

## Neue Richtlinien für die Herstellung von Flaschenscheiben und moderne Normen für den Bezug derselben.

Von Dr. RUDOLF DITMAR, Graz.

(Eingeg. 15. Febr. 1926.)

Die Versuchs- und Lehranstalt für Brauereien in Berlin gab vor Jahren „Normen für den Bezug von Flaschenscheiben und Bierschläuchen“<sup>1)</sup> heraus, welche noch heute für Gummifabriken gelten. Es soll untersucht werden, inwieweit diese alten (um nicht zu sagen längst veralteten) Normen mit der modernen Gummifabrikation in Einklang zu bringen und inwieweit in denselben Härten für den Gummifabrikanten enthalten sind.

Zunächst wird in den alten Normen die Forderung aufgestellt: „Die Flaschenscheibe darf an Bier keinen Geschmack abgeben, die Innenplatte des Schlauches darf nicht rissig werden“. Da nur die faktishaltigen Scheiben den Geschmack des Bieres beeinflussen, und nicht nur den Geschmack, sondern auch die Schaumhaltigkeit, so muß Faktis aus den Mischungen fortbleiben. Da es unmöglich ist, die feinen und groben Risse, welche bei schlechten und stark mineralisierten Mischungen auf den Flaschenscheiben und Innenplatten des Schlauches entstehen und Brut- und Niststätten für solche Organismen bilden, keimfrei zu machen, so werden gute Mischungen mit hohem Kautschukgehalt und wenig mineralischen Bestandteilen vorgeschrieben.

Hinsichtlich der chemischen Prüfung werden heute noch vorgeschrieben: Die Scheibe soll nach Zerkleinerung mittels Raspel bei 8 stündiger Extraktion mit Aceton und nachfolgender 8 stündiger Verseifung mit  $\frac{n}{2}$  normal alkoholischer Kalilauge nicht mehr als 15 % verlieren. Der Aschengehalt, direkt bestimmt, soll nicht mehr als 30 % sein, der Reinkautschukgehalt aus der Differenz dieser Bestimmungen errechnet, soll wenigstens 60 % betragen.

Halten wir alle diese genannten Vorschriften rigoros ein, so kommen wir zu Flaschenscheiben, welche bei den heutigen Gummipreisen einfach nicht bezahlt werden.

Diskutieren wir die einzelnen Normen der Versuchs- und Lehranstalt für Brauereien in Berlin vom Standpunkte des modernen Gummitechnikers unter Berücksichtigung der heutigen exorbitant hohen Rohgummipreise. Die äußerst wichtige Forderung, die Flaschenscheibe darf an das Bier keinen Geschmack abgeben und die Schaumhaltbarkeit nicht beeinflussen, muß unbedingt aufrecht erhalten bleiben. Faktis muß also aus den Mischungen für Flaschenscheiben und für Bierschläuche gestrichen werden. Das bedeutet einen schweren Schlag für den Gummitechniker, denn Faktis ist ein ausgezeichneter Plastikator. Da die Flaschenscheiben gespritzt werden, müssen sie einen gewissen Grad von Weichheit besitzen, damit die Mischung durch die Spritzmaschine geht. Das wäre aber schließlich noch das wenigste, denn man kann andere Plastikatoren verwenden. Es gibt aber wieder wenig Plastikatoren, welche nicht in Alkohol (Bier) löslich sind. Die meisten von ihnen geben auch wieder Geschmack an das Bier ab. Plastikatoren wie Stearinsäure, Anilinöl, Harzöl, Mineral-Rubber, Teere, Mineralöle und verseifbare Öle, Fichtenteer, Holzteer, Terpentin, Terpentinöl, Ester der mehrwertigen Alkohole<sup>2)</sup>, z. B. Acetine,  $\alpha$ -Dibutyryn, Benzoine, Schwefeladditionsprodukte der Terpene, Solvol, Hexalin, Heptalin usw.

<sup>1)</sup> Gummi-Ztg. Nr. 8 (28. Jahrg.). „Normen für den Bezug von Flaschenscheiben und Bierschläuchen“ von Bode.

<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 411 539, Kl. 22 i, Gr. 2 vom 3. Juni 1924. D. R. P.-Anmeld. 42 958, Gr. 2, Kl. 22 i (3. Sept. 1924).

scheiden teils wegen ihrer Alkohollöslichkeit, teils wegen ihres Geruches und der Geschmackabgabe an das Bier von vornherein aus den Mischungen für Flaschenringe und Bierschläuche aus. Einer der wenigen Plastikatoren, welche anwendbar sind, ist das „Lucidol“, welches aber mit großer Vorsicht und nur in der Hand eines erstklassigen Gummichemikers anzuwenden ist, da die Dosierung genauestens bemessen werden muß. Nicht einmal so harmlose Plastikatoren wie aufgeschmolzene, wasserfreie Pseudogutten sind für unseren Zweck anwendbar, weil sie zum Teil alkohollöslich sind.

Wie steht es nun mit der Verwendung von Beschleunigern in solchen Mischungen. Auch damit sieht es ziemlich trostlos aus. Betrachten wir die Bayerischen „Vulkacite“ beispielsweise: Vulkacit A (Aldehydammoniak) ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, Vulkacit P (Piperidylthiocarbaminsaures Piperidin) ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol in der Kälte schon leicht löslich, Vulkacit H (Hexamethylentetramin) ist in Wasser wie in Alkohol in der Kälte löslich, Vulkacit D (Diphenylguanidin) ist in Wasser zwar unlöslich, dagegen in Alkohol leicht löslich, Vulkacit 1000 (Guanidinpräparat) ist in Wasser in der Kälte kaum, dagegen in der Wärme gut löslich ebenso wie in kaltem Alkohol, Vulkacit TR (Basengemisch) ist in kaltem Wasser wie in Alkohol löslich. Aus den Löslichkeitsverhältnissen dieser wenigen angeführten Vulkanisationsbeschleuniger zeigt sich schon mit aller Deutlichkeit, daß Beschleuniger in Mischungen für Bierschläuche und Flaschenscheiben kaum anzuwenden sind.

Mit den organischen Färbemitteln, den bekannten „Vulkanfarben“ (Pigmenten), der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein steht es etwas besser für diese Mischungen. Viele davon sind in Alkohol und in Wasser (resp. wässrigem Alkohol) unlöslich und können dann für Flaschenscheiben und Bierschläuche zum Färben verwendet werden. Von den verschiedenen Vulkanfarben kommen allerdings für diesen Zweck bloß rote Vulkanpigmente in Betracht, da man bisher nur rote und weiße Flaschenscheiben und Bierschläuche herstellt. Eine Untersuchung der roten Vulkanpigmente der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik hinsichtlich Löslichkeit in 96 % igem Alkohol und wässrigem Alkohol (resp. in Wasser) ergab folgende Resultate:

Vulkanfarbe	in Alkohol	in Wasser
Vulkanrubin BK . . . . .	unlöslich	unlöslich
Vulkan-scharlach RN . . . . .	„	„
„ -rot 3 BN . . . . .	„	„
„ -scharlach B . . . . .	„	„
„ -rot 3 B . . . . .	löslich	löslich
„ „ DK . . . . .	unlöslich	etwas löslich
„ -rosa . . . . .	löslich	„
„ -rot B . . . . .	„	löslich
„ „ C . . . . .	unlöslich	unlöslich
„ „ F. G. . . . .	löslich	löslich
„ „ 6 B . . . . .	„	„
„ -bordeaux BL . . . . .	„	„
„ -rot BN-Pulver . . . . .	„	„

Man ersieht also aus dieser Tabelle, daß Vulkanrubin BK, Vulkanscharlach RN, Vulkanrot 3 BN, Vulkanscharlach B und Vulkanrot C der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik ohne weiteres für unsere Zwecke brauchbar sind. Schwer in Alkohol und Wasser lösliche Farbstoffe sind eventuell auch noch zu verwenden, weil sie vom Kautschuk stark adsorbiert gehalten werden. Die Farbe leidet dann wohl an der Oberfläche und gibt der Flaschenscheibe einen Schönheitsfehler, aber kein schlechtes und gefärbtes Bier.

Durch die allgemeine Anwendung organischer Farbpigmente in der neuzeitlichen Gummimischerei müssen wir die von Bode aufgestellten Normen hinsichtlich der Farben sogar erweitern, indem man eine Alkohol- und Wasserextraktion einschalten muß, um zu bestimmen, daß keine Farben vorhanden sind, welche „bierlöslich“ sind.

Wenn Flaschenscheiben nicht schwimmen müßten, wäre es leicht, bei den heutigen Gummipreisen sehr gute stark mineralisierte Produkte herzustellen, welche ohne Einfluß auf das Bier wären, und nur darauf kommt es schließlich an. Man stellt in der modernen Gummimischerei brillante Vulkanisate hinsichtlich Zugfestigkeit und Dauerelastizität her mit einem Gummigehalt von bloß 30%. Aber die Flaschenscheiben sollen „schwimmen“. Ist diese Forderung berechtigt? Gewiß ist sie das. Wenn die Flaschenscheiben nicht schwimmen, dann bleiben sie beim Auskochen und bei der Reinigung am Boden des Reinigungstrog liegen und fließen bei nicht sorgfältiger Arbeit durch das Abflußrohr des Troges ab. Das ist der Hauptgrund, warum die Flaschenscheiben schwimmend verlangt werden, und aus diesem nämlichen Grunde darf man sie nicht stark mineralisieren.

Wieviele Pigmente und Zusätze bleiben dem armen Gummitechniker aber noch übrig, welche das ohnehin an der Schwimgrenze liegende spezifische Gewicht des Rohgummis nicht unter die Schwimgrenze beschweren? Technisch Unmögliches kann man vom Gummifabrikanten nicht verlangen. Die leichtesten Füllmittel, welche wir für Flaschenscheiben anwenden können, sind Kreide (spez. Gew. 2,7), kolloide Kieselsäure (spez. Gew. 1,65) und die verschiedenen Rußsorten, wie Gasruß, Flammruß und gewöhnlicher Ruß. Die spezifischen Gewichte der letztgenannten liegen bei etwa 1,75.

Mit den Zusätzen kolloide Kieselsäure und Ruß ist dem Fabrikanten bei den heutigen Gummipreisen die einzige Möglichkeit gegeben, Flaschenscheiben zu erzeugen, die noch verkäuflich sind. Diese Flaschenscheiben sind dann natürlich schwarz, und daran muß man den Abnehmer erst gewöhnen, da der Händler gewohnt ist, rote Bierflaschenscheiben zu verkaufen. Allerdings sieht man auf den schwarzen Flaschenscheiben Verunreinigungen nicht so gut wie auf roten und weißen, und hierin liegt wohl die einzige schwache Seite schwarzer Flaschenscheiben. Dieser Nachteil wird aber durch die große Elastizität und Strammheit solcher mit kolloider Kieselsäure und Ruß hergestellter Flaschenscheiben reichlich aufgehoben. Kein Artikel der Gummiindustrie liegt günstiger in Deutschland, die moderne amerikanische Volumenmischerei einzuführen, als die schwimmenden Flaschenscheiben<sup>3)</sup>. Während man sonst in Deutschland andere Gummiartikel noch nach dem Gewichte verkauft im Gegensatz zu Amerika, wo ganz allgemein spezifisch leichte Gummiware bevorzugt wird, so muß die Flaschenscheibe spezifisch leicht erzeugt werden.

Diese Auseinandersetzungen führen mich zu folgendem Vorschlage, der sowohl im Interesse der Gummiindustrie wie im Interesse der Brauereiindustrie und der Abnehmer liegt: „Erzeugen wir in Zukunft regeneratfreie, faktisfreie, hygienisch wie brauereitechnisch einwandfreie, billig herzustellende, rußhaltige und kolloidale Kieselsäure haltige, schwimmende, schwarze, stramme, hochelastische Flaschenscheiben.“

<sup>3)</sup> C. Olin North (Goodyear Tire & Rubber Co.). „Effect on Compounding Ingredients.“ American Chemical Society, St. Louis, 12.—16. April 1920.

Die neuen Normen für die Prüfung von Flaschenscheiben lauten dann:

1. Die Scheibe soll nach Zerkleinerung mittels Raspel bei 8 stündiger Extraktion mit Aceton (Kautschukharz, freier Schwefel, Paraffin, Wachse usw.) und nachfolgender 8 stündiger Verseifung mit  $\frac{n}{2}$  alkoholischer Kalilauge (Faktis) nicht mehr als 15 % verlieren.
2. Die Scheibe muß schwimmen; der Aschengehalt ist unbegrenzt, darf aber die Scheibe nicht zum Untersinken unter Wasser bringen.
3. Die Scheibe darf keine in Wasser und Alkohol turgeszierende Füllmittel wie Holz oder Faserstoffe enthalten.
4. Die Scheibe darf keine in Wasser und Alkohol löslichen organischen Farbstoffe oder in Wasser und Alkohol lösliche Vulkanisationsbeschleuniger enthalten.
5. Der Reinkautschukgehalt ist dem Fabrikanten vollkommen überlassen; da die Scheibe schwimmen muß und faktisfrei sein muß, kann der Kautschukgehalt nicht unter eine gewisse Grenze fallen.
6. Die Scheibe darf nicht „kurz“ beim Dehnen reißen, sie muß „stramm“ und „hochelastisch“ sein, d. h. sie muß richtig vulkanisiert sein.
7. Die Scheibe muß frei von alkohol- und wasserlöslichen Plastikatoren sein, ebenso von übelriechenden Plastikatoren.

Eine moderne Flaschenscheibe, welche bei den heutigen Rohgummipreisen den Brauereifachmann, den Gummifabrikanten und den Konsumenten befriedigt, setzt sich zusammen aus den Komponenten: Nicht geräucherte Hevea Crepes, amerikanischer Gasruß (Mikronex), kolloide Kieselsäure, Schwefel und ein bierunlöslicher Plastikator (geruchlos).

[A. 34.]

## Das neue Register des Chemischen Zentralblattes<sup>1)</sup>.

Von ALFRED STOCK, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 18. März 1926.)

Dies ist weit mehr als ein Register; es ist eine wissenschaftliche Leistung, mit der die Bearbeiter, die verdienstlichen Redakteure des Chemischen Zentralblattes, der chemischen Welt ein wertvolles Geschenk machen.

Schon vor einigen Jahren hatte der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft beschlossen, dem Jahresregister des Chemischen Zentralblattes ein organisches Formelregister anzugliedern. Weil der Zentralblatt-Jahrgang 1924 noch zur Registerspanne des Generalregisters VI (1922—1924) zählte, konnte die Neuordnung erst jetzt durchgeführt werden. Die Herren Dr. Pflücke und Dr. Behrle haben diese Gelegenheit benutzt, dem Sachregister eine tiefgreifende Verbesserung zuteil werden zu lassen. Sie haben das dem Zentralblatt bisher beigegebene systematische Register in das alphabetische Sachregister hineingearbeitet. Indem sie sachlich verwandte Einzelheiten unter Hauptstichworten zusammenfaßten und so gebildete größere Abschnitte nötigenfalls weiter unterteilten, haben sie eine vortreffliche Übersichtlichkeit erzielt. Hauptstichworte sind beispielsweise: Atomstruktur, Bakterien, Blutzucker, Boden, Brennstoffe, Enzyme, Kolloide, Öle, Petroleum, Pflanzen, Spektrum, Strahlen, Vitamine.

Die geschickte Art, wie der Stoff vereinigt und gegliedert ist, hebt das Werk zur Höhe eines Handbuches

<sup>1)</sup> Sach- und Formelregister des Chemischen Zentralblattes 1925 I u. II. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, bearbeitet von Dr. M. Pflücke und Dr. E. Behrle. Verlag Chemie, Leipzig und Berlin, 1926. 626 Seiten.