, jeden einzelnen Posten dieses Materials auf den Gehalt an solchen Fettsäuren, wie überhaupt an Fetten in löslicher Form zu untersuchen. Dies geschieht am besten in der Weise, dass man von den in der Walkmaschine erhaltenen Kautschukhäuten ein gutes und nicht zu kleines Durchschnittsmuster zieht, dasselbe bei etwa 80° trocknet und sodann mit einer Scheere möglichst klein schneidet, die Schnitzel gut durchmischt und sodann etwa 10 g derselben in einen Soxhletextractor einfüllt, dessen Boden zur Vermeidung von Verstopfung des Hebers mit einem passenden Ballen Glaswolle beschickt wird. Die Wahl des Extractionsmittels erfordert einige Überlegung, da die besten Lösungsmittel für Fette (Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff) so kräftige Lösungsmittel für Kautschuk sind, dass deren Anwendung in diesem Falle ganz ausgeschlossen ist. Aceton löst die Öle und freien Fettsäuren mit Leichtigkeit, hat aber ein so enormes Schrumpfen des Kautschuks zur Folge, unter Verhärtung von dessen Oberfläche, dass die vollständige Extraction sehr lange Zeit in Anspruch nimmt. Sehr gute Resultate gibt dagegen ein Gemenge von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Benzol. Ein solches Gemenge siedet constant bei 56°, hat nicht die geringste Lösungsfähigkeit für Kautschuk, erhält denselben aber porös und löst Fette und Fettsäuren mit der grössten Leichtigkeit. Nach erfolgter Extraction wird das gesammte Lösungsmittel abdestillirt, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen; derselbe enthält immer mehr oder weniger freien Schwefel. Nach der Wägung wird die freie Fettsäure in bekannter Weise mit $\frac{1}{2}$ Normallauge titirt, 10 cc alkoholische Normallauge zugefügt und das vorhandene Öl verseift, sodann wird mit Salzsäure zurücktitirt. Eine directe Interpretirung der erhaltenen Resultate ist kaum möglich, da weder das Moleculargewicht der geschwefelten Fettsäuren bekannt ist und ebenso die vorhandenen Öle complicirte chlor- und schwefelhaltige Verbindungen kaum bekannter Art sind. Die erhaltenen Zahlen rechne ich deshalb in Ermangelung eines anderen Maassstabes einfach auf Colzaöl bez. Colzaölfettsäure um, da dieses Öl fast ausschliesslich für die Darstellung der Ölsurrogate angewandt wird. Obgleich dieses Verfahren auf den Namen einer Analyse im richtigen Sinne des Wortes keinen Anspruch erheben kann, geben die erhaltenen Resultate doch durchaus genügende Anhaltspunkte be-

züglich der Brauchbarkeit verschiedener Posten regenerirten Kautschuks im Fabrikbetrieb.

Die angewandten Ölsurrogate (Factice) sind zwei verschiedene Arten, die sich schon äusserlich durch ihre Farbe wesentlich von einander unterscheiden. Das eine dieser Surrogate wird dargestellt durch Behandlung von Colzaöl, seltener Mischungen von Colza- und Ricinusöl, mit ungefähr 20 Proc. Schwefelchlorür. Je nach den detaillirteren Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, resultirt ein Reactionsproduct in der Form derber, bernsteingelber bis bräunlichgelber Klumpen oder ausserordentlich voluminöser, schwammartiger Stücke von weissgelblicher Farbe. Beim Bearbeiten dieser Producte zwischen Riffelwalzen wird eine bräunlichgelbe bez. beinahe weisse flockige Masse erhalten. Die Masse ist sehr elastisch gegen Druck, besitzt aber so gut wie keine Zugfestigkeit. Bei der Behandlung dieser Producte im Extractionsapparat mit Äther liefern dieselben stets 8 bis 12 Proc. Extract in der Form eines Öles, stets vermisch mit einer geringen Menge freiem Schwefel. Bei Anwendung von mehr als 20 Proc. Schwefelchlorür lassen sich Producte erzielen, die an Äther nichts Lösliches mehr abgeben, solche Producte sind aber technisch ganz werthlos. Ein Lösungsmittel ist zur Zeit für diese Präparate überhaupt nicht bekannt, die zahlreichen Lösungsmittel für Kautschuk quellen dieselben nur mehr oder weniger auf. Werden diese Surrogate mit Kautschuk zwischen heissen Walzen geknetet, bis eine homogene Mischung erreicht ist, so löst sich dieses Gemenge in Xylol anscheinend zusammen mit dem Kautschuk. Beim starken Verdünnen einer solchen Lösung zeigt es sich aber, dass nur der Kautschuk wirklich in Lösung ist, nicht aber das Surrogat, das sich aus der genügend verdünnten Lösung ohne Schwierigkeit ausfiltriren lässt. Diese aus Ölen mittels Schwefelchlorür hergestellten Surrogate werden fast ausschliesslich in solchen Kautschukmischungen angewandt, die in der Folge, d. h. nachdem sie auf die Stoffe aufgetragen sind, mit Schwefelchlorür vulkanisirt werden sollen. Es ist selbstverständlich, dass die Anwesenheit erheblicher Mengen freien Öls in diesen Surrogaten der Haltbarkeit daraus hergestellter wasserdichter Stoffe höchst nachtheilig ist, ganz besonders, wenn solch freies Öl ein Glycerid der ungesättigten Fettsäuren ist. Ebenso sollte darauf gesehen werden, dass die Präparate höchstens Spuren von freier Salzsäure enthalten. Fabrikanten dieser Producte beseitigen häufig freie Säure, indem sie dieselben einer Ammoniakatmosphäre aus-

setzen. Die Surrogate enthalten unter diesen Umständen oft erhebliche Mengen von Chlorammonium, eine Verunreinigung, die grosses Unheil anrichten kann, wenn die mit derartigen Präparaten hergestellten Stücke höheren Temperaturen ausgesetzt werden, was behufs Geruchlosmachung der Stücke häufig geschieht.

Wesentlich verschieden von den mit Schwefelchlorür dargestellten Ölsurrogaten sind die, welche durch Behandlung gewisser ungesättigter Öle mit Schwefel erhalten werden. Für diese Art von Surrogat eignet sich Ricinusöl am besten. Dasselbe wird auf etwa 250° erhitzt, dann vorsichtig unter gutem Rühren 15 Proc. Schwefelblumen zugesetzt. Die Reaction ist sehr lebhaft und muss mit grosser Vorsicht eingeleitet werden. Es wird so ein Product erhalten, das von schwarzbrauner Farbe ist und sich gegen Druck sehr elastisch zeigt. Zugfestigkeit besitzt dasselbe indess eben so wenig, wie das „weisse“ Surrogat. Dieses „schwarze“ Surrogat ist erheblich löslicher in den Lösungsmitteln für Kautschuk als das weisse Surrogat, indess ist es bei Weitem nicht vollständig löslich. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln quillt es langsam zu einer schlüpfrigen Masse auf. Auch dieses Surrogat ist in alkoholischer Natronlauge leicht verseifbar, enthält aber nur sehr selten freies Öl oder Fettsäuren. Dieses Surrogat wird hauptsächlich für Kautschukmischungen angewandt, die von vorn herein mit einem gewissen Procentsatz freien Schwefels gemischt, und nach dem Auftragen auf den Stoff in höherer Temperatur (dry heat cure, steam cure) vulkanisirt werden.

Die im Vorstehenden angegebenen Kautschuk-Surrogate sind entfernt nicht die einzigen, die Anwendung finden, noch viel weniger die zur Anwendung vorgeschlagenen; besonders die Zahl der letzteren ist Legion, wie ein kurzer Blick vorzüglich in die englische und amerikanische Patentliste beweist. Eine Discussion auch nur der hauptsächlichsten Vorschläge würde werthlos sein, da nur wenige derselben wirklich einem rationellen Zweck dienen; zahlreiche derselben erweisen nur die krasse Unkenntniss ihrer Urheber. Unter gewissen Umständen sind ausser den oben beschriebenen Surrogaten nur noch die hochmolecularen Kohlenwasserstoffe des Petroleums und Harzöles einer gewissen beschränkten, aber doch unter Umständen nützlichen Anwendung fähig, da deren chemische Indifferenz und Widerstandsfähigkeit genügende Garantie gegen eine nachtheilige Einwirkung derselben auf den Kautschuk bietet. Die gummiartigen Massen, die sich aus fetten Ölen durch Behandlung

mit Sauerstoff oder erhitzter atmosphärischer Luft bei einer Temperatur von 150° und in Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers, am besten der Resinate von Kobalt oder Mangan, erhalten lassen, wurden vielfach auf ihre Verwendbarkeit als Kautschuksurrogate untersucht, ohne aber die erhofften günstigen Resultate zu liefern. Ich halte überhaupt dafür, dass alle aus fetten Ölen erzeugten Surrogate mit grösster Vorsicht und Umsicht anzuwenden sind. Über deren Constitution wissen wir sehr wenig, dieselben sind aber ausnahmslos verseifbar, das heisst Glyceride und in der Möglichkeit deren chemischer Zersetzbarkeit liegt auch immer ein gefährliches Element in ihrer Anwendung. Die Erzeugung wirklich guter, in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Kautschuk nahe kommender künstlicher Producte hat unzweifelhaft noch eine grosse industrielle Zukunft. Ich halte es aber für verfehlt, die Herstellung solcher Producte aus den ungesättigten fetten Ölen zu versuchen, aus Gründen, die ich bereits angegeben habe. Der Erfolg scheint mir in dem Studium der Condensationen oder anderweitigen Verkuppelung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu finden zu sein. Es ist ja schon seit lange bekannt, dass das bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhältliche Isopren, ein Pentin C_5H_8 , bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure ein in allen Eigenschaften mit Kautschuk übereinstimmendes Condensationsproduct liefert, wie überhaupt alle bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhaltenen Kohlenwasserstoffe durch die Formel $n C_5H_8$, d. h. als polymere Pentine charakterisirt sind. Thatsächlich besitzen schon die Amylene C_5H_{10} ein ganz auffallendes Polymerisationsbestreben. Ob ungesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Art sich am besten und billigsten aus den fetten Ölen, oder aus Petroleum, oder mit Hülfe der niedrigeren Alkohole auf synthetischem Wege darstellen lassen, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

[Schluss folgt.]

Einfacher Extractionsapparat für analytische Arbeiten.

Von

Wilhelm Büttner,

Assistent a. d. kgl. chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden.

In Folgendem sei ein selbst herstellbarer und mit nur einem Korkverschluss versehener Extractionsapparat beschrieben, welcher hier

bereits seit ungefähr 5 Jahren mit bestem Erfolge angewendet wird.

Die Gestalt und Einrichtung des Apparates ist aus nebenstehender Fig. 262 zu ersehen, und zwar besteht derselbe in seinen einzelnen Theilen ausser dem Rückflusskühler aus einem etwa 17 cm hohen äusseren Glasylinder, einem inneren Glasylinder und einem isolirten capillaren Heberöhrchen.

Zur Herstellung des äusseren Cylinders engt man ein grösseres, etwa 150 bis 160 mm langes und 30 bis 35 mm weites, nicht zu dünnwandiges Probirrohr ungefähr in der Mitte durch geringes Ausziehen in der Gasflamme ein wenig ein, so, dass der obere Theil etwas länger als der untere ausfällt.

Der innere oder Einsatzcylinder wird durch Absprengen des unteren Theiles eines etwas kleineren gewöhnlichen Probirrohres erhalten und dient zur Aufnahme des eingehängten Heberöhrchens sowie der in einer Patrone von Filtrirpapier befindlichen, zu extrahirenden Substanz. Derselbe muss sammt dem Heberöhrchen bequem und locker in den oberen Theil des äusseren Cylinders eingeführt werden können und darf selbstverständlich nicht ganz bis an den den Apparat verschliessenden Kork heranreichen. Er sitzt auf dem gebogenen Mittelstück des äusseren Heberschenkels und mit diesem an der Einengungsstelle des äusseren Cylinders auf und wird so am weiteren Hinabgleiten gehindert, zugleich aber entsteht hierdurch ein Zwischenraum, welcher den Dämpfen des Extractionsmittels genügenden Durchgang und Austritt aus dem unteren Theile des äusseren Cylinders nach dessen oberen Theile und in das Kühlrohr gestattet.

Das capillare Heberöhrchen endlich stellt man dar, indem man aus einem starkwandigen, ungefähr 8 bis 12 mm weiten Glasrohr durch starkes Erhitzen einer grösseren Fläche desselben und rasches Ausziehen ausserhalb der Flamme ein längeres capillares Röhrchen zieht. Von diesem trennt man ein genügend langes, möglichst gleichmässig weites Stück von nicht zu geringer Wandstärke ab und biegt daraus über einem kleinen Flämmchen das Heberchen so, dass es zunächst die aus Fig. 263 ersichtliche Gestalt erhält. Man nimmt die Biegungen am zweckmässigsten in der durch die Pfeilrichtung angedeuteten Reihenfolge vor, wobei zu beachten ist, dass sowohl der kurze Schenkel



Fig. 262.