

urtheilung 1. der Farbe, 2. den Verunreinigungen (Sand, Holzstückchen) nach.

Zu Punkt 1 möchte ich noch Folgendes bemerken. Die verschiedenen Industriezweige, wie Harzöldestillation, Siccativ-, Lack-, Papierfabrikation u. s. w. werden auch verschiedene Anforderungen an die Farbe des Colophons stellen, und kommt bei der Beurtheilung desselben wohl vor allen Dingen der Preis in Betracht. Bei gleichem Preis wird man natürlich stets dem hellsten Product den Vorzug geben. Die Dieterich'sche Anforderung, „das Colophonum sei möglichst hell“, hat also in dieser Allgemeinheit wohl keine Giltigkeit.

Ich glaube, dass obige zwei Gesichtspunkte zur Charakterisirung des Colophons genügen und dass man im Allgemeinen von der chemischen Untersuchung absehen kann, wenn man bedenkt, dass irgend welcher Verschnitt des Colophonums fast ausgeschlossen ist. Wenn man aber trotzdem die chemische Untersuchung ausführen will, so möchte ich vorschlagen, doch die aus der Öl- und Fettanalyse auf die Harze übertragenen Zahlen hier genau so auszuführen wie dort und nicht wie Dieterich die Säurezahl durch Einwirkung überschüssiger alkoholischer KOH zu bestimmen.

Es kämen in erster Linie die Säure- und Verseifungszahl, dann die Jodzahl in Betracht.

Die Bestimmung des in Petroläther unlöslichen halte ich für weniger wichtig, da man doch noch nicht genügend über die Natur des in Petroläther unlöslichen Anteils aufgeklärt ist und man nicht weiß, in welcher Weise sich Petroläther-Lösliches und Petroläther-Unlösliches bei Verwendung des Colophons in den einzelnen Zweigen der Technik unterscheiden. Die Refraction gibt weniger Anhaltspunkte zur Charakterisirung eines bestimmten Colophonums als zum Nachweis desselben in Gemischen mit Ölen.

Leipzig-Reudnitz, im December 1898.

Zellstoff-Seide.

Von

H. Wyss-Naef.

Wer auf der Pariser Weltausstellung 1889 die grosse Maschinenhalle besuchte, fand am westlichen Ende derselben die Ausstellung der neuartigen künstlichen Seidenraupen. Dieselben erzeugten in der Masse gefärbte gelbe, rothe und blaue Seide. Wie von Chardonnet dem Verf. erzählte, gab ihm ein Besuch in der J. B. Weibel & Cp. gehö-

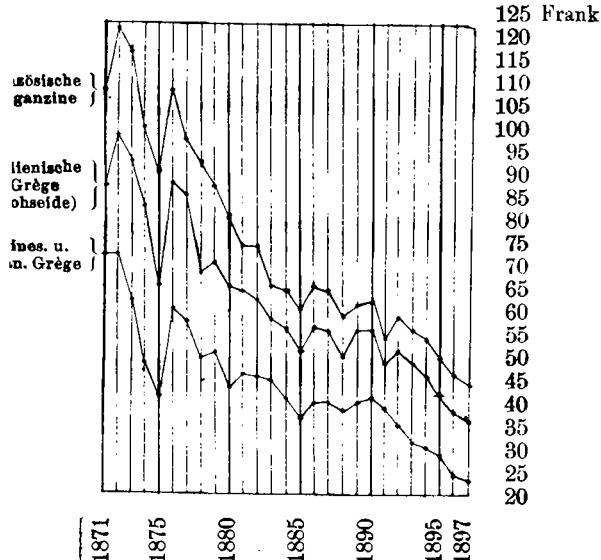
rigen Zellstofffabrik in Novillars (Doubs, Frankreich) den ersten Anstoß zu seiner Erfindung. Er beschäftigte sich damals in seinem Laboratorium mit Sprengstoffen, Schiessbaumwolle und dergl. Die Löslichkeit der Schiessbaumwolle in Äther-Alkohol kennend, gab ihm der Anblick des aus den Kochern kommenden, wie Seide glänzenden Zellstoffes den Gedanken, eine Lösung desselben in spinnbaren Faden zu verwandeln. Es gelang ihm dies bald, indem er Nitrozellstoff herstellte, denselben trocknete, durch Lösen in einer Mischung von Alkohol und Äther in Collodium verwandelte und dasselbe unter grossem Druck durch sehr feine, unter Wasser stehende Glasdüsen presste. Alkohol und Äther lösten sich im Wasser sofort auf, und Nitrozellstoff blieb als fester, dem Coconfaden gleicher Faden übrig, deren sofort etwa ein Dutzend zu einem Seidenfaden zusammengezwirnt wurden. Dem Collodium konnte eine beliebige Farbe beigemengt werden. Der benutzte Tannenzellstoff musste vor der Nitrirung von Harz und Incrusten befreit werden, was seine Schwierigkeiten hatte.

Soweit war de Chardonnet's Erfindung i. J. 1889 gediehen. Man erwartete von dieser Erfindung eine grosse Umwälzung in der Seidenindustrie. Speculation und Capital bemächtigten sich derselben und suchten sie möglichst rasch industriell zu verwerten. Viele gewerbliche Chemiker haben die Erfahrung gemacht, dass manches Verfahren im Kleinen sehr gut gelingt, im Grossen ausgeführt aber kein so günstiges Ergebniss liefert. Auch bei Herstellung von Seide aus Zellstoff zeigten sich unvorhergesehene Schwierigkeiten, und zwar nicht nur technischer, sondern auch finanzieller und Kaufmännischer Art. Darunter war der seit 1892 erfolgte fortwährende Niedergang des Preises der natürlichen Seide nicht der kleinste. Nachstehende Tafel zeigt die Preisschwankungen. Diese Tabelle wurde von Trincano, Verwaltungsrath und Leiter der Besançonner Gesellschaft, zusammengestellt. In derselben geben die senkrechten Linien die Jahre von 1871 bis 1897 an, die darauf verzeichneten Abstände den mittleren Jahrespreis eines Kilos natürlicher Seide verschiedener Art in Frank.

Die Preise sind verzeichnet für 1. französische Organzine (gezwirnte Seide), 2. italienische Grège (Rohseide), 3. chinesische Rohseide. Man sieht, dass letztere stets fast um die Hälfte billiger war als Organzine, und dass die europäischen Seiden mit ihren Preisschwankungen Schritt halten mussten. Organzine z. B., die i. J. 1876 noch 110,

1890 noch 65 Frank galt, wurde im letzten Jahre zu nur 44 Frank verkauft. Der jetzige blühende Zustand der Zellstoffseiden-Fabrik in Besançon musste Schritt für Schritt erkämpft werden und ist nebst der Ausdauer des Erfinders hauptsächlich Herrn Trincano zu verdanken.

Es sind gegenwärtig drei Fabriken künstlicher Seide nach de Chardonnet's Verfahren im Betrieb, die erste und Musterfabrik in Besançon, eine kleinere Fabrik in Spreitenbach, Schweiz, und eine in Wolston, England.



Nachstehende Angaben über den jetzigen Stand der Fabrikation beziehen sich auf die Fabrik in Besançon, Verf. verdankt sie der Liebenswürdigkeit des Herrn Director Trincano.

Als Rohstoff wird ausschliesslich gecardete Baumwolle, Watte, benutzt, da dieselbe fast reiner Zellstoff ist und sich billig beschaffen lässt. Holzzellstoff gibt eine weichere Seide, dieselbe ist aber weniger weiss und bricht leichter wegen der darin enthaltenen Incrusten. Alle anderen Pflanzenfasern können auch verwendet werden, wenn sie genügend gekocht und gewaschen sind.

Zum Nitrieren werden 15 Th. rauchender Salpetersäure von 1,52 Dichte mit 85 Th. Schwefelsäure gemischt. Diese Mischung wird morgens vorgenommen und das Verhältniss je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft während der vergangenen Nacht etwas geändert, da das von der Schwefelsäure aufgenommene Wasser berücksichtigt werden muss. In irdenen Töpfen von etwa 40 l Inhalt werden je 4 k trockener Watte mit 35 l des Säuregemisches überschüttet und einige Augenblicke gerührt. Die Töpfe stehen vor Essenmündungen, welche die

Säuredämpfe absaugen. Hierauf werden dieselben mit Glasplatten zugedeckt, um die Bildung von Säuredämpfen und Anziehung von Wasser aus der Luft zu verhindern. Das Tränken und Einweichen der Baumwolle in der Säure ist eine der wichtigsten Arbeiten, sie dauert je nach der Feuchtigkeit und Wärme der Luft 4 bis 6 Stunden. Zu grosser Wassergehalt der Säure kann die spätere Auflösung der nitirten Baumwolle verhindern, während zu starke Erwärmung die Baumwolle zerstört. Bei richtiger Arbeit ändert die Baumwolle ihr Gefüge nicht, wird nur etwas rauher, brüchiger, ändert aber ihr Verhalten zum polarisierten Licht. Dieses Verhalten gibt das Mittel an die Hand, den Grad der Nitrierung zu bestimmen. Von Zeit zu Zeit werden Proben genommen, um den Zustand der Faser zu prüfen. Der Grad der Nitrierung wird nach dem Raum gemessen, den das aus 1 g Nitrozellstoff entwickelbare Stickstoffoxydgas einnimmt. Chardonnet hat festgestellt, welches Verhalten Nitrozellstoff verschiedenen Nitrierungsgrades unter dem Polarisationsmikroskop zeigt.

1. Bis zu 110 cc Stickoxyd (Cellulose-Tetranitrat) lässt sich die Nitrierung nur an einigen wenigen grossen und verschrumpften Fasern erkennen.
2. Von 110 bis 145 cc (Cellulose-Hexanitrat) sind genannte Fasern reichlicher vorhanden und mit irisirenden Fasern vermischt.
3. Von 146 cc an werden die Fasern gleichmässiger grau.
4. Von 160 cc an (Cellulose-Heptanitrat) bis 180 cc geht die Farbe der Fasern von Strohgelb in Orange über.
5. Übersteigt die Entwicklung von Stickoxyd 180 cc, so erscheinen die Fasern erst farblos, darauf violett, dunkelblau und hellblau. Letztere Farbe nimmt umso mehr überhand, je mehr Salpetersäure in die Baumwolle eindringt.

Erscheinen alle Fasern gleichmässig hellblau, so ist die Einwirkung der Säure genügend.

Ist die Nitrierung so weit gediehen, so wird die nitrierte Baumwolle herausgezogen; man lässt abtropfen und presst mit hydraulischen Pressen die überflüssige Säure aus. Dieselbe kann unter Beimischung frischer Säure wieder benutzt werden. Alle Theile der Pressen und Fussböden, welche mit der Säure in Berührung kommen, sind mit Blei überzogen.

Aus den hydraulischen Pressen kommt der Nitrozellstoff in Form dichter Kuchen, welche in hölzernen Holländern zerrissen und gewaschen werden. Statt der Holländerwalze sind um eine waagerechte Welle sich drehende Rührscheite angeordnet. Die Säure

muss gänzlich entfernt werden, deshalb wird das Waschwasser 16 mal erneuert. Dieses Waschen dauert 10 bis 12 Stunden, wobei für 1 k trockene Baumwolle 10 bl Wasser verbraucht werden. Ein Holländer fasst ungefähr 40 k Trockenstoff. Zum Entwässern des Nitrozellstoffes dienen wiederum hydraulische Pressen, mittels welcher der Wassergehalt auf 36 Proc. vermindert wird. Dank dieses Wassergehaltes ist Nitrozellstoff ganz ungefährlich. Dieser Wassergehalt bleibt in dem Zellstoff auch nach dem Verspinnen und wird ihm erst zu allerletzt in Trockenkammern entzogen.

Der gewaschene und ausgepresste Nitrozellstoff wird nun in Lumpenkochern ähnliche, liegende, cylindrische, um ihre Längsachse drehbare, eiserne, innen mit Zinn verkleidete Kessel gefüllt und mit einem aus gleichen Theilen bestehenden Gemisch von 95 proc. Alkohol und gewöhnlichem Äther übergossen. Auf 100 l des Gemisches kommen 22 k trocken gedachter Nitrozellstoff. Die Mischkessel werden mittels Schneckenrades, Schnecke und Riemscheibe in langsame Drehung versetzt. Nach Verlauf von 15 bis 20 Stunden ist der Nitrozellstoff aufgelöst und bildet nun das Collodium. Der Mischkessel ist mit einem Probirhahn versehen. Demselben während des Lösens entnommene Proben zeigen an, ob die Lösung und Mischung vollständig sei.

Holzzellstoff löst sich leichter auf als Baumwolle. Das Collodium, wie es aus dem Mischkessel kommt, ist noch nicht vollständig gleichmässig und trotz aller Vorsicht bei den verschiedenen Operationen nicht ganz rein. Um einen endlosen Faden von $\frac{8}{100}$ mm Dicke zu spinnen, der nicht oft zerreißt, und damit die so ausserordentlich feine Ausflussöffnung der Spinnmaschine nicht verstopft werde, muss das Collodium vollkommen gleichmässig und rein sein. Dies wird mittels hydraulischer Filterpressen erreicht. Jede derselben fasst 100 l. Das Filter besteht aus einer Schicht Baumwollwatte von ungefähr 10 mm Dicke, die zwischen zwei Seidenbeuteltüchern und zwei Lagen verzинnten Metalltuches liegt. Um das sehr dicke und zähe Collodium durch dieses Filter zu drücken, bedarf es eines Druckes von 30 bis 60 Atm., je nach dessen Consistenz. Eine solche Filterpresse genügt für eine Tageserzeugung von 50 k fertiger Seide. Die in der Seidenfabrik Besançon befindlichen Pressen wurden vom Verf. entworfen und gebaut.

Das Filtriren bewirkt nicht nur Ausscheidung aller Unreinigkeiten, ungelösten Zellstoffes u. dergl., sondern auch vollständiges

Durchkneten und innige Mischung des Collodiums.

Das filtrierte Collodium wird in grossen Gefässen von etwa 50 hl Inhalt aufbewahrt und gelagert. Es ist schwierig zu sagen, worin die Wirkung des Lagerns besteht; wahrscheinlich sind die chemischen Vorgänge sowie die Lösung des Nitrozellstoffes noch nicht ganz fertig und vollenden sich erst beim Lagern.

Alle Leitungen und Gefässer, welche Collodium enthalten, sind stets verschlossen, damit keine Ätherdämpfe entweichen, wodurch das Collodium eindicken könnte. Alle Metalltheile, die mit Collodium in Berührung kommen, sind verzinnt. Aus den Filterpressen wird das Collodium durch hydraulischen Druck in die Lagergefässer gedrückt, bei den anderen Gefässen wird abgekühlte, hochgespannte Luft zum Überdrücken mittels sog. Montejas benutzt.

Die Spinnmaschinen werden aus einem aufrechtstehenden, verzinnten Stahlkessel gespeist, von welchem sich unten ein wage-rechtes Rohr von etwa 80 mm Durchmesser abzweigt, welches auf seiner oberen Seite in Entfernung von etwa 20 mm die gläsernen „Seidenraupen“ trägt, deren Öffnung $\frac{8}{100}$ mm Durchmesser hat. Der Inhalt des Stahlkessels steht unter einem Luftdruck von 40 bis 50 Atm. Dieser Druck ist nötig, um das dicke Collodium durch die feinen Düsenöffnungen zu drücken. Jede derselben ist mit einer Metallgarnitur auf einem kleinen Hahne befestigt, in dessen innere Dichtung überdies ein feines Metalltuch eingeklemmt ist.

Der aus der Düse kommende Seidenfaden ist weiss und wird durch Verdunsten des Äthers sofort fest und trocken. 10 bis 36 dieser Fäden, je nach der gewünschten Dicke des fertigen Fadens, werden sofort zu einem Seidenfaden versponnen. Beiden anfänglich gebauten Maschinen lag das Rohr mit den Düsen in einer Rinne mit Wasser, das mit $\frac{1}{2}$ Proc. Salpetersäure angesäuert war, um das Festwerden des Fadens zu bewirken. Das heute in Besançon übliche Trockenspinnen hat die Fabrikation bedeutend vereinfacht. In dem Spinnsaale, in welchem sich gegenwärtig etwa 12000 „Seidenwürmer“ befinden, ist durch eine kräftige Ventilation für Abführung der Ätherdämpfe gesorgt.

Der Faden von Zellstoffseide fühlt sich genau so an, wie derjenige von natürlicher Seide. Seine Festigkeit ist etwa $\frac{2}{3}$ von derjenigen der natürlichen Seide, nämlich 20 bis 25 k Bruchfestigkeit auf 1 qmm Querschnitt. Zellstoff-Seide ist glänzender als natürliche Seide, daher wird sie gern zu decorativen Stoffen benutzt. Eine Spinnmaschine trägt ungefähr 100 Spulen. Diese

kommen aus dem Spinnsaal in die Zwirnerei, wo der Faden gezwirnt und in Strähnen gehaspelt wird, in welcher Form er zum Verkauf kommt. Diese Seide in Strähnen enthält aber noch Wasser und Alkohol, welche entfernt werden müssen. Früher wurden die Strähnen behufs Trocknung einem kalten Luftzuge ausgesetzt, doch brachte man so nie alle Feuchtigkeit heraus. Gegenwärtig werden die Strähnen in geschlossenen Trockenräumen, in welchen eine Temperatur von 45° unterhalten wird, auf Garnwinden gesteckt; der Faden wird abgehaspelt und auf einer gegenüberliegenden Winde zu neuer Strähne aufgewickelt, wobei ein kräftiger Luftzug die Dämpfe entfernt, sodass Entzündungsgefahr vermieden ist.

Es handelt sich noch darum, den Nitrozellstoff in seinen ursprünglichen Zustand, d. h. in einfachen Zellstoff zu verwandeln, der nicht leichter entzündlich ist als natürliche Seide. Diese Denitirung darf weder das Aussehen noch die anderen Eigenschaften der Zellstoff-Seide verändern. Das Auffinden eines praktischen, nicht zu theuren Denitirerverfahrens war eine der grössten Schwierigkeiten dieser Industrie, dasselbe wird als besonderes Geschäftsgeheimniß bewahrt. So viel ist aus Veröffentlichungen und Patentschriften bekannt, dass in Besançon eine Lösung von Alkalisulfiden (Schwefelammonium?) hierzu verwandt wird.

Die durch das Denitiren gelb gewordene Seide wird mit 400 g Chlorkalk und 800 g Salzsäure auf je 16 k trockene Seide gebleicht. Auf in Wasser sich drehenden Porzellancylindern werden die gebleichten Strähnen gewaschen, dann in Centrifugen entwässert und getrocknet. Die Seide ist nun zum Verbrauch bereit. Auch das Färben der Seide war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Im Anfang wurde vor dem Spinnen in der Masse gefärbt, und man brauchte ebenso viele Arten Collodium, wie man Farben und Nuancen herstellen wollte, daher entstanden viele Abfälle. Da das Farbenabsorptionsvermögen der heute hergestellten Seide sehr gross ist, wird dieselbe in Strähnen warm mittels basischer Anilinfarben gefärbt. Zellstoff-Seide steht an Glanz, Griff und Schönheit der Farben der natürlichen Seide nicht nach, sie ist im Gegentheil glänzender als diese.

Jedes Strähnchen hat 500 m Seidenfaden. Bei der feinsten Nummer gehen etwa 220000 m auf 1 k. Wenn man für einen solchen Faden 14 einfache Coconfäden annimmt, so braucht es ungefähr 3 Millionen m einfachen Seidenfaden, wie ihn die Spinnmaschine liefert, für 1 k Seide.

Die für die Spinnmaschine nöthigen gläsernen „Seidenraupen“ werden in der Fabrik selbst hergestellt. Etwa 20 Arbeiterinnen sind damit beschäftigt. Die einen ziehen die über Gasflammen erwärmten Glasröhren aus, andere beobachten mit dem Mikroskop, ob der Durchmesser der Düse richtig sei, wieder andere schweissen Glasrohrstückchen von verschiedenem Lochdurchmesser zusammen, um auf diese Weise dem Collodium einen sich nach und nach verengenden Durchgang zu verschaffen. Die fertigen Düsen werden in Metallgarnituren gekittet und sind dann bereit, auf der Spinnmaschine befestigt zu werden. Gegenwärtig beschäftigt die Zellstoffseidefabrik in Besançon etwa 300 Arbeiter und Arbeiterinnen und erzeugt täglich 300 k Seide, binnen Kurzem soll die Erzeugung auf 400 k täglich gebracht werden. Die für die Vergrösserung nöthigen Maschinen sind zum grossen Theil bei der auch für die Holzschliff- und Zellstoff-Industrie thätigen, vom Verf. geleiteten Fabrik von Cuvier Fils in Seloncourt (Doubs, Frankreich) bestellt.

Die Einführung dieser Industrie ging sehr schwer, und es gelang erst dem jetzigen Director, Trincano, die Seide mit Nutzen herzustellen und alle Schwierigkeiten zu überwinden.

Wie die Tabelle S. 31 zeigt, sanken die Preise in den letzten Jahren so tief, dass der Staat einschreiten musste, um den vollständigen Ruin der Seidenzüchter, -Spinner und -Zwirner zu verhindern. Im Jahre 1895 zum Beispiel bezahlte die französische Regierung den Seidenzüchtern für 7800 hk erzeugter Seide Prämien im Betrage von 4646000 Frank und den Seidenspinnern für 8000 hk gesponnener Seide 4320000 Frank, zusammen 9 Millionen Frank. Die künstliche Seide musste an Alkoholsteuern für jedes Kilo Seide $4\frac{1}{2}$ Frank Abgaben bezahlen, der natürlichen Seide gab man dagegen auf das Kilo 12 Frank Prämie. Seit einem Jahre hat ein neues Gesetz die Steuer für Alkohol zu industriellen Zwecken bedeutend ermässigt.

Zellstoff-Seide schadet dem Verkauf der natürlichen Seide nicht, sie erlaubt im Gegentheil, prachtvolle Seidenstoffe billig herzustellen und verbreitet so den Gebrauch von Seidenstoffen. Für Posamente, Möbel- und Vorhangsstoffe wird die künstliche Seide wegen ihrer besonderen Eigenschaften immer mehr gesucht, und so geht diese Industrie, die im Anfang mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen hatte, einer sicheren Zukunft entgegen.