

Kjeldahl und zum Säureabmessen bei der Prüfung von Butter und Margarine auf Sesamöl und Farbstoffe eignen.

Der Apparat ist in allen gewünschten Grössen des Reservoirs und des Messgefässes, letzteres auch mit Graduierung, mit und ohne Stativ, von obiger Firma zu beziehen.

## Viscose und Viscoid.

Von

Siegmond Ferenczi.

Nachstehende Mittheilungen über die Fabrikation von Viscose stammen von dem Verfasser befreundeter, wohlgeleiteter Seite.

I. Rohstoffe. Als Rohstoff für Viscoseherstellung kann reiner Zellstoff jeder Art benutzt werden, doch haben sich nachfolgende Rohstoffe als besonders geeignet erwiesen und werden im Grossbetriebe verwandt: Gereinigte Baumwollabfälle; Lumpenhalbstoff, wie ihn die Papierfabriken aus baumwollenen und leinenen Lumpen herstellen; Holzzellstoff, hauptsächlich der nach dem Natronverfahren hergestellte; holzschlifffreie Papierabfälle.

Die zwei letztgenannten Rohstoffe werden hauptsächlich zu Viscose für Leimen von Papier verwendet, wobei es nicht auf die Bildung vollkommener, von Fäserchen freier Viscoselösung ankommt.

Diese Stoffe müssen mit Natronlauge möglichst innig gemischt werden, was nur dann erreicht werden kann, wenn die einzelnen Fasern nicht länger als 1 bis 2 mm sind, und das Halbzeug nicht mehr als 50 Proc. Feuchtigkeit enthält. Die Zerkleinerung der Fasern erfolgt auf trockenem oder nassem Wege. Die trockene Zerkleinerung wird bis jetzt wenig benutzt und geschieht mittels eigenartiger Desintegratoren.

Das nasse Verfahren erfolgt im Holländer. Am geeignetsten erweist sich die Einhaltung derselben Bedingungen, wie sie für die Herstellung von Löschpapieren benutzt werden. Die Grundmesser sind so gestellt, dass der Stoff so viel als möglich zerschnitten, also kurzfasrig und rösch wird.

Die Entfernung der Feuchtigkeit bis auf den zulässigen Wassergehalt von 50 Proc. erfolgt durch Pressen oder Centrifugiren.

2. Herstellung von Alkalizellstoff. Der zerkleinerte Zellstoff wird mittels starker Natronlauge in Alkalizellstoff umgewandelt. Dabei sind solche Verhältnisse einzuhalten, dass auf 2 Th. trockenen Zellstoffs 1 Th. festes Ätznatron und 4 bis 6 Th. Wasser

kommen. Die Mischung enthält demnach in 100 Th:

Zellstoff (lufttrocken)	25 bis 33 Th.
Ätznatron	12,5 bis 16
Wasser	62, bis 55

Bei Herstellung des Gemisches ist es zweckmässig, mit feuchtem Zellstoff zu arbeiten. Ätznatron muss stets in Form einer Lösung zugefügt werden. Wenn der Trockengehalt des Zellstoffs und der Ätznatrongehalt der Lauge bekannt sind, so kann man die Menge Wasser, die noch hinzugesetzt werden muss, leicht berechnen.

In der Praxis ergeben sich die nachfolgenden beiden Verfahren.

A. Mischung des Zellstoffs mit der richtigen Menge Ätznatron, gelöst in der berechneten Menge von Wasser und

B. Vermengung des Zellstoffs mit einem Überschuss 15 bis 18proc. Natronlauge und Pressen des erhaltenen Gemisches, bis sich die rückständige Masse aus 1 Th. Trockenzellstoff und 3 Th. Lauge zusammensetzt.

Das Verfahren A wird zweckmässig auf Kollergängen durchgeführt, wie sie in Papierfabriken vielfach zum Auflösen von Halbstoff oder Papierabfällen benutzt werden. Der Zellstoff wird zunächst für sich allein einige Minuten auf der Maschine bearbeitet und dadurch aufgelockert, dann lässt man die Lauge so langsam hinzufliessen, dass Schleifen oder Rutschen der Läufersteine vermieden wird. Bei Verwendung des Kollerganges wird die beste Durchmischung erreicht, wenn die Masse nicht zu flüssig ist. Bei Zugabe des Alkalis spielt sich der als Mercerisirung bekannte Vorgang ab, was sich durch starke Quellung des Zellstoffes und gelinde Temperaturerhöhung kenntlich macht; das Erzeugniss nimmt das Aussehen von Brodkrümen an, sein erheblicher Wassergehalt macht sich nicht durch Feuchtigkeit bemerkbar. Es empfiehlt sich, den Brei durch ein Sieb von 6 mm Maschenweite zu drücken, um Klumpen- und Knollenbildung zu vermeiden.

Verfahren B. Zellstoff wird mit etwa 10 Th. 15 bis 18proc. Natronlauge vermengt. Nach einigen Minuten lässt man den Überschuss der Lauge abtropfen und entfernt den Rest durch Centrifugiren. Bei diesem Verfahren findet ein gewisses Zusammenbacken statt, der Alkalizellstoff muss daher in einem Kollergang oder einer anderen Zerkleinerungsmaschine zertheilt werden. Wenn der Rohstoff von Hause aus fein genug ist, so genügt mitunter auch das Durchdrücken durch ein Sieb.

Die Aufbewahrung von Alkalizellstoff bis zur weiteren Verarbeitung erfordert gewisse Vorsichtsmaassregeln. Da das Alkali

die Kohlensäure der Luft gierig anzieht, so muss schon bei der Herstellung der Luftzutritt möglichst beschränkt werden, und bei der Aufbewahrung ist derselbe vollkommen auszuschliessen. Die Herstellung soll deshalb so rasch wie möglich in reiner Luft, die Aufbewahrung in dicht verschlossenen Fässern erfolgen.

Es empfiehlt sich, den Gehalt des Alkalizellstoffs an Natriumcarbonat im Verhältniss zum Gesamtgehalt an Natron festzustellen, indem man eine Probe zunächst unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator titriert, nach dem Verschwinden der Farbe desselben Methylorange zusetzt und durch Weitertitrieren den Punkt sucht, bei dem die Masse roth wird. Der Gesamtgehalt an Natron ergibt sich aus dem Gesamtverbrauch an Normalsäure, der Gehalt an Carbonat berechnet sich aus dem Unterschied der Anzeigen beider Indicatoren, multiplicirt mit 2. Der so gefundene Gehalt an Carbonat soll  $\frac{1}{20}$  des Gesamtgehaltes an Natron nicht übersteigen.

Das Alkali wirkt auf den Zellstoff allmählich ein, indem es denselben in Stoffe von geringerem Moleculargewicht spaltet. Dies geht um so rascher vor sich, je höher die Temperatur ist, und dabei erhitzt sich die Masse von selbst. Es ergeben sich daraus die nachfolgenden Vorsichtsmaassregeln:

a) Alkalizellstoff soll nicht warm in die Aufbewahrungsfässer gefüllt werden. Durchsieben nach der Behandlung im Kollergang setzt die Temperatur der im Kollergang erwärmten Masse auf die der Luft herab.

b) Alkalizellstoff soll nicht in allzu grossen Mengen zusammengepackt werden, ohne dass Vorkehrungen zur Einhaltung niedriger Temperaturen getroffen sind. Wenn er vor dem Packen nicht wärmer als  $15^{\circ}$  war, und die Temperatur des Aufbewahrungsraumes 15 bis  $20^{\circ}$  nicht übersteigt, so ist die freiwillige Erwärmung unbedeutend und nicht bedenklich.

c) Die Aufbewahrungsräume sollten möglichst gleichmässig kühl sein. Dauernde Aufbewahrung ist nicht empfehlenswerth. Bei Temperaturen unter  $15^{\circ}$  geht die Veränderung des Alkalizellstoffs so langsam vor sich, dass 10tägige Aufbewahrung von der Bereitung an keine erhebliche Veränderung der Eigenschaften herbeiführt. Dagegen wird bei 20 bis  $30^{\circ}$  Alkalizellstoff schon nach drei Tagen unbrauchbar. Um gleichmässigen Betrieb zu sichern, empfiehlt es sich, Alkalizellstoff in höchstens 100 k fassenden Gefässen aufzubewahren und dafür zu sorgen, dass er in 2 bis 3 Tagen nach seiner Herstellung verbraucht wird.

Bei der Zersetzung des Zellstoffs entsteht nicht, wie unter ähnlichen Bedingungen bei den niederen Kohlehydraten, Milch- oder Essigsäure, immerhin wird das Molecül in solcher Weise gespalten, dass die wichtigsten Eigenschaften des Zellstoffs vernichtet werden. Die aus derart verändertem Alkalizellstoff erhaltene Viscose ist dünnflüssig und wässrig und der aus solcher Viscose wiedergewonnene Zellstoff brüchig, minderwerthig und für die meisten gewerblichen Anwendungen ungeeignet.

3. Umwandlung von Alkalizellstoff in Viscose. Alkalizellstoff und Schwefelkohlenstoff wirken auf einander schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, es ist lediglich nothwendig, sie in innige Berührung zu bringen. Dabei entsteht Zellostoffsulfocarbonat, das in Wasser löslich ist. Mit Rücksicht auf die ausserordentliche Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffs müssen die Gefässe luftdicht schliessen. Die Einwirkung vollzieht sich in 1 bis 3 Stunden, bei 20 bis  $30^{\circ}$  genügt 1 Stunde, bei 5 bis  $15^{\circ}$  sind 3 erforderlich. Die erforderliche Menge Schwefelkohlenstoff beträgt etwa 10 Proc. des Alkalizellstoffgewichts. Die Einwirkung erfolgt in langsam sich drehenden Gefässen, die Butterfässern ähnlich gebaut sind.

Das so erzielte Zellostoffsulfocarbonat ist nicht zusammengebacken und unterscheidet sich von dem angewandten Alkalizellstoff lediglich dadurch, dass er blassgelbe Farbe angenommen hat. Wenn man ihn zu lange stehen lässt, verwandelt er sich in eine zähe Masse. Er ist in Wasser vollständig löslich. Ehe man zur Lösung schreitet, empfiehlt es sich, den überschüssigen Schwefelkohlenstoff durch Stehen an der Luft verdunsten zu lassen. Sobald dies geschehen ist, fügt man Wasser hinzu, wobei die Masse stark aufquillt. Der Wasserezusatz wird allmählich fortgesetzt, bis er etwa das  $1\frac{1}{2}$ -fache des Gewichts des angewandten Alkalizellstoffs beträgt. Man unterstützt die Lösung durch Rühren. Am zweckmässigsten ist eine Lösung, die 10 Proc. Zellstoff enthält. Einer solchen Lösung von Zellostoffsulfocarbonat in Wasser gaben die Erfinder den Namen „Viscose“.

Verschiedene Rührvorrichtungen sind zur Lösung des Sulfocarbonats im Wasser geeignet. Man kann auch einen Holländer mit Erfolg benutzen, in diesem Falle muss aber noch ein Schaufelrad angebracht werden, welches verhindert, dass sich Klumpen bilden und im Kropf des Troges ansetzen. Die Klumpen werden von dem Schaufelrad abgestossen und unter die Walze geführt.

4. Eigenschaften der Viscose. Zur

Aufbewahrung und Versendung von Viscose verwendet man am besten Gefässe aus Holz oder Zink. Eisen und Kupfer werden zwar nur oberflächlich angegriffen, aber man läuft Gefahr, dass sich etwas von dem entstehenden dunklen Überzug ablöst und der Viscose beimengt.

Da sich Viscose durch Zutritt von Luft rasch zersetzt, wobei Zellstoff zurückgebildet wird, so empfiehlt es sich, in offenen Gefässen eine Schicht Wasser auf die Oberfläche der Viscose zu giessen, selbst wenn es sich um Aufbewahrung für wenige Stunden handelt. Gefässwandungen, an denen Viscose haften geblieben ist, bedecken sich bei Luftzutritt mit einem Häutchen von Zellstoff, das unlöslich ist und sich der Viscoselösung beimengen kann.

Viscose darf nur in kühlen Räumen aufbewahrt werden. Bei Temperaturen unter  $10^{\circ}$  hält sie sich 14 Tage und noch länger, zwischen  $10$  und  $20^{\circ}$  bleibt sie etwa 6 bis 10 Tage in Lösung, bei höheren Temperaturen findet rasche Zersetzung statt.

Zersetzte Viscose verwandelt sich in eine elastische Masse von Hydrozellstoff, durchläuft aber vorher Stadien gallertigen oder halbfesten Zustandes, in welchem Wasserzusatz wieder Verflüssigung herbeiführt. Für die verschiedenen Verwendungen der Viscose ist es nothwendig, denjenigen Wässerungsgrad festzustellen, der am günstigsten ist, und an gewissen Alters- und Zersetzungs-grenzen festzuhalten, innerhalb deren die Viscose noch zur Verwendung geeignet ist.

5. Verarbeitung der Viscose. Alle Verwendungen von Viscose beruhen auf der Wiedergewinnung des Zellstoffs aus derselben.

Freiwillige Zersetzung findet in grösseren Mengen der Lösung nur langsam statt. Sie wird sehr beschleunigt, wenn die Lösung über grössere Flächen vertheilt wird. Zum Theil beruht die Zersetzung auf einfacher Spaltung, wobei Schwefelkohlenstoff entweicht, zum Theil finden tiefergreifende Umsetzungen statt, bei denen durch Einwirkung von Alkali auf Schwefelkohlenstoff Natriumcarbonat, Trithiocarbonat und Sulfide gebildet werden.

Diese Zersetzungen sind von der Temperatur abhängig. Bei Temperaturen über  $90^{\circ}$  ist die Zersetzung der Viscose rasch und tritt, wenn letztere einige Tage alt ist, augenblicklich ein. Bei  $0^{\circ}$  ist die Zersetzung sehr langsam. Durch Einhaltung geeigneter Temperaturen kann man die Zersetzung nach Bedarf regeln.

Es ist von Wichtigkeit, den Zustand zu berücksichtigen, in welchem der unter verschiedenen Verhältnissen aus Viscose wieder-

gewonnene Zellstoff auftritt. Die Hauptunterschiede bestehen in der verschiedenen Verdichtung oder, mit anderen Worten, in dem verschiedenen Wässerungszustande des Zellstoffs. Streicht man z. B. Viscose in dünner Schicht auf eine Glasplatte und lässt bei etwa  $40$  bis  $50^{\circ}$  trocknen, so löst sich im ersten Augenblick nach der Herstellung das entstandene Häutchen von Sulfocarbonat in Wasser wieder auf. Lässt man dasselbe aber einige Zeit an der Luft liegen, so schreitet die Zersetzung, unterstützt durch die oxydirende Wirkung der Luft, langsam vorwärts, und wenn man nun wieder befeuchtet, so tritt keine Lösung ein, aber der Zellstoff nimmt Wasser auf und quillt zu einer gallertigen Masse. Wenn man die Schicht 30 bis 60 Minuten lang einer Temperatur von  $100^{\circ}$  aussetzt, so wird das Häutchen dauernd unlöslich. Taucht man das Häutchen wieder in Wasser, so werden nur die alkalischen Nebenproducte herausgelöst, während der Zellstoff als durchsichtiges, lederartiges Häutchen ohne Gewichtszunahme zurückbleibt.

Will man Zellstoff in grösseren Blöcken, also sogenanntes Viscoid erhalten, so lässt man Viscose sich freiwillig zersetzen. Dies kann durch Erwärmung beschleunigt werden, doch muss man sich stets davor hüten, rasche Entwicklung von Schwefelkohlenstoff herbeizuführen, da dessen Dämpfe in der dicken Viscose in Form von Blasen eingeschlossen bleiben und die Entstehung porösen Viscoids bewirken können, welches zur weiteren Verwendung ungeeignet ist.

6. Leimen von Papier mit Viscose. In einigen Fällen ist es nothwendig, die Zersetzung der Viscose durch Reagentien einzuleiten oder zu beschleunigen; als solche finden fabrikmässige Anwendung: schweflige Säure und Metallsalze. Letztere wirken auf Viscose durch Wechselzersetzung. Da die Zellstoffsulfocarbonate der schweren Metalle unlöslich sind, so scheiden sie sich als Niederschläge aus. Nur eine dieser Verbindungen hat sich bis jetzt als technisch wichtig erwiesen, nämlich die Zinkverbindung. Zinksulfat wird zusammen mit Viscose zur Leimung von Papier in der Masse verwendet. Dabei wird Viscose zersetzt und Zellstoff unlöslich auf der Papierfaser abgeschieden. Durch solche Verwendung von Zinksalzen wird die Abscheidung von Schwefelkohlenstoff und damit die Entfernung von Schwefel aus der Papiermasse begünstigt.

Magnesiumsulfat kann in gleicher Weise verwendet werden. Magnesium-Zellstoffsulfocarbonat ist in Wasser löslich, man kann

daher Bittersalz der Viscose beimengen, ohne dass Fällung von Zellstoff eintritt. Das entstandene Magnesiumsalz ist sehr unbeständig, daher findet die Zersetzung magnesiumhaltiger Viscoselösungen sehr rasch statt. Auch in dieser Lösung wird Schwefelkohlenstoff abgeschieden, aber in geringerer Menge als bei Verwendung von Zink. Die anderen Schwefelverbindungen werden durch die Luft oxydirt, die bei der Bearbeitung der Masse im Holländer derselben einverleibt wird. Sie gehen dadurch in löslichen Zustand über und fliessen durch das Sieb der Papiermaschine ab.

Ammoniaksalze bewirken Ersatz des Natriums der Viscose durch Ammonium und beschleunigen ebenfalls die Zersetzung, können daher ebenfalls bei der Leimung des Papiers mit Viscose Verwendung finden. Dabei entweichen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, wodurch der Alkaligehalt des Papierstoffs vermindert wird. Hieraus ergibt sich Ersparniss an Alaun, den man zusetzen muss, um die Masse in den für die Verarbeitung zu Papier günstigen, schwach sauren Zustand zu bringen.

100 Th. 10 proc. Viscose, die 5 Th. Natriumhydroxyd enthalten, erfordern 18 Th. krystallisirtes Zinksulfat ( $\text{Zn SO}_4, 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ ) oder 15 Th. krystallisirtes Magnesiumsulfat ( $\text{Mg SO}_4, 7 \text{ H}_2 \text{ O}$ ) oder 9 Th. Ammoniumsulfat  $[(\text{NH}_4)_2 \text{ SO}_4]$ .

7. Viscose - Erzeugnisse. Mit Viscose geleimte, dicke Packpapiere haben klingenderen und festeren Griff als ohne Viscose hergestellte. Dasselbe lässt sich von dünnen, einseitig glatten, hell gemasfarbigen Packpapieren „Buff shade“ sagen, sowie von ganz dünnem, braunem Zellstoffseidenpapier, das durch Viscose anscheinend etwas dunklere Farbe erhielt. Schreibpapiere, mit Viscose geleimt, büssen von ihrer Weisse wenig ein, ihre Festigkeit und Dehnbarkeit erhöht sich aber wesentlich.

In der Charlottenburger Versuchsanstalt vorgenommene Prüfungen von gleichartigen Papieren mit und ohne Viscose beweisen, dass durch Viscosezusatz Reisslänge und Dehnung um 30 bis 50 Proc. zunehmen. Nachstehend sind einige Prüfungsergebnisse verschiedener Papiere im Mittel mitgetheilt:

	Reisslänge	Dehnung
Braunpack aus gedämpftem Holz	3575 m	1,8 Proc.
Dasselbe mit 4 Proc. Viscose geleimt	4750	3,0
Braunpack aus gedämpftem Holz	3200	0,9
Dasselbe mit 4 Proc. Viscose geleimt	4650	2,4
Braunpack aus gedämpftem Holz	2225	1,4
Dasselbe mit 4 Proc. Viscose geleimt	2925	1,97

Wenn man farbige Baumwollgewebe mit Viscose bedruckt, so überzieht die Viscose die Gewebefasern mit einer weissen

Schicht unlöslichen Zellstoffs, oder mit einer farbigen Schicht, wenn man Viscose als Verdickungsmittel der Druckfarbe beimischt. Man kann auf diese Weise sehr schöne Muster erzielen, die in der Wäsche nicht ausgehen. Die Verwendung von Viscose zu Druck und Appretur von Geweben hat sich in England und Deutschland erfolgreich Bahn gebrochen.

Bestreicht man Gewebe auf einer oder beiden Seiten mit Viscose, so werden die Flächen wasserdicht. Solche Erzeugnisse lassen sich, da sie sich auch gut prägen lassen, als Lederersatz oder zu anderen gewerblichen Zwecken oder in der Krankenpflege verwenden.

Wird Papier mit Viscose bestrichen, der man Farbstoffe zusetzen kann, und prägt man derartiges Papier, so erhält man wasserdichten, abwaschbaren Lederersatz für Buchbinderei oder Tapetenfabrikation.

Giesst man in vorhin beschriebener Art Viscose in dünnen Schichten auf Glasplatten, so erhält man glatte durchsichtige Häutchen, „films“ oder Platten, denen man die verschiedensten Färbungen ertheilen kann. Diese können Gelatine-, Collodium- oder Celluloidplatten ersetzen und haben vor ersteren grössere Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und Wärme, vor beiden letzteren Arten das voraus, dass sie nicht explosiv sind und nicht lebhafter brennen als Papier von gleicher Dicke.

Mit Viscose geleimte Pressspäne, Stanz- und Buchbinderpappen zeigen grosse Festigkeit.

Ein schönes Erzeugniss ist gesponnene Viscose, die vermuthlich auf ähnliche Art hergestellt wird wie Zellstoffseide, d. h. mittels Pressung der Zellstofflösung durch äusserst enge Düsen. Die so erhaltenen Fäden haben Seidenglanz und grosse Festigkeit. Dieser Viscose-Seide darf man gewerblichen Erfolg vorhersagen.

Aus Viscoid hergestellte Billardbälle, Serviettenringe, Schraubenmutter u. dgl. zeigen, dass dieser harte, chemisch widerstandsfähige Stoff zu allerlei Zwecken geeignet ist, die grosse Festigkeit und leichte Bearbeitungsfähigkeit erfordern<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Über die zur Herstellung und Verwendung von Viscose erforderlichen Einrichtungen, sowie deren Kosten gibt die Continentale Viscose Co., Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Breslau, Auskunft, der die Verwerthung der Patente Cross und Bevan für das europäische Festland vom Viscose Syndicate Ltd., London, übertragen wurde.