

Zeitschrift für angewandte Chemie.

IX. Jahrgang.

Heft 5.

2. Februar 1906.

Alleinige Annahme von Inseraten bei den Annoncenexpeditionen von August Scherl G. m. b. H., und Daube & Co., G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Kaiserstr. 10. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Petersstr. 19, I. **Magdeburg**, Breiteweg 184, I. **München**, Kaufingerstraße 26 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstr. Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, I. **Wien** I, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

INHALT:

W. Massot: Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit 177.

R. Seldis: Der Härteprozess in der Kalksandsteinfabrikation 181.

C. Bender: Zur Verkokungsprobe 183.

L. Schucht: Analytisches aus der Superphosphatindustrie 183.

E. Wöhler: Aus Berzelius' Tagebuch während seines Aufenthaltes in London im Sommer 1812 187.

REFERATE:

Pharmazeutische Chemie 190; — Chemische Technologie (Apparate, Maschinen und Verfahren allgemeiner Verwendbarkeit) 194; — Ätherische Öle und Riechstoffe 199; — Zellulose, Faser- und Spinnstoffe (Papier, Zelluloid, Kunstseide) 203; — Gerbstoffe, Leder, Holzkonservierung 206.

WIRTSCHAFTLICH-GEWÖRBLICHER TEIL:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau; Die Edelmetallproduktion der Welt 210; — Die Konsolidierung der kanadischen Chemikalien- und Drogenindustrie; — Gründungen in Mexiko 212; — Die Eisenerzläger in Togo; — Nordwest-Rhodesien; — Kristiania; — Wien 213; — Breslau: Zinkhütten in Oberschlesien; — Essen: Kohlenförderung; — Düsseldorf: Roheisenerzeugung 214; — Barmen; — Ludwigshafen; — Berlin; — Handelsnotizen 215; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: Iron & Steel Institution: Carnegie-Stipendium; — Personalnotizen; — Neue Bücher 217; — Bücherbesprechungen 218; — Patentlisten 220.

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER:

Bezirksverein Sachsen-Thüringen: Prof. Dr. Hempel: Die Gewinnung von einwandfreier Milch; — Prof. Dr. Foerster: Mitteilung über die elektrolytische Bestimmung des Kupfers 223; — Märkischer Bezirksverein: Dr. v. Buchka: Über die Tätigkeit der Kommission zur Bearbeitung eines internationalen Nahrungsmittelbuches; — Dr. Plath: Eine neue, jetzt sehr in Aufnahme gekommene Dichtungsart für Steinzeugrohre; — Bezirksverein Mittelfranken 224.

Übersicht über die wichtigeren zur Erzeugung von Appretureffekten gebräuchlichen Mittel und Verfahren der letzten Zeit.

Von Dr. W. MASSOT.

(Eingeg. d. 9./12. 1905.)

Neben den umfangreichen maschinellen Vorrichtungen, deren sich die Appretur der Textilstoffe für ihre Zwecke bedient, benutzt sie bekanntlich als Hilfsmittel zum Hervorbringen bestimmter Effekte eine große Anzahl von Substanzen, welche als Verdickungsmittel, Klebstoffe, Füllmittel, als Zusätze zum Weich- und Geschmeidigmachen, zum Luftdicht-, Wasserdicht-, Feuerfestmachen, zur Verhinderung der Schimmelbildung auf fertigen Waren usw., den verschiedenartigsten Klassen chemischer Körper entnommen sind. Der Verwendungskreis solcher kurzweg als Appretur- oder Schlichtemittel bezeichneten Substanzen, gebunden an die in Frage kommenden Zwecke der Verwendung und des Gebrauches von Faserstoffen und Geweben, hat durch das Herantreten erweiterter und gesteigerter Ansprüche an die neuere Technik der Appretur, teils eine Verallgemeinerung, teils eine Vermehrung in bezug auf die Einführung bisher nicht oder nur wenig benutzter Körper erfahren. Nicht immer geschieht dies in einer für die Zwecke der Appretur wirklich nütz-

lichen Weise, denn die Erzeugung solcher Produkte geht vielfach aus dem Bestreben hervor, lästige Abfallprodukte verschiedener Industrien nutzbar zu verwerten. Es ist überhaupt außerordentlich beachtenswert, wie groß die Anzahl von Substanzen und Erzeugnissen aller Art, flüssiger und fester Natur ist, welche auf den Markt geworfen und für Appreturzwecke empfohlen werden. Bei näherer Prüfung erweisen sich dieselben dann recht häufig als Körper einfacher und längst bekannter Art, welche in geschickter Weise in Ausschen und Verhalten beeinflußt, den Nichtchemiker oder den mit solchen Untersuchungen nicht genügend Vertrauten über ihre Zusammensetzung und wirklichen Wert im Unklaren lassen. Abgesehen jedoch von solchen landläufigen Appreturmassen hat die Zahl der verwendbaren Appreturmittel in mancher Beziehung eine beachtenswerte Bereicherung erfahren.

Das Hauptmittel in der Appretur war von jeher die Stärke, als Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reisstärke in verkleisterter, mit Natronlauge oder Ätzalkalen aufgenommener und in neuerer Zeit auch in sogenannter löslicher Form. Unter den Stärkesorten wird der Sagostärke die Fähigkeit zur Erzielung des weißen Apprets zugeschrieben, während die lösliche Stärke den Glanz der Stücke am besten erhalten soll. Das Aussehen der im Handel befindlichen löslichen Stärke ist rein weiß, der Griff ist fast derselbe wie bei Kartoffelstärke. Mikroskopisch läßt sich ein wirklich durchgängiger Unterschied von gewöhnlicher Stärke in

der Regel nicht erkennen. Beim Erhitzen mit Wasser platzen die Stärkekörnchen bei 64—67° wie bei der gewöhnlichen Kartoffelstärke auch. Während aber Kartoffelstärke unter diesen Umständen eine steife Gallerte bildet, verdickt die lösliche Stärke kaum die Lösung¹⁾. In der Kälte findet dagegen die Lösung dieser Stärke nur unvollständig oder sehr langsam statt. Analysenresultate ergaben Zahlen, welche von denjenigen einer gewöhnlichen Handelsstärke sich höchstens durch einen verhältnismäßig großen Wassergehaltes unterscheiden. Stocks und White fanden nämlich:

Wasser = 21,45%	18,30%
Stärke = 77,00%	81,36%
Asche = 1,55%	0,34%

Die Herstellung löslicher Stärke erfolgt nach verschiedenen Verfahren²⁾. Das erste beachtenswerte Patent, welches sich auf den Gegenstand bezieht ist dasjenige von Kantorowicz vom Jahre 1895. Danach soll die Stärke in kaustischer Sodalauge gelöst, die Lösung neutralisiert und daraus durch Zusatz von Magnesiumsulfat wieder Stärke niedergeschlagen werden. Das Ausgeschiedene wird gewaschen und getrocknet. Nach Siemens u. Halske erhält man lösliche Stärke bei der Einwirkung von verdünnter, freies Chlor enthaltender Salpetersäure auf gewöhnliche Stärke. Nach mehrstündiger Einwirkung wird die Säure durch Zentrifugieren entfernt und dann das Präparat bei 75—80° getrocknet. Auch Salzsäure, Schwefelsäure lassen sich zu dem gleichen Zwecke verwenden. Nach einem weiteren Verfahren von Belma wird die Stärke 12—14 Stunden lang in einer 1—3%ige Lösung einer Mineralsäure bei 50—55° eingeweicht. Nach dem Auswaschen trocknet man vorsichtig.

Die Société Anonyme Trust chimique bedient sich des überschwefelsauren Ammoniums zu dem gleichen Zwecke. Man mischt 100 Pfund Stärke mit einer Lösung, welche 5 Pfund überschwefelsaures Ammonium in 65—70 l Wasser gelöst enthält. Nach 10stündiger Behandlung unter zeitweisem Umrühren wird die Stärke sorgfältig gewaschen und getrocknet. Nach einer Methode von Braeder & Co. dient unterchlorigsaures Natrium zur Gewinnung der Stärke mit löslichen Eigenschaften, während das Patent Blumer Ameisensäure, Cros und Traquairs Eisessig verwenden. Das D. R. P. 149 588 von H. Kindtscher benutzt zur Herstellung einer in kochendem Wasser löslichen Stärke Chlor-gas, welches mehrere Stunden auf die trockene Stärke einwirkt. Schließlich wird bei 100° im Ölbadheizt, bis eine Probe genügende Löslichkeit zeigt. Nach dem Amerik. Patent 769 061 werden stärkehaltige Stoffe aller Art mit Kaliumpermanganat behandelt, um ein lösliches Präparat zu erhalten.

Groß ist die Reihe der als Appreturmittel langeprisierten Körper, welche zum großen Teile wenigstens aus löslicher Stärke bestehen und je nach ihrer Herstellungsweise die Struktur der Stärke noch

¹⁾ Vgl. M. G. White, Lpz. Färberzg. 53, 18, 25, 169, 389, 400, 417.

²⁾ Vgl. Über lösliche Stärke und ihre patentierten Herstellungsverfahren von Meyer. Lpz. Färberzg. 52, 389.

erkennen lassen oder auch nicht. In Wasserlösliche Stärkepräparate mit einem großen Überschusse an freiem Ätznatron sind gleichfalls im Handel anzutreffen.

Die verschiedenen Handelsdextrine enthalten, falls sie weiß sind, meist große, oft sehr beträchtliche Mengen von Stärke, meist von löslicher Stärke, während gelbe Dextrine meist davon frei sind. Weiße Dextrine erzeugen mit Jod in der Regel eine reine Stärkereaktion. Um das Dextrin neben Stärke festzustellen, genügt es, die wässrige Lösung mit der drei- bis vierfachen Menge starken Alkohols zu fällen und den Niederschlag, nach einem Stehen in zugestopftem Gefäß, abzufiltrieren. In dem von Alkohol befreiten Filtrate wiederholt man mit Jod die Dextrinreaktion. Es ist charakteristisch, daß auch die Dextrine mikroskopisch in der Regel die Stärkekörner noch deutlich erkennen lassen. Als Vorschrift zur Herstellung von stärkefreiem Dextrin gaben White und Stocks die folgende an: Man löst die Stärke in mäßig konz. Schwefelsäure, neutralisiert möglichst schnell mit Natronlauge und fällt mit Alkohol. Folgende Analysenzahlen konnten von den Genannten in gelbem Handelsdextrin ermittelt werden:

Dextrin = 84,60%
Glykose = 4,30%
Wasser = 10,73%
Asche = 0,37%

Ein den löslichen Stärkepräparaten nahestehendes Produkt ist ein Klebstoff, welcher aus Stärke nach einer Vorschrift von Daniel Ekman gewonnen wird.³⁾ Das Präparat war ursprünglich dazu bestimmt, Gummi arabicum zu ersetzen und Dextrin zu verdrängen, und sollte sowohl als Appreturmittel wie als Verdickungsmittel im Zeugdruck Verwendung finden. Die Darstellung beruht auf einer Behandlung von Stärke mit etwa 80%iger Schwefelsäure bei niedriger Temperatur. Unter Vermeidung von Wärme verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit Kreide. Die vom Gips getrennte Lösung soll noch Jodstärkereaktion zeigen. Namentlich als Schutz- und Ätzpapp, auch für die Zwecke der Seiden- und Halbseidenappretur wird die Substanz empfohlen.

Im Gegensatz zu der eben hervorgehobenen Darstellungsmethode handelt es sich bei dem englischen Patente 5574 von H. Kantorowicz⁴⁾ wieder um die Gewinnung von mehr oder weniger handelsüblichen löslichen Stärke. 100 T. Kartoffelstärke werden mit Alkohol zu einem dünnen Brei zerrieben, darauf wird kaustisches Natron von 30° Bé. (40 T.) zugesetzt. Nach einstündigem Stehenlassen wird mit Essigsäure neutralisiert. Den erhaltenen Niederschlag filtriert man ab, trocknet und mahlt ihn. An Stelle von Alkohol verwendet man auch Aceton. Das fertige Präparat dürfte jedenfalls wie viele ähnliche Produkte aus Stärke, Dextrin und Zucker zusammengestellt sein.

Zu den Klebe- und Verdickungsstoffen, welche man für die Zwecke der Appretur nutzbar zu machen suchte, gehört auch die Viskose. Die

³⁾ Z. f. d. ges. Textilind. 7, 187.

⁴⁾ Verbesserungen in der Herstellung von neuen Produkten aus Stärke, Dextrin und ähnlichen Stoffen.

Hindernisse, welche sich ihrer Verwendung entgegenstellen, dürften teilweise in der Leichtzersetzlichkeit des Produktes zu suchen sein, namentlich in solchen Fällen, wo es nicht angeht, die Herstellung an Ort und Stelle vorzunehmen. Als Schlichtemittel⁵⁾ hat die Viskose demungeachtet wohl ganz vereinzelt bis jetzt, an Stelle von Stärke, Dextrin usw., Eingang gefunden. Im Gegensatz zu den genannten Körpern bietet sie den Vorteil der Wasserbeständigkeit. Die Viskose wird direkt auf die Baumwolle aufgetragen und überzieht dieselbe mit einer Haut, die nach Belieben durchsichtig oder undurchsichtig gemacht werden kann, die sich auch vollkommen widerstandsfähig gegen heißes Wasser erweist, und durch viele chemische Reagenzien nicht angegriffen wird. Man kann diese Schlichte bleichen und färben, sie schützt sogar empfindliche Farbstoffe, auch soll sie den Glanz der Färbungen erhöhen; dabei wird die Widerstandsfähigkeit günstig beeinflußt. Das Schlichteverfahren besteht in einer Passage der Ware durch Wasser, Viskose, Ammoniaksalzlösung, 20%ige Kochsalzlösung und schließlich durch 3%ige Salzsärelösung. Von diesem Prinzip geht wohl auch das französische Patent 333 598 der Société de la Viscose aus zur Gewinnung einer Appretur, gebildet aus einer Umhüllung von Viskose. Man umgibt die Baumwolle oder Leinenfäden mit einer Viskoseschicht, indem man sie eine wässrige Lösung der Viskose passieren läßt und sodann der Wirkung eines ammoniakalischen Bades aussetzt, welches die Viskose fällt.

Besondere Beachtung verdienen die Versuche, welche sich darauf richten, Viskose auf dem Stück zu erzeugen⁶⁾.

Nach einem Verfahren von A y k r o y d und K r a i s werden die Stoffe in gespanntem Zustande in Ätzkali eingetaucht, worauf man die überschüssige Lauge entfernt und das Gewebe der Einwirkungen von Schwefelkohlenstoff aussetzt⁷⁾. Die Zersetzung des auf der Faser gebildeten Viskosesalzes findet in der üblichen Weise statt.

Ähnlich ist das Verfahren von J. H. A s h - w e l l⁸⁾, welches sich auf Garn bezieht, das nach der Mercerisation mit Natronlauge unter Streckung mit Schwefelkohlenstoffdämpfen bei 32—49° behandelt wird. Nach dem Trocknen verwandelt man das auf der Faser gebildete Zellulosexanthogenat mit Hilfe von Kochsalz oder Glaubersalz in Zellulose zurück. Es folgt Waschen und Trocknen⁹⁾.

Auf das mechanische Glänzenden machen der vorher mit Zellulosexanthogenat versehenen Textilstoffe bezieht sich ein Verfahren von S u b r e n a t¹⁰⁾. Nachdem die Viskose in irgend einer Weise auf der Faser erzeugt worden ist, trocknet man bei gelinder Temperatur, um Zersetzung des Xanthogenats zu vermeiden, feuchtet etwas an, um die Viskose etwas aufzulockern, und macht durch energische Reibung

5) Lpz. Färberzg. 54, 402, nach dem D y e r.

6) Vgl. den ausführlichen Artikel von M a r - g o s c h e s, Z. f. d. ges. Textilind. 8, 617ff.

7) Chem.-Ztg. 24, 849.

8) Brit. Pat. 19 912.

9) Vgl. auch das ältere D. R. P. 129 883 von T h o m a s und P r e v o s t in Krefeld zur Erzeugung eines haltbaren Apprets auf vegetabilischen Fasern.

10) Franz. Pat. 328 179.

glänzend. Dies kann durch Druck oder Stampfen, Gaufrieren, Scheuern oder Bürsten der Faseroberfläche geschehen. Schließlich wird das Xanthogenat zersetzt, wobei das erhaltene Zellulosehydrat seinen Glanz behalten soll. Vermutlich soll ein solches Garn als Konkurrenzware für das Eisengarn dienen.

Nach Veröffentlichungen der Zeitschrift für Farb- u. Textilindustrie¹¹⁾ wurden die folgenden Versuche von T a g l i a n i ausgeführt. Derselbe setzte Ware, welche oberflächlich mercerisiert war, direkt und in kontinuierlicher Weise den Schwefelkohlenstoffdämpfen aus und dämpfte nach erfolgter Bildung einer partiellen Viskoseschicht. Die Ware zeigte nach dieser Bedeutung einen äußerst steifen Griff und sehr mattes Aussehen, färbte sich jedoch an denjenigen Stellen, an welchen die Viskosebildung vor sich gegangen war, in ganz anderer Weise an, als an den übrigen Stellen. Durch nachträgliches Mercerisieren, Färben, Passieren des Seidenfinishkalanders erhielt die Ware ein gutes Aussehen und einen auch nach dem Waschen und Reiben bleibenden steifen Griff. Ferner versuchte T a g l i a n i verdickte Natronlauge mit und ohne Kaolinzusatz in Gestalt eines Musters auf ein Satin gewebe aufzudrucken. Nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoffdämpfen und nach Zersetzung der Viskose waren Effekte sehr gut sichtbar, auch zeigte die Ware nach dem folgenden Mercerisieren, Färben usw. einen guten, harten Griff und eine bleibende effektvolle Appretur¹²⁾.

Bemerkenswert ist ferner die Verwendung von Viskose an Stelle von Albumin oder Kasein beim Rauhen von Stoffen. Durch Aufdrücken der Viskose wird der Stoff härter, was stellenweise die Einwirkung der Karden abschwächt oder aufhebt, so daß ungerauhte oder wenig gerauhte Stellen neben stark gerauhten entstehen. Derartige Muster sind beispielsweise von der französischen Firma Lavoisière et Chamont (Deville) hergestellt.

Bei Verwendung von Viskose als Appreturmittel wird meistens im Gegensatz zu dem sonst gebräuchlichen Verfahren das Bleichen nach dem Drucken, beziehungsweise Appretieren vorgenommen, weil die Viskose Verunreinigungen enthält, welche durch den Bleichprozeß mit entfernt werden sollen. Gerade in der Tatsache, daß unter diesen Umständen eine Entfernung der fixierten Zellulose nicht eintritt, liegt der Beweis, daß die Befestigung auf der Faser eine dauernde ist.

Auch Abfallprodukte bei der fabrikmäßigen Herstellung der S u l f i t z e l l u l o s e sind als Klebe- und Verdickungsmittel, wenn auch vorläufig wohl nur versuchsweise, dem Markte zugeführt worden. Das D. R. P. 149 461 von A l e x a n d e r K a t z in Görlitz enthält ein Verfahren zur Herstellung von Klebe- und Verdickungsmitteln, nach welchem die Sulfitzelluloseslösungen, nachdem sie in bekannter Weise von schwefliger Säure und deren Salzen befreit worden sind, mit einem Chlorat, event. unter Druck, so lange gekocht werden, bis die vorhandene Gerbsäure in Gallussäure und Zucker um-

11) In der Rubrik Korrespondenz 3, 176.

12) Über weitere Versuche in dieser Richtung vergleiche die genannte Zeitschrift, loc. cit., sowie die oben zitierte Arbeit von M a r g o s c h e s.

gewandelt ist, und die färbenden und riechenden Stoffe entfernt oder zerstört worden sind. Die so verarbeiteten Laugen sollen sich mit Proteinstoffen und gallertbildenden Stoffen (Haut- oder Knochenleim) in jedem Verhältnis mischen und konzentrieren lassen, ohne Ausscheidungen zu bewirken. Das fertige Prapärat wird an Stelle von Dextrinlösungen empfohlen. Aber auch noch andere Produkte derselben Provenienz verdanken ihr Entstehen dem Bestreben, die Ablaugen der Sulfitzelluloseindustrie nutzbar zu verwerten. So wäre z. B. auf den nach einem Verfahren von Mitscherlich hergestellten G e r b l e i m hinzuweisen. Derselbe entsteht durch Erhitzen von Keratinstoff mit Wasser unter Druck und Fällung der erhaltenen Flüssigkeit unter Zusatz von Zellulosebrühen als stark klebende, geruchfreie Masse. Der in Alkalien gelöste Körper wird in Verbindung mit Tonerdesalzen zum Leimen des Papiers empfohlen¹³⁾. Das sogenannte D e x t r o n gewinnt man aus den Laugen der Sulfitzellulose indem man sie auf eine Konzentration von 34° Bé. eindampft und mit Magnesiumsulfat versetzt, wobei sich ein reiner Körper abscheidet, welcher zum Trocknen kommt. C r o ß und B e v a n fällten aus der Mutterlauge mit animalischem Leim ein in Wasser, nicht aber in Alkalien lösliches Produkt, mit dem Namen G e l a l i g n o s i n näher bezeichnet, das wohl mit dem oben erwähnten Gerbleim von Mitscherlich nahe verwandt sein dürfte. Wie dieser dient auch das Gelaliginosin in Alkalien gelöst zum Leimen des Papiers.

Unter den Abkömmlingen der Zellulose ist neuerdings auch die A c e t y l z e l l u l o s e¹⁴⁾ als Verdickungsmittel an Stelle der sonst üblichen Mittel, Stärke, Gummi, Tragant usw., allerdings hauptsächlich mit Farbstoffen gemischt, für die Zwecke der Druckerei empfohlen worden. Die Vorteile bei der Verwendung erblickt man in der Haltbarkeit und der Unlöslichkeit des Körpers unter gewöhnlichen Umständen im Gegensatz zu den leicht sich verändernden und Zersetzung ausgesetzten bisher üblichen Verdickungsstoffen.

Seit langer Zeit bedient man sich bekanntlich der sogenannten P f l a n z e n s c h l e i m e zu Appretur, Verdickungs- und Klebezwecken. In neuerer Zeit hat man sich bemüht, solche Stoffe, welche sonst gewöhnlich in den Appreturanstalten selbst durch Ausziehen mit Wasser aus den Rohdrogen, wie Tragant, Carageen usw., hergestellt wurden, in fertiger, gebrauchsfähiger Form auf den Markt zu werfen. So werden z. B. in England aus Seetang, ganz besonders aus L a m i n a r i a - Arten Präparate hergestellt, von welchen das A l g i n, die Natriumverbindung der die Schleimsubstanz bildenden Alginäsäure u. a. für die Lederzurichterei ein wichtiger Körper geworden ist¹⁵⁾. Das Produkt erscheint im Handel als Masse, welche 12% feste Stoffe und 88% Wasser enthält, und hat das Aussehen einer Gallerte von klarer, durchsichtiger, farbloser Beschaffenheit. Da es sich mit Farbstoffen gut mischen lässt, kann es als Verdickungsmittel zum Drucken dienen, mit Ausnahme von

solchen Fällen, wo Alaun oder Kupfersalze mit Verwendung finden sollen, da diese das Algin unlöslich machen. In der Appretur wird das Algin für die Ausrüstung von Kattun und von bedruckten Baumwollstoffen überhaupt empfohlen und zwar entweder allein für sich zum Hervorbringen eines festen, vollen Griffes oder zusammen mit den meisten Appreturmaterien, wie Stärke, Gummi, China Clay, Seife, Fett und dergl. In bezug auf seine klebenden Eigenschaften soll es Stärke und Gummi noch übertreffen. Das Algin ist auch für die Herstellung feuer- und wasserdichter Stoffe mit herangezogen worden und zwar in Verbindung mit Tonerdesalzen, wodurch, wie oben bereits hervorgehoben wurde, eine wasserlösliche Abscheidung auf dem Stoffe erzeugt wird. Es braucht kaum noch hinzugefügt zu werden, daß man das Algin auch in der Schlichterei versucht hat. Neuerdings soll es gelungen sein, auch aus dem C a r r a g e e n s c h l e i m, welcher keine Alginäsäure, sondern eine dem Pararabin ähnlichen Körper enthält, einen gleichwertigen, aber billigeren Ersatz für das Algin zu gewinnen, was bei der nahen Verwandtschaft der beiden als Ausgangsmaterialien dienenden Drogen naheliegend erscheint.

In einem Vortrage von A x e l K r e f t i n g in Christiania¹⁶⁾ wurde ferner erwähnt, daß die in so gewaltigen Massen auftretenden Laminariaarten auch zur Gewinnung von noch anderen technisch brauchbaren Produkten dienen. Es sollen jährlich etwa 200 000 t frischen Meerestanges für Fabrikationszwecke Verwendung finden. Ein hierher gehöriger Körper ist das N e o r g i n, welches für Appreturzwecke und als Bindemittel für Malerfarben empfohlen wird und sich angeblich in kaltem und warmem Wasser lösen soll. Bei der Herstellung geht man von dem relativ leicht abzuscheidenden tangsauren Calcium aus, welches getrocknet und mit der äquivalenten Menge calcinierter Soda gemischt wird. Vor drei Jahren wurde die Darstellungs methode von einem französischen Syndikate übernommen, welches jedoch das Fabrikationsrecht an die Société française la Norgine übertragen hat. Aus isländischem Moos hat man eine klare Lösung durch Behandlung mit schwachen Alkalien hergestellt. Das filtrierte Produkt erhielt den Namen A l g i n a t e. Durch Zusatz einer Säure entsteht die A l g i n s ä u r e.

Auf diesem Gebiete liegen auch die Versuche aus pflanzenschleimartigen, erhärtenden Massen ein G e w e b e zu erzeugen. Das D. R. P. 148 587 von J. M a g n i e r in Lyon erstrebt in diesem Sinne die Herstellung eines tückartigen Stoffes. Als Ausgangsmaterial dient ein Pflanzenschleim, mit dessen Gallerte man Glycerin, Borax und Gluten vereinigt, um die Geschmeidigkeit und Festigkeit der Spinnmasse zu erhöhen und die Bildung fester Fäden zu erleichtern. Die fertigen Gewebe werden mit kaltem Wasser behandelt, wobei man sie, um ein Zusammenfallen zu vermeiden, zwischen gefirnierten Leinwandlagen läßt. Die Zusätze Glycerin und Borax sollen durch kaltes Wasser soweit wie möglich entfernt werden, um hygrokopische Eigenschaften möglichst auszuschließen und die Widerstandsfähigkeit an der Luft zu erhöhen. Als Ausgangsmaterialien werden Auszüge aus Flechten, so das Li-

¹³⁾ Z. f. d. ges. Textilind. 8, 691.

¹⁴⁾ Leipz. Färberzg. 54, 81.

¹⁵⁾ Leipz. Färberzg. 54, 23, 233.

¹⁶⁾ Leipz. Färberzg. 53, 199.

ehenin aus isländischem Moos, Auszüge aus Carrageen, Pektinstoffe, Ceratin, auch Gelose und Agar-Agar empfohlen. Eine Frage ist nur die, ob die nach der nicht ganz klaren Fabrikationsweise erhaltenen Gewebe irgend welchen Anspruch auf praktische Bedeutung haben.

Hier anzuschließen wäre ein für die Zwecke der Appretur, der Schlichterei, aber auch als Verdickungsmittel für die Druckerei vielfach in neuerer Zeit genannter Körper, das *Trag as o l g u m m i*, welches von der Gum Tragason Supply Co. Ltd. in Hooton, Chesire (England), in großem Maßstabe fabriziert und in den Handel gebracht wird. Als Ausgangsmaterial dienen die Fruchtkerne des Johannisbrotes, welche von Schale und Keim befreit, aus Gummi und Zellulose bestehen. Durch einen Kochprozeß wird der Gummi abgeschieden, worauf man den erhaltenen Schleim in hydraulische Filterpressen fließen läßt, um die Zelluloserückstände zu entfernen. Von da fließt die Gummimasse in dünnem Strome über rotierende Kupferzylinder nach großen Kühlgefäßen, welche mit kräftigen Rührwerken ausgestattet sind, und ist gebrauchsfertig. Das Tragason wird als Mittel zum Schlichten von Kettgarnen, für die verschiedenartigsten Appreturzwecke, auch für die Papierfabrikation empfohlen. Dem Körper kommen in erheblichem Maße klebende und bindende Eigenschaften zu, die ihn befähigt erscheinen lassen, als Vehikel zur Aufnahme von mineralischen Füll- und Beschwerungsmitteln, für Stoffe wie China Clay, Gips und dgl. zu fungieren. Das Präparat erscheint im Handel in Form einer grauweiß aussehenden, durchscheinenden Gallerie von schwachem Geruch nach Karbol, welches der Haltbarkeit halber zugesetzt zu sein scheint. Im ganzen lassen sich die für die Erkennung von pflanzenschleimartigen Substanzen gültigen Reaktionen auch für das Tragason verwenden.

Der Anwendung der sogenannten unlöslichen Gummiarten, welche nach einem Verfahren von Julius Meyer löslich gemacht werden können, stand bisher die Eigenschaft dieser Körper im Wege, sich beim Kochen mit Dampf stark zu bräunen, ganz abgesehen von den meist schon vorhandenen natürlichen Färbungen. Unter diesen Umständen war es infolge leicht eintretender Trübung fertiger empfindlicher Färbungen beim Appretieren mit solchen Mitteln nicht möglich, durch sie den teureren Tragant zu ersetzen. Dies scheint jedoch nun in den Bereich der Möglichkeit gerückt zu sein, seitdem es gelungen ist, ein Entfärbungsverfahren für diese Gummiarten ausfindig zu machen¹⁷⁾. Die Auflösung der Körper geschieht mit Hilfe von Dampf, die Behandlung geschieht unter Zusatz von 1—2% Salzsäure auf das Gewicht des trocknen Gummis gerechnet, im Verlaufe von 4—5 Stunden. Nach einigen Tagen unterwirft man die Masse kalt und warm der Einwirkung von Chlor. Nach Entfernung eines Überschusses des letzteren und von Salzsäure stellt das Endprodukt eine hellgelbe, durchsichtige und geruchlose

Lösung dar, die vermutlich in der Seiden- und Halbseidenappretur schätzenswerte Dienste leisten kann.

Eine beachtenswerte Neuerung in Gestalt eines dem Pflanzenreiche entnommenen Appreturmittels liegt in der Verwendung der sogenannten *A m o r - p h o p h y l l u s m a s s e* zur Herstellung wasserfester und luftdichter Stoffe vor. Es handelt sich um ein D. R. P. 147 029 von E. Mertens in Charlottenburg und F. Danner in Berlin. Das Verfahren gründet sich darauf, Verdickungsmassen von Pflanzen der Familie der *A m o r - p h o p h a l l e e n*, insbesondere von der Gattung *Conophallus* praktisch zu verwerten. Von der Stärke oder stärkeartigen Körpern unterscheiden sich diese Verdickungsmassen dadurch, daß sie als Pulver schon in kaltem Wasser aufquellen, während dies bei der Stärke bekanntlich erst bei höheren Temperaturen möglich ist. Ein Vorteil soll ferner darin liegen, daß die Appreturmasse luftdichte Appreturüberzüge ermöglicht, welche nicht stäuben, die jedoch leider, was die Vorzüge abschwächt, hygroskopisch sind und daher zur Schimmelbildung neigen. Die Eigenschaften von Kautschuklack, der allein nicht luftdicht macht, werden nun im Verein mit der Amorphophyllusmasse zum Imprägnieren von Stoffen benutzt, um die Luftdichtigkeit zu erreichen. Gleichzeitig verhindert die Gegenwart des Kautschuklackes die Ansiedelung von Schimmelpilzen und damit die Zersetzung. Der Kautschuklack wird nach der Amorphophyllussubstanz aufgetragen.

(Schluß folgt.)

Der Härteprozeß in der Kalksandsteinfabrikation.

(Vorläufige Mitteilung)

Von Dr. phil. RUDOLPH SELDIS-Berlin.

(Eingeg. d. 29/12. 1905.)

Bevor ich auf den eigentlichen Härteprozeß eingehe, möchte ich in kurzen Umrissen die gesamte Kalksandsteinfabrikation skizzieren.

Für die Herstellung von Kalksandsteinen kommen als Rohmaterialien in Frage: Kalk, Sand und Wasser. Der zur Verwendung gelangende gebrannte Kalk (Ätzkalk) muß einen Gehalt von mindestens 75% CaO aufweisen und frei sein von größeren Mengen Magnesiumverbindungen und Tonerde. Es ist darauf Gewicht zu legen, daß der Durchschnittsgehalt, aus einer größeren Menge bestimmt, nicht unter 85% CaO-Gehalt sinkt, da Untersuchungen ergeben haben, daß der Gehalt an CaO Schwankungen bis zu 25% ausgesetzt ist; dementsprechend wird auch die Güte des Fabrikates beeinflußt. Am besten eignet sich ein Ätzkalk, welcher 90% CaO enthält. Der Ätzkalk soll nur gemahlen zur Verwendung kommen, und das Mehl muß so fein sein, daß es ein Sieb, welches 40 Maschen auf den qcm hat, passiert, ohne größere Rückstände zu hinterlassen. Von den verschiedenen Sandsorten eignet sich Quarz-, Feldspat-, Glimmer-, Trieb- und Grubensand. Der Sand muß möglichst frei sein von erdigen Beimengungen (Lehm, Erde, Ton) und organischen Resten. Erstere vermindern meist die Bindekraft, können aber geringe hydrau-

¹⁷⁾ L. Stöcklin, Entfärbung der sogenannten unlöslichen Gummiarten. Z. Farb.- u. Textilind. 4, 539, nach Bull. de la Soc. ind. de Moulhouse 1905, 251.