

Zeitschrift für angewandte Chemie.

XIX. Jahrgang.

Heft 17.

27. April 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: Bremen, Obernstr. 16. Breslau, Schweidnitzerstr. 11. Dresden, Seestr. 1. Elberfeld, Herzogstr. 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, Kaiserstraße 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.

I N H A L T:

W. Massot: Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1905 737.

J. H. Vogel: Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker 748.

L. Ubbelohde: 1. Automatische, abgekürzte Quecksilberluftpumpe in Verbindung mit einem abgekürzten Apparat zur Messung tiefer Vakua 753.

2. Neuartiges, abgekürztes Barometer mit wiederherstellbarem Vakuum in Verbindung mit zwei Formen des abgekürzten Kompressionsmessers 756.

L. Ubbelohde: Vakuumdestillationsvorlage mit Quecksilberdichtungen 756.

K. Beck: Apparat zur schnellen und kontinuierlichen Entwicklung von Wasserdampf 758.

Referate:

Allgemeines 759; — Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren 762; — Brenn- und Leuchtstoffe, feste, flüssige und gasförmige; Beleuchtung 769.

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Die Kupferproduktion der Welt; — Die Produktion von Platin; — Der Außenhandel Japans 775; — Außenhandel Spaniens im Jahre 1905; — Russland; — Die Zinkgewinnung Polens im Jahre 1905 776; — Handelsnotizen 777; — Dividenden; — Aus anderen Vereinen: V. Jahresversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker; — Verein zur Förderung des Gewerbelebens in Preußen; — Personalnotizen 778; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 779; — Patentlisten 781.

Hauptversammlung 1906 784.

Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1905.

Von Dr. WILHELM MASSOT.

(Eingeg. d. 20.3. 1906.)

Bei der Betrachtung von Fortschritten und Neuerungen, die sich auf dem genannten Gebiete auch in dem letztverflossenen Jahre geltend machten, wird das Interesse zunächst durch die in großem Umfange hervortretenden Bestrebungen festgehalten, welche sich auf Verbesserungen und Vervollkommnungen bei der Herstellung von Kunstseide richten. Die großartige Entwicklung dieser Industrie mit ihren an Vielseitigkeit gewinnenden Produkten, welche immer neue Verwendungsgebiete ermöglichen, läßt es verständlich erscheinen, daß fortgesetzte weitere Kreise dem Gegenstande ihr Interesse entgegenbringen, daß die Verfahren und Gewinnungsmethoden für die Herstellung von Kunstseide und ähnlicher Körper fortwährend gesichtet, verändert und oft in glücklicher Weise verbessert werden.

Einen kurzen historischen Überblick über die Entwicklung der Kunstseidefabrikation, namentlich aber eine eingehende Schilderung der für die Gewinnung der verschiedenen Handelsseiden gebräuchlichen Methoden mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur brachte im vergangenen Jahre R. Bernhard¹⁾.

Unter den neueren Verfahren, welche sich auf die Herstellung von Nitrozellulosesseide

oder damit in Zusammenhang stehender Produkte beziehen, sind die folgenden zu erwähnen. Nach dem Vorgehen von Turgard²⁾ wird eine Lösung von 100 g nitrierter Zellulose mit 2400 ccm Alkohol von 90—95% und 600 ccm Eisessig unter Zusatz von 3 g Albumin und 7,5 g Rizinusöl in der üblichen Weise unter Druck durch eine Kapillarröhre getrieben und fällt alsdann in ein Bad bestehend aus einer einprozentigen Alaunlösung. Die erhaltenen Fäden werden an der Luft getrocknet, gewaschen, gesponnen und denitriert.

R. Valette³⁾ behauptet, daß bei der Denitration der Nitrozellulosefäden, welche in einer Ätheralkohollösung gesponnen worden sind, ein Verlust eintreten kann, der bis zu 30% des Produktgewichts beträgt. Nach dem vorliegenden Patente ersetzt man nun den Ätheralkohol durch ein Gemisch von Aceton und Äthylalkohol oder Aceton und Methylalkohol, eventuell unter Zusatz von Eisessig, und fügt zu der Flüssigkeit alsdann Ammoniumnitrat hinzu. Der Zusatz des letzteren soll die hergestellten Fäden unentzündlich machen, so daß das Verfahren der Denitrierung entbehrlich würde, eine Wirkung, die möglicherweise durch die Zersetzung des Ammoniumnitrat keine dauerhafte sein dürfte. Die Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon benutzt als Mittel bei der Herstellung künstlicher Seide zum Komprimieren von Kollodium als Druckmittel an Stelle von Wasser ein beliebiges Lösungsmittel für Nitrozellulose, vornehmlich Amyl-

¹⁾ Sur les diverses Imitations de la Soie naturelle. Le Moniteur Scient. Quesneville 26, 321—330. Mai 1905. Siehe auch diese Z. 19, 86 (1906).

²⁾ Französisches Patent 344 845.

³⁾ Französisches Patent 344 660.

alkohol. (D. R. P. 168 173; siehe am Schluß dieses Artikels.)

Bei dem französischen Patente 348 137 handelt es sich um die Herstellung von Fäden mit seidenartigem Aussehen durch Überziehen von Fäden aus Wolle, Baumwolle, Hanf, Flachs und dgl. mit Nitrozellulose. Da jedoch bei dieser im Prinzip durchaus nichts Neues bietet den Methode die einzelnen Fasern durch die Nitrozellulose miteinander verklebt werden, so erhält man ein pferdehaarähnliches Produkt⁴⁾.

Als Überzug über Gewebe zur größeren Haltbarkeit des Seidenfinish findet die Nitrozellulose ebenfalls Verwendung⁵⁾. Die Stücke werden mit einer 5%igen Lösung von Nitrozellulose in Amylacetat besprengt und über heiße Zylinder gezogen. An Stelle von Amylacetat kann auch Amylformiat benutzt werden. Speziell die Verwendung dieses Körpers als Lösungsmittel für Nitrozellulose liegt dem französischen Patent 351 844 von P. Krais und der Bradford Dyers Association zugrunde. Der Amiensäureisomylester siedet bei 124° und löst 5% Nitrozellulose zu einer dünnflüssigen Paste, welche man auf den Stoff vor dem Gaufrieren mit der Spritzmaschine aufstäubt. Bei dreimaliger Ausführung wird nach jedem Bespritzen getrocknet. Der entstehende dünne Überzug ist gerade genügend, um die Prägung zu erhalten. Dem Amylformiat kommen als Vorteile seine genügende, aber nicht zu große Flüchtigkeit und dadurch bedingte geringere Feuergefährlichkeit sowie sein im Verhältnis zu Amylacetat weniger penetranter Geruch zugute.

An dieser Stelle sei auch auf eine D. R. P., Anmeldung Nr. 18 052, ein Verfahren zur Herstellung seidenähnlicher Effekte betreffend, von A. Fränkel und L. Lilienfeld, hingewiesen. Möglichst feines, sublimiertes Molybdäntrioxyd wird mit einem gelösten, geeigneten Fixiermedium, z. B. mit einer 5—10%igen alkoholischen Lösung von Zelluloid oder auch eines möglichst farblosen Harzes, gemischt. Die so entstandene Druck- oder Auftragmasse verwendet man dazu, um die betreffende Unterlage (z. B. Stoffe, Papier oder Leder) von Hand oder mit der Maschine zu bedrucken oder ganz zu bedecken. Darauf wird getrocknet und zur Erhöhung des Glanzes der Wirkung eines Frictions- oder Seidenfinishkalanders unterworfen. Die durch Molybdäntrioxyd erzielten Resultate sollen einen der Seide nahe kommenden Glanz hervorrufen⁶⁾.

Auf ein Verfahren zum Tränken von Nitrozellulosefasern oder daraus hergestellter Gewebe mit Leuchtsalzlösung⁷⁾ wurde bereits in einem Referate (diese Z. 18, 1637 [1905]) hingewiesen. Die nicht denitrierten Fäden werden durch Behandlung mit Säuren zum Quellen gebracht, um ihnen die Fähigkeit zu verleihen, die Leuchtstoffe aufzunehmen. Die imprägnierten Fasern werden denitriert. Auf diesem Wege erhält man Glühkörper, welche nach dem Abbrennen 35—40% wasserfreies Oxyd hinterlassen.

4) Vgl. Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 334 (1905).

5) P. Krais, britisches Patent 17 242.

6) Österr. Woll- u. Leinen-Ind. 26, 291 (1906).

7) Boullier, D. R. P. 161 262.

Dem englischen Patent 9962 liegt ein Verfahren zugrunde, betreffend die Fabrikation undurchsichtiger Schichten durch Verdampfen der Lösungen von Pyroxylon, Kolloidumwolle, Zelluloid. Als Lösungsmittel dient Methylalkohol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Lösungsmitteln, z. B. Essigäther und Methylalkohol oder Alkohol, Äther und Essigester. Gefärbte, un durchsichtige Schichten lassen sich durch Zusatz von Farbstoffen oder Pigmenten verschiedener Art herstellen. Solche Schichten finden namentlich als Überzüge für Glas, Holz, Leder und Papier Anwendung, namentlich für die Herstellung von schwarzem Einwickelpapier für Rollfilme⁸⁾.

Zahlreicher sind die Neuerungen auf dem Gebiete des Kupferoxydammoniumverfahrens. Auf eine Verbesserung in der Herstellung von Lösungen der Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd in einem für Gewinnung künstlicher Fäden geeigneten Konzentrationsgrade, sowie auf die rationelle Wiedergewinnung von Ammoniak, bezieht sich ein französisches Patent 346 722 von R. Linkmeyer. Es ist festgestellt, daß sich die Auflösung der Zellulose sehr rasch vollzieht, wenn man dieselbe vorher mehrere Stunden in ein schwaches Bad von Kupferoxydammoniak bringt und dann erst die Behandlung mit einer konzentrierten Kupferoxydammoniaklösung folgen läßt. Der erhaltenen Lösung läßt sich ein großer Teil ihres Ammoniakgehaltes entziehen, ohne daß eine Fällung der gelösten Zellulose eintritt. Während man bisher bei dem Kupferoxydammoniakverfahren die gesamte Ammoniakmenge in der Zellulolösung beließ, um sie später in Form des der angewandten Säure entsprechenden Salzes abzuscheiden, wenn die Fäden erhärtet sind, erhält man bei dem neuen Verfahren einen großen Teil des Ammoniaks in gasförmigem, chemisch reinem Zustande wieder.

Nach der Patentvorschrift werden 7 g entfettete oder gebleichte Baumwolle mit 150 bis 180 ccm einer Kupferoxydammoniaklösung, die etwa 9 g Kupfer und 90 g Ammoniak im Liter enthält, behandelt. Darin läßt man die Baumwolle während einiger Stunden und saugt sie dann ab. Die Lösung erfolgt in 100 g Kupferoxydammoniakflüssigkeit, welche 16—18 g Kupfer und 250 g Ammoniak im Liter enthält, bei 10° oder besser bei noch niedrigerer Temperatur. Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge beschleunigt die Auflösung. Die filtrierte Lösung wird unter Bewegung der Masse so lange im Vakuum gehalten, bis sich nur noch wenig Ammoniak entwickelt; oder man entfernt dasselbe mit Hilfe eines Luftstromes, welcher durch die Masse geblasen wird, bis auf den gleichen Restgehalt. Den Umstand, daß man der Lösung einen großen Teil des Ammoniakgehalts entziehen kann, ohne daß Fällung der Zellulose eintritt, sucht man aus dem Freiwerden von Ammoniak bei dem Lösungsvorgange zu erklären. Jedenfalls muß das in der Fällflüssigkeit sich bildende Ammoniumsalz ebenfalls auf Ammoniak verarbeitet werden, da-

8) Vgl. D. R. P. 161 213 der A.-G. für Anilinfabrikation: Verfahren zur Darstellung undurchsichtiger Kolloidum- oder Zelluloidschichten. Ref. diese Z. 19, 497 (1906).

mit einer völlige Materialausnutzung gewährleistet ist⁹⁾.

Nach Prud'homme erhält man ein Reagens, welches ein außerordentliches Lösungsvermögen für Zellulose besitzt, durch Zusatz einer gewissen Menge von kaustischem Kali zu einer ammoniakalischen Kupferlösung. Z. B. werden 10 g kristallisiertes Kupfervitriol in 30 g Wasser gelöst und zu 80—100 ccm starkem, wässrigem Ammoniak hinzugesetzt, worauf noch 9 g kaustisches Natron von 40° Bé. hinzugefügt werden können, ohne Trübung zu veranlassen. Baumwollgarne, welche 2 Minuten in diese Lösung eingetaucht werden, schwellen rasch auf und nehmen nach dem Spülen und Säubern pergamentartiges Aussehen an¹⁰⁾.

Im Gegensatz zu der Kupferoxydammoniak-Vorbehandlung der Zellulose steht die Vorschrift des französischen Patentes 345 687 von J. Folz zur Darstellung einer für die Kunstseidefabrikation geeigneten Zellulose. Baumwolle oder Zellulose wird mit einer Lösung von 30 kg Soda und 50 kg Ätznatron in 1000 Litern Wasser pro 100 kg Zellulose behandelt, und zwar in geschlossenem Behälter. Man stapelt die Baumwolle schichtenweise auf ein durchlochtes Blech und treibt die Lauge bei einer Temperatur von 119° und einem Druck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre mittels einer Pumpe hindurch, wobei mit Hilfe einer Wärmevorrichtung in Gestalt von Schlangenröhren die Flüssigkeit auf konstanter Temperatur gehalten wird. Der Vorgang dauert etwa 4 Stunden. Auf diese Weise vorbehandelte Zellulose löst sich zu 8—10% binnen 24 Stunden in der Kälte in Kupferoxydammoniak oder in Chlorzink.

Bei dem D. R. P. 162 866 von J. P. Bemberg¹¹⁾ handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, in Ammoniak zu einer hochkonzentrierten Lösung löslichen Kupferhydroxydzellulose. Das Zellulosematerial wird mit Zementkupfer gemischt und letzteres sodann auf der Zellulose in Hydrat übergeführt.

Mit der Herstellung von Kunstseide-fäden beschäftigen sich folgende Patente: Das englische Patent 21 988 von Meister Lucius & Brünning sucht die Gewinnung seidenartiger Fäden aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak zu bewerkstelligen, wobei man kaustisches Natron als Fällungsmittel benutzt. Die Lösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt ist und etwa 5% Zellulose enthält, läßt man unter Druck in die kaustische Natronlösung von ca. 40% Stärke eintreten. Die Kapillarröhrchen werden mit einem zweiten Röhrchen umgeben, durch welches das kaustische Natron langsam hindurchpassiert wird. Beide Röhrchen besitzen eine abwärts geneigte Richtung. Der fertige

⁹⁾ Siehe das amerikanische Patent 795 526. Die Umgehung des Mercerisierprozesses, die Zellulose durch eine Vorbehandlung mit Natronlauge für Kupferoxydammoniak löslich zu machen, durch eine Vorbehandlung mit verd. Kupferoxyd ammoniak, soll in bezug auf den erreichbaren Effekt in keinem Verhältnis zu dem mit Natronlauge erreichbaren stehen. Z. f. Farb.- u. Textilind. 5, 20 (1906).

¹⁰⁾ Lpz. Färberztg. 54, 141 (1905).

¹¹⁾ Vgl. Referat diese Z. 18, 1989 (1905).

Faden wird auf eine Trommel aufgewunden, dann mit 12%iger Schwefelsäure und schließlich mit Wasser unter Spannung des Fadens gewaschen.

Auch nach dem französischen Patente 347 960 von R. Linkmeyer¹²⁾ wird Natron- oder Kalilauge zur Gewinnung des Fadens beim Austritt aus der Spinnvorrichtung benutzt. Die so erhaltene Kunstseide soll sich von der auf andere Weise mit anderen Fällungsmitteln erhaltenen Produkten durch ihre blaue Färbung und besondere Durchsichtigkeit des Fadens unterscheiden, Eigenschaften, die ein besonders seidenartiges Aussehen erhöhen helfen. Nach der Befreiung der Fäden von überschüssigem Alkali, von Ammoniak und Kupfersalzen mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure sollen Glanz und Durchsichtigkeit gewahrt bleiben und ein leichtes Opalisierungsvermögen hervortreten. Bei großer Widerstandsfähigkeit, auch im feuchten Zustande, wird der so gewonnenen Kunstseide nach dem Trocknen unter Streckung ein besonders hoher Grad von Glanz zugeschrieben¹³⁾.

Ganz besonderes Interesse kommt einem Verfahren der Erzeugung künstlicher Textilfäden aus Zellulolösungen nach dem D. R. P. 154 507 von E. Thiele zu. Nach dieser Methode ist es möglich, die Kunstseidefäden bis zu einer Feinheit auszuziehen, welche derjenigen der Naturseide völlig gleichkommt, aber auch die Elastizität und Festigkeit des Fadens derart zu steigern, daß eine Verwendung zu Webwaren in hohem Grade ermöglicht wird. Von diesem Standpunkte aus bedeutet der Inhalt des genannten Patents ohne Zweifel einen ganz erheblichen Fortschritt auf dem Gebiete der Kunstseidefabrikation. Eine hochkonzentrierte Lösung von Kupferoxydammoniakzellulose gelangt ohne Anwendung von besonderem Druck aus einem höher gelegenen Behälter mittels mehrerer, etwa 1 mm weiter Ausflußöffnungen durch die Seitenwand in ein Bassin, welches als Fällflüssigkeit Äther enthält. Die zunächst an der Spitze der Ausflußöffnungen hängenden Tropfen der Kupferoxydammoniakzellulolösung werden mit Hilfe von Greifapparaten gemeinsam gefaßt und zu einer außerhalb des Bassins in einer Säure rotierenden Glaswalze geführt. Die aus der Fällflüssigkeit austretenden, mit Flüssigkeit genetzten Einzelfasern hängen fest aneinander und werden innerhalb oder außerhalb des Basses durch eine vor der Aufwickelvorrichtung laufende Führung zur Verteilung auf derselben hin und her geleitet.

Nach einem Zusatzpatent D. R. P. 157 157 wird das Ausziehen der Fäden in dem langsam wirkenden Fällungsmittel durch das eigene Gewicht des herabsinkenden Fadens bewirkt. Der aus der Spinnöffnung austretende Faden passiert zunächst zur Verfeinerung eine genügend hohe Schicht des langsam wirkenden Fällungsmittels und tritt dann sofort beim Herabsinken in das darunter geschichtete oder

¹²⁾ Vgl. Lpz. Färberztg. 54, 393 (1905).

¹³⁾ Nach dem englischen Patent 1501, 1905, desselben Patentnehmers läßt man die Lösung der Kupferoxydammoniakzellulose bei der Fadenbildung zunächst verd. Schwefelsäure, dann kaustische Sodalösung von Mercerisierstärke und dann aufeinanderfolgend verd. Schwefelsäure und Wasser passieren.

in einem kommunizierenden Behälter befindliche, schnell wirkende Fällungsmittel ein. Dabei wird eine Verfeinerung des austretenden Fadens dadurch zu bewirken gesucht, daß der Fällungsflüssigkeit eine starke Strömung in der Richtung des Fadenaustritts erteilt wird¹⁴⁾.

Nach der deutschen Patentanmeldung 5859 vom 16./1. 1905 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G., gelingt es, ein robustes, hähnliches Produkt von hohem Glanze und großer Elastizität herzustellen, ohne daß eine Verklebung von mehreren Fäden erforderlich ist. Läßt man die Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch größere Kapillaren oder schlitzartige Öffnungen in das saure Bad austreten, so erhält man Fäden von so mattem Aussehen und geringer Elastizität, daß dieselben technisch wertlos sind. Wenn man jedoch nach der vorliegenden Patentanmeldung die durch Schwefelsäure ihres Kupfers und Ammoniaks beraubten Fäden oder Films nach dem Aufwickeln auf einen starren Zylinder in einem Bade von konz. Natronlauge einige Zeit rotieren läßt und dann erst bis zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser, eventuell unter Zusatz von ganz wenig Essigsäure wäscht und unter Spannung trocknet, so sind die erhaltenen Fäden glasartig und durchsichtig und zeigen große Festigkeit und Elastizität. Die Erklärung sucht man in folgendem Umstande. Nach der früheren Methode der Darstellung des in Schwefelsäure gesponnenen Fadens ging beim Austritt des Kupfers und Ammoniaks aus dem Zellulosemolekül unter Volumenvergrößerung eine Aufnahme von Wasser vor sich. Die beim Trocknen vor sich gehende Abspaltung von Hydratwasser bringt eine so weitgehende Veränderung der Fadenstruktur mit sich, daß der Glanz verloren geht. Im Gegensatz hierzu wird bei dem neuen Verfahren beim Austritt des Kupfers und Ammoniaks beim Spinnen in 35 bis 60%iger Schwefelsäure, dem Zellulosemolekül im Momente des Freiwerdens keine Gelegenheit zur Wasseraufnahme geboten, da bei der sofortigen Nachbehandlung mit Natronlauge zunächst das Natrium an die Stelle des Kupfers und eventuell des Ammoniaks tritt. Man erhält einen plastischen Faden von Natronzellulose, bei dessen Zersetzung mit verd. Säure beim Auswaschen des Natrons nur so geringfügig Wasser aufgenommen wird, daß beim nachfolgenden Trocknen unter Spannung keine ungünstige Veränderung erfolgt¹⁵⁾.

Zum Schluß muß noch auf die Versuche hingewiesen werden, welche zur Herstellung von Zelluloseslösungen Alkylamine zur Verwendung bringen¹⁶⁾. Die in Natronlauge befindliche Zellulose wird nach erfolgter Merzerisation mit Kupfersulfat versetzt, worauf man das natriumsulfathaltige Wasser entfernt. Nach dem Abpressen und Zerteilen folgt bei Vermeidung von Temperaturerhöhung, ein Zusatz von 33%iger, wässriger Monomethylaminolösung, welche die Lösung veranlaßt.

¹⁴⁾ Näheres siehe Referat diese Z. 18, 1864 (1905).

¹⁵⁾ Siehe das englische Patent 1501/1905 von R. Linkmeyer.

¹⁶⁾ Französisches Patent 357 171 von E. M. Friedrich. Referat diese Z. 19, 497 (1906).

Die Verarbeitung von Acetylzellulose auf Kunstseide scheint zur Herstellung einer konkurrenzfähigen Ware bis jetzt noch immer nicht geführt zu haben. Dem Ausgangsprodukte selbst, der Acetylzellulose, wurde jedoch fortgesetzt ein lebhaftes Interesse entgegengebracht. Eine kurze Übersicht über die bei der Herstellung von Acetylzellulose gemachten Erfahrungen findet sich in der schon oben erwähnten Arbeit von Bernارد¹⁷⁾. Von neueren Verfahren seien die folgenden hervorgehoben. Zur Herstellung von Triacetyleverbinden in der Zellulose setzt man die Zellulose nach dem D. R. P. 159 524 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 50° aus. Dabei erhält man ein Produkt, welches in Chloroform, Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Eisessig leicht, weniger löslich in Aceton und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester, Amylacetat und Glycerin ist. Beim Verdunsten der Lösungen bleiben farblose und durchsichtige Häutchen zurück. Diese sollen auch bei beträchtlicher Stärke, z. B. einer Dicke von 1/2 mm nicht brüchig sein, wie dies bei höher acetylierten Verbindungen der Fall ist. Konzentrierte Lösungen, besonders die Eisessiglösung des Triacetates, zeigen die charakteristische Eigenschaft, daß sie beim Eingießen in Flüssigkeiten, die Acetat nicht lösen, zu walzenförmigen Gebilden erstarren¹⁸⁾.

Nach einem anderen Verfahren¹⁹⁾ sollen Zelluloseacetate in theoretischer Ausbeute ohne Zuhilfenahme von Mineralsäuren erhalten werden, wenn man anstatt der Säuren das Dimethylsulfat anwendet. Je nach der zur Verwendung gelangenden Menge desselben lassen sich Acetate von verschiedenen Eigenschaften gewinnen. So erhitzt man beispielsweise auf dem Wasserbade 30 T. Baumwolle und 70 T. Essigsäureanhydrid, 120 T. Eisessig und 3 T. Dimethylsulfat bis zur gänzlichen Auflösung. Dann wird filtriert, das Filtrat in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Zellulosetetracetat gesammelt. Dieses erweist sich löslich in Essigsäure, Chloroform, Aceton, unlöslich in Alkohol und Äther. Eine geringere Ausbeute erhält man bei der Verwendung von 15 T. Dimethylsulfat oder noch mehr, an Stelle von 3 T., das entstehende Produkt löst sich jedoch auch in Alkohol. Das D. R. P. 163 316 von L. Lederer geht zur Acetylierung der Zellulose so vor, daß dieselbe oder zelluloseartige Substanzen zuerst mit schwefelsäurehaltigem Eisessig allein, dann unter Zusatz von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt wird. Näheres siehe Referat diese Z. 19, 204 (1906).

Nach der D. R. P.-Anmeldung B. 38 179 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vom 1./10. 1904 hat es sich ergeben, daß die Acetylierung der Zellulose bedeutend besser ausführbar ist, wenn dieselbe in feuchtem Zustande

¹⁷⁾ Diese Z. 19, 86 (1906).

¹⁸⁾ Vgl. die älteren Patente: Französisches Patent 317 007, 316 500, 319 848. D. R. P. 85 329, 86 386, 118 538, 120 713. Amerikanisches Patent 733 729. Englisches Patent 11 164/1902.

¹⁹⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 91 (1905). Französisches Patent 345 764 der Fabrique de produits chimique Flora.

mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt wird. Selbst bei Verwendung nur geringer Mengen Schwefelsäure geht die Acetylierung unter diesen Umständen sehr energisch vor sich, ohne daß die Bildung von Spaltungs- und Zersetzungprodukten beobachtet wird. Arbeitet man bei der Veresterung in der Kälte, so entstehen Acetylprodukte, welche in den Lösungsmitteln Chloroform, Eisessig, Anilin usw. schwer löslich sind und zu zähflüssigeren Lösungen führen, als die in der Wärme hergestellten Ester.

Bei diesem und den meisten übrigen Verfahren erfolgt eine Lösung der gebildeten Acetylzellulose in Essigsäureanhydrid und Eisessig, so daß man zur Abscheidung des Reaktionsgemisches mit Wasser beträchtlich verdünnen muß, was eine Zersetzung des nicht in Reaktion getretenen Essigsäureanhids zur Folge hat.

Nach dem Zusatz der D. R. P.-Anmeldung B. 38 180 vom 1./10. 1904 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich die Zellulose in ausgezeichneter Weise vollständig in Acetylzellulose überführen läßt, ohne daß die angewandte Zellulose, bzw. die entstandene Acetylzellulose, in Lösung geht. Das Verfahren gründete sich auf eine Behandlung der Zellulose mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure bei Gegenwart von solchen indifferenten organischen Mitteln, in welchen Acetylzellulose unlöslich ist, wobei von diesen Körpern so viel hinzugeben ist, daß das Lösungsvermögen des Essigsäureanhids und des Eisessigs für Acetylzellulose aufgehoben wird. Von den für diese Zwecke in Betracht kommenden Mitteln sind zu nennen: Benzol und seine Homologen, Äther, Monochlorbenzol, Benzylchlorid, Phenol, Essigester usw. An Stelle von Schwefelsäure lassen sich auch organische Sulfosäuren oder Phosphorsäure verwenden. Als Ausgangsmaterial kommen sowohl Zellulose in Gestalt von Baumwolle, Papier, Holzzellulose als auch Hydrozellulose in Betracht. Vor der Anwendung werden die Materialien mit Wasser durchfeuchtet. Die Einwirkung erfolgt dann schneller und glatter als bei Verwendung von vollkommen trockenem Material, welches höhere Temperaturen oder einen größeren Prozentsatz von konz. Schwefelsäure verlangt. Das neue Verfahren bietet die Möglichkeit der Acetylierung der Zellulose ohne Überführung in Lösung und gestattet es daher lose oder auch gesponnenen Baumwolle zu acetylieren, ohne eine Änderung der äußeren Form herbeizuführen. Ein weiterer Vorteil dürfte darin zu suchen sein, daß es gelingt, das überschüssige Anhydrid und den entstehenden Eisessig leicht zu regenerieren.

Beispielsweise werden 100 T. gereinigte lose Baumwolle durch Behandlung mit Natronlauge mercerisiert, durch Auswaschen von Alkali befreit, bis zu einem Wassergehalte von ca. 30% abgepreßt und alsdann in eine Mischung von 600 T. Essigsäureanhydrid, welches 0,25% konz. Schwefelsäure enthält, und 1800 T. Benzol eingetragen. Man erhitzt am Rückflußkühler auf 70—75° und hält bei dieser Temperatur, bis sich eine Probe in Chloroform vollständig auflöst. Darauf schleudert man, wäscht aus und trocknet. Bei Verwendung von schwefel-

säurerichem Essigsäureanhydrid geht die Acetylierung schon bei niedrigerer Temperatur vor sich.

In der Absicht, das Verhalten von Acetylervaten hydrierter Zellulosen gegen Salpetersäure kennen zu lernen, wurden von H ä u s e r m a n n²⁰⁾ Versuche angestellt, über welche bereits in dieser Zeitschrift referiert wurde²¹⁾.

Daß das Zelluloseacetat auch zur Herstellung von Z e l l u l o i d g e g e n s t ä n d e n Eingang gefunden hat, ergibt sich aus einem patentierten Verfahren von L e d e r e r²²⁾, nach welchem man, ähnlich wie aus Nitrozellulose, durch geeignete Zusätze auch aus Acetylzellulose eine elastische, hornartige Masse gewinnen kann. Als besonders geeignet für diese Zwecke erwiesen sich ein- oder zweiwertige Phenole oder im Kern substituierte Derivate derselben, z. B. Resorcin, Pyrogallol, Naphtol, Amidophenol, Salipyrin, Nitrophenol usw. I Gew.-T. Zelluloseacetat und 1,5 T. des Phenols schmilzt man bei etwa 40—50° zusammen. Sobald klare Lösung eingetreten ist, wird die Masse auf mäßig warme Glas- oder Metallplatten gegossen und allmählich zum Erkalten gebracht. Nach mehrtagigem Stehen der anfangs kautschukartigen Substanz findet Erhärtung statt, es bilden sich biegsame Platten, welche wie Zelluloid verarbeitet werden können, aber nicht dessen Entzündlichkeit besitzen. Eine Abänderung dieses Verfahrens findet sich in dem D. R. P. 151 918, wonach 1 T. Acetylzellulose mit 4 T. Phenol und 25 T. Aceton verarbeitet wird²³⁾.

Das D. R. P. 162 239 von Dr. Z ü h l u n d E i s e m a n n beschäftigt sich ebenfalls mit einem Verfahren zur Herstellung z e l l u l o i d a r t i g e r M a s s e n. Nitrozellulose wird mit Acetylzellulose oder mit anderen Zelluloseestern organischer Säuren und mit Kampfer in gemeinsamen, leicht flüchtigen Lösungsmitteln gelöst und die Lösung verdunstet²⁴⁾. Zelluloidartige Massen entstehen ferner nach dem D. R. P. 163 668 von Dr. C l a e s s e n dadurch, daß man eine in 96% Alkohol völlig lösliche Nitrozellulose in Verbindung mit leicht schmelzbaren Harzen oder Ceresin verarbeitet²⁵⁾.

Das D. R. P. 163 912 enthält ein Verfahren, zum Glänzendmachen von Zelluloidgegenständen²⁶⁾.

Um leichtentzündliches Zelluloid unentflammbar zu machen, wird nach dem französischen Patente 344 501 von W. C. P e r k i n zu einer Lösung von 1—2 T. Zelluloid in 3 T. Aceton eine alkoholische Lösung von Magnesiumchlorid oder von Aluminium- oder Calciumchlorid (1 T. Salz auf 2 T. Methylalkohol) hinzugegeben. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in der üblichen Weise weiterbehandelt²⁷⁾.

²⁰⁾ Chem. Ztg. 29, 667 (1905).

²¹⁾ Diese Z. 18, 1989 (1905). Vgl. ferner Berl. Berichte 38, 1859, 3531 (1905).

²²⁾ Lpz. Färberztg. 54, 142 (1905).

²³⁾ Siehe Referat diese Z. 18, 353 (1905). Daß die Acetylzellulose neuerdings auch als Verdickungsmittel in der Druckerei Anwendung findet, wurde schon früher hervorgehoben. (Z. Diese 19, 180 [1906].)

²⁴⁾ Näheres siehe Referat diese Z. 19, 498 (1905).

²⁵⁾ Siehe diese Z. 19, 204 (1906).

²⁶⁾ Diese Z. 19, 204 (1906).

²⁷⁾ Auf diesem Gebiete liegen auch die D. R. P. 155 774 von E. A. Deiß: Verfahren zum Verzieren

Das D. R. P. 155 745²⁸⁾ behandelt ein Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films oder Apprets und stützt sich auf die Darstellung der genannten Gegenstände mit Hilfe einer Zellulosehydratlösung, gewonnen durch Auflösen von Zellulosehydrat in einer sehr konz. wässerigen Ätzkali- oder Ätznatronlösung. Als Ausgangsprodukt dient Kunstseide abfall, welcher direkt in Natronlauge von 1,12 spez. Gew. gelöst wird, oder Baumwolle, die mit Schwefelsäure zunächst in Zellulosehydrat übergeführt wird. Auch das aus Viskose abgeschiedene Zellulosehydrat kann Verwendung finden. Die mit Natronlauge erhaltene gallertartige Lösung läßt man durch eine Kapillare in mäßig konz. Säuren, gesättigte saure Salzlösungen, z. B. Bisulfatlösung, oder auch in Ammoniumsalzlösungen austreten. Man erhält auf diese Weise einen festen, farblosen, glänzenden Film oder Faden, der nach bekannten Verfahren weiter behandelt wird. Werden in einer solchen Lösung Baumwollgewebe imprägniert und alsdann durch ein schwaches Säurebad gezogen, so schlägt sich das Zellulosehydrat zwischen und auf den Fasern des Gewebes nieder und führt nach dem Auswaschen und der üblichen Weiterbehandlung zu einem festen, glänzenden Appret²⁹⁾.

Um Kunstseide unverbrennlich zu machen, schlägt das belgische Patent 184 456 von W. Pollak und J. B. Köster die Behandlung derselben mit einer verdünnten Lösung von Natriumwolframat unter Zusatz von Ammoniak vor³⁰⁾.

Nichts Neues im Prinzip bietet das französische Patent 349 620 von J. M. de Sauvresac, welches das Überziehen von Fäden pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit Lösungen der Kolloide oder der Zellulose anstrebt. Die Fäden werden, bevor sie eine Drehung erhalten haben, in eine koni-

von Gegenständen mit Zelluloidschichten von verfließenden Konturen. (Ref. diese Z. 18, 353 [1905].) D. R. P. 156 413 der Compagnie Française du Celluloid: Verfahren zur Herstellung einer zur Vervielfältigung phonographischer Aufnahmen besonders geeigneten Masse. (Ref. diese Z. 18, 353 (1905).) D. R. P. 156 536 von A. Geipel: Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus dem Baste des Affenbrothaums Adansonia L. (Ref. diese Z. 18, 354 (1905).

²⁸⁾ Patent der Vereinigten Kunstseide-Fabriken Frankfurt a. M.

²⁹⁾ Über apparative Neuerungen siehe: Französisches Patent 345 343 der Société Française de la Viscose: Düsenkopf zum Spinnen der Viskose. (Ref. diese Z. 18, 434 [1905].) D. R. P. 163 293 von Fr. Cochius: Apparat zur Herstellung von Kunstseide. (Ref. diese Z. 18, 1989 [1905].) Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide D. R. P. 168 830 von La Société Generale de la Soie Artificielle Linkmeyer in Brüssel. (Ref. diese Z. 19, 497 [1906].) Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kolloidumseide. D. R. P. 165 331 von J.W.A. Davis. (Ref. diese Z. 19, 497 [1906].) Vorrichtung zur Gewinnung von Kunstdänen. Belg. Patent 183 198 von Linkmeyer. (Diese Z. 19, 205. [1906].)

³⁰⁾ Näheres siehe Referat diese Z. 18, 1637 [1905].

sche Spinnvorrichtung eingeführt, welche ein Kolloid oder Zellulose in Lösung enthält.

Um künstliche Seide, welche aus Viskose oder ähnlichem Zellulosematerial hergestellt wurde, zu bleichen³¹⁾, bringt man dieselbe nach dem Eintauchen in Wasser in eine neutrale 5%ige Lösung von Türkischrotöl bei etwa 40°, worauf nach erfolgtem Auswaschen die Bleichwirkung einer Lösung unterworfen wird, die wenig Natriumhypochlorit und Essigsäure enthält. Nach sorgfältigem Waschen wird getrocknet.

Ein Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und Films aus Viskose des belgischen Patents 186 556 von Serge Pisaré ist dadurch charakterisiert, daß zum Fällen der Viskose Salze organischer Basen, z. B. von Anilin, Pyridin usw. Verwendung finden.

Die Entfernung von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose erreicht man unter Anwendung eines luftverdünnnten Raumes nach dem D. R. P. 163 661 der Société Française de la Viscose in Paris³²⁾.

Bemerkenswert sind die Versuche, Rhodansalze, Rhodanammonium, Rhodankalium, Rhodannatrium usw. als Lösungsmittel für Zellulose heranzuziehen. Es gelingt, mit Hilfe einer heißen Rhodansalzlösung gesättigte Zellulolösungen zu gewinnen, welche sirupartige Konsistenz, eigentümlichen Geruch und ein kolloidumartiges Aussehen besitzen. Bei Anwendung reiner Rhodansalze erhält man farblose Lösungen, die beim Erkalten kautschukartig werden. Das Rhodansalz läßt sich durch Auswaschen entfernen. Die heiß in Fäden ausgezogene Masse läßt sich in ein Gespinst überführen, welches den Vergleich mit anderen künstlichen Seiden aushalten soll³³⁾.

Unter den neuesten Patenten zur Erzeugung von Kunstseiden findet sich ausnahmsweise auch ein solches, welches nicht die Zellulose, sondern das Kasein als Ausgangsmaterial wählt. (Belgisches Patent 185 997, französisches Patent 356 404 von Fr. Todenhaupt. (Siche auch Referat diese Z. 19, 498 [1906].)

Die bisher im Handel befindlichen Kunstseiden stehen noch immer in bezug auf Widerstandsfähigkeit und Elastizität hinter der Naturseide weit zurück und übertreffen dieselbe sehr wesentlich an Faserumfang. Daß in dieser Beziehung durch das Verfahren von Thiele ein großer Fortschritt zu verzeichnen ist, wurde bereits oben hervorgehoben. Eine Zusammenstellung der durchschnittlichen Faserbreiten von 4 Handelskunstseiden findet sich im 20. Jahrgang der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie³⁴⁾. Danach beträgt der Mittelwert der allgemeinen Durchschnittsbreite für Nitrozelluloseseide der Vereinigten Kunstseidefabriken, Frankfurt a. M., bei einer Handelssorte 29,10 μ, bei einer zweiten Handelssorte 33,40 μ, für Glanzstoff der Vereinigten Glanz-

³¹⁾ Amerikanisches Patent 805 456 von Ch. A. E. Landowne.

³²⁾ Näheres siehe Referat diese Z. 19, 205 (1906)

³³⁾ Bll. ind. Rouen 1905, 318.

³⁴⁾ Massot, Beiträge zur mikroskopischen Kenntnis neuer Textilfaserstoffe.

s t o f f - F a b r i k e n , Elberfeld, wurde als Mitteiwert $29,15 \mu$ bestimmt, während derselbe für Viskoseseide zu $30,83 \mu$ gefunden wurde. Bei der Quellung in Wasser konnte für den ersten Fall eine Vergrößerung der Faserbreite um rund 54, im zweiten um 36—44, im dritten um rund 40 und im letzten Falle um rund 45% festgestellt werden, so daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den genannten Handelsarten in diesem Punkte nicht besteht.

Es hat sich aus zahlreichen Untersuchungen ergeben, daß die Kunstseide eben soviel Luftfeuchtigkeit aufnimmt als die Seide. Das ermittelte Maximum betrug 13,99%, das Minimum 9,39%, der Durchschnitt 11,30%, der zulässige Feuchtigkeitsgehalt ist auf 11,00% normiert worden³⁵⁾.

Der Industria Tessila e Tintoria nach sind gegenwärtig in Europa folgende Kunstseidefabriken in Betrieb: Chardonnet, Lehner- oder Kolloidumseiden wird in den Fabriken in Besançon und in Tubize in Belgien hergestellt, ferner in den 4 Fabriken der Vereinigten Kunstseide-Fabriken Frankfurt a. M., in Kelsterbach a. M., Bobingen bei Augsburg, Glattbrügg und Spreitenbach bei Zürich, sowie in den Filialen in Rußland, Ungarn und Amerika. Auch die Société Anonyme de Droogenbosch Ruysbroek bei Brüssel ist hier noch anzufügen. Die Pauly-Seide (Kupferoxydammoniakseide) kommt für die Werke der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld in Niedermorschweiler und Oberbruch, sowie für die Compagnie de la Soie artificielle Parisienne de Givet (Nord) in Betracht, soll ferner in Izieux bei Lyon und demnächst auch in einer neu zu errichtenden Fabrik in Padua erzeugt werden. Kunstseide aus Viskose fabriziert man auf den Kunstseide- und Acetatwerken des Fürsten Henckell Donnersmarck in Sydowsaue bei Stettin, in den Werken der Société française de la viscose de Paris, sowie in Arc le Bataille in Frankreich. Außerdem sollen in Belgien und in der Schweiz einige Fabriken im Entstehen begriffen sein. Dazu kommt, noch die Jülicher- oder Astralinkunstseide nach dem Verfahren der Dynamit Nobel-Gesellschaft hergestellt, über welches noch keine besonderen Mitteilungen in die Öffentlichkeit gedrungen zu sein scheinen. Die im Jahre 1905 in Savar gegründete Ersteungarische Kunstseidefabrik arbeitet nach dem System Chardonnet und ist für eine Tagesproduktion von 800 kg eingerichtet mit einem Arbeiterbestand von 500 Mann. Die Fabrik soll mit französischem Kapital gegründet sein.

Über die Gültigkeit der Patente zur Erzeugung von Kunstseide nach dem Nitrozelluloseverfahren ist es in Frankreich zu Auseinandersetzungen unter den beteiligten Kreisen gekommen³⁶⁾. Die Gesellschaft der Chardonnet-Seide in Besançon gab die Erklärung ab, daß der Verwaltungsrat, gestützt auf die Entscheidungen der deutschen Gerichte, andere

Gesellschaften, welche zur Kunstseidefabrikation gleichfalls Nitrozelluloseverfahren verwerten würden als betrügerische Nachahmer betrachte und die Fabrikate solcher Gesellschaften auf dem Markte beschlagnahmen lasse. Die Société des Textiles Lyonaise, welche gerade die Absicht hat, nach dem Nitrozelluloseverfahren zu produzieren, antwortete auf diese Äußerung, daß sie diese Drohungen bei ihrer Verwirklichung mit der Gegenklage auf Schadensersatz beantworten würde, da sie die Auffassung der Soie de Chardonnet in Besançon, alle aus Nitrozellulose hergestellten Seiden zu monopolisieren, als eine ungerechtfertigte Maßnahme betrachte.

Daß sich die Kunstseide auch in Amerika Anerkennung verschafft, beweist ein Bericht der Silk Association of America³⁷⁾. Die Einfuhr belief sich im Jahre 1902 auf einen Wert von 459 253 Doll., 1903 auf einen solchen von 788 399 Doll., und 1904 wurde für 1 125 565 Doll. importiert, der Menge nach 214 781, 366 647 und 530 602 Pfund.

Auf dem Seidenbeschwerungskongresse in Turin vom 4.—6./9. 1905 wurde auch die Kunstseidefrage erörtert³⁸⁾. Die Gesamtproduktion für 1905 schätzte man auf 2—2½ Mill. Kilo, Zahlen, welche die für 1904 mit 1,4 Mill. Kilo sehr erheblich hinter sich lassen.

Unter den Daten, welche für die Gewinnung, Weiterverarbeitung und Veredlung der natürlichen Seide von Belang sind, ist zunächst auf einen Vorschlag hinzuweisen, welcher das Abtöten der Seidenkokons durch Kälte anstatt durch Hitze betrifft³⁹⁾. Man setzt die Kokons ungefähr einen Monat lang einer trockenen, konstanten Kälte bei Temperaturen bis -8° aus. Das Verfahren hat den Vorteil, keine Beaufsichtigung zu verlangen, ferner sollen sich die Kokons sehr gut abhaspeln lassen.

Als geeigneter Ersatz für das Maulbeerblatt beim Züchten von Seidenraupen soll sich das Blatt der Schwarzwurzel erwiesen haben⁴⁰⁾.

Ein französisches Patent 349 946 der Société Anonyme des filatures de Schappe beschäftigt sich mit einem Verfahren der Behandlung Fettstoffe enthaltender Seidenabfälle⁴¹⁾. Der Zweck des Verfahrens besteht in der Befreiung der Seidenabfälle von Fettstoffen und von Seidenleim. Die praktische Ausführung gründet sich in Folge davon auf die Kombination von zwei Behandlungen, die in bestimmter Reihenfolge zur Anwendung kommen. Zunächst wird mit Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, eine Fettextraktion vorgenommen, dann in bekannter Weise entbastet. Als Vorteil des Verfahrens wird eine Erhöhung der Qualität der Seidenfaser geltend gemacht, da die vorhergehende Entfettung die völlige Entbastung begünstigen soll und ferner die Gewinnung der Fettstoffe durch Abdestillieren des Lösungsmittels, Um-

³⁵⁾ Lpz. Färberzg. 54, 422 (1905). Die Kunstseidefabrikation und ihre Gegner.

³⁶⁾ Siehe Referat diese Z. 19, 302 (1906).

³⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 1434 (1904).

³⁸⁾ Vgl. Referat diese Z. 19, 203 (1906).

³⁹⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 557 (1905).

³⁵⁾ Österr. Woll- u. Leinen-Ind. 24, 505 (1904).

³⁶⁾ Färber-Ztg. 16, 207 (1905).

stände von so geringer Bedeutung, daß dieselben die Kosten des Verfahrens nicht aufwiegen können⁴²⁾.

Das D e g u m m i e r e n (Entbasten) der Rohseide erreicht man nach dem französischen Patent 345 173 der S o c i é t é S c h m i d f r è r e s durch Behandlung der auf Haspeln befindlichen Seide mit heißem Seifenschaum, welcher mit Hilfe komprimierter Luft erzeugt wird.

Da die Seide beim Entbasten eine Verkürzung des Fadens erleidet, kann man dieselbe nicht gut in Form von Garnkopsen dieser Operation unterziehen, weil bei der erfolgenden Zusammenziehung der Durchgang der Flüssigkeit sehr erschwert würde. Wickelt man aber mit der Seide gleichzeitig auch Baumwolle, Flachs, Wolle usw. auf die Bobine, so bleibt das Ganze gegen Flüssigkeit gut durchlässig, so daß eine Entbastung auch in dieser Form ermöglicht wird⁴³⁾.

An dieser Stelle möge auch daran erinnert sein, daß es gelungen ist, das Seidenfibroin in ein Pepton zu verwandeln⁴⁴⁾. Ein neueres französisches Patent 355 805 vom 1./7. 1905 der A.-G. für A n i l i n - f a b r i k a t i o n bedient sich zu diesem Zwecke folgenden Verfahrens. Man löst 8 T. gut getrocknetes Seidenfibroin in 50 T. Schwefelsäure von 80%, ohne daß die Temperatur 25° übersteigt. Nach ungefähr 3 Tagen ist die Reaktion so weit beendet, daß durch Alkohol keine Ausscheidung mehr erfolgt. Alsdann gießt man in ein Gemisch aus 10 T. Eis und 30 T. Wasser, neutralisiert mit 15 T. Calciumcarbonat und kocht. Der Niederschlag wird filtriert und die klare Flüssigkeit im Vakuum verdampft.

Die große Bedeutung, welche die Frage der S e i d e n b e s c h w e r u n g fortgesetzt beansprucht, bringt es mit sich, daß gerade auf diesem so viel umstrittenen Gebiete Veränderungen angestrebt wurden, deren Ergebnisse jedoch als wirkliche Erfolge vorläufig nicht angesehen werden können. Vorschläge zu Verbesserungen beim Beschweren von Seiden finden sich in dem französischen Patente von A. B u s s y. Entgegen dem seither üblichen Verfahren verwendet die neue Methode keine Zinn-, sondern nur M a g n e s i u m -, E i s e n -, C h r o m -, Z i n k -, M a n g a n -, B l e i -, B a r y u m -, S t r o n t i u m - oder C a l c i u m - s a l z e . Die Zinnbehandlung soll durch eine solche mit löslichen Ölen, z. B. mit S u l f o o l e a t e n , O l e a t e n u s w . ersetzt werden, welche mit den genannten Metallsalzen unlösliche Oleate eingehen. Die letzteren können dann noch weiter mit Kieseläsäure oder Phosphorsäure in Verbindung gebracht werden. Das Beschwerungsverfahren würde sich alsdann folgendermaßen gestalten: Die Seide wird mit der Lösung eines Oleates imprägniert, passiert ein kaltes oder warmes Bad, welches anorganische oder organische Salze der genannten Metalle enthält, die mit Oleaten gelatinöse, nicht stäubende

⁴²⁾ Über ein Verfahren und Vorrichtung zum Konditionieren von Seide und sonstigen Textilfasern nach D. R. P. 164 244 der Società Anonyma Cooperativa a Capitale Illimitato per la Stagionatura el'Assago delle Sete ed affini in Mailand, (siehe Ref. diese Z. 19, 303 [1906].)

⁴³⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 230 (1905).

⁴⁴⁾ E. F i s c h e r , Chem.-Ztg. 26, 940 (1902).

Verbindungen bilden, worauf gewaschen wird. Darauf schließt sich eine Passage durch Natriumphosphat, Natriumsilikat und abermaliges Waschen. Die einzelnen Ausführungen können zur Erhöhung der Erschwerung wiederholt werden.

Praktische Nachprüfungen dieses Verfahrens, welches das teuere Zinn vollständig auszuschalten bestrebt ist, haben nun, wie zu erwarten war, gezeigt, daß durch diese Methode ein brauchbarer Erfolg nicht erzielt werden kann⁴⁵⁾. Zunächst sind die der Seide einverleibten Bestandteile der Erschwerung nur mechanisch appliziert und nicht genügend säure- und seifenecht gebunden, ferner aber wird die Seide bei Gegenwart fettsaurer Salze g r i f f a r m und verliert ihre bekannten geschätzten Eigenschaften in bezug auf Krachen und Knistern beim Anfassen.

Auch das französische Patent 339 245 von H. J. W. L e r o n d i e r stützt sich auf ein Verfahren, welches in seinen Grundzügen von den seither üblichen Methode der Behandlung der Seide zwecks Erschwerung auf 80—100%, abweicht. Während man nach dem gegenwärtig noch üblichen Verfahren die Seide Doppelchlorzinn, Natriumphosphat mit Anschluß von Tonerdesulfat oder Wasserglas wiederholt passieren läßt, wobei jede Passage mit Zinnchlorid beginnt, soll die dem Patente zugrunde liegende Methode solche Beschwerungen mit nur e i n e m e i n z i g e n Z i n n s a l z b a d e ermöglichen. Nach Vollzug einer Serie der oben genannten Operationen, z. B. Doppelchlorzinn, Natriumphosphat, Natriumsilikat, läßt man nach dem neuen Verfahren eine andere Reihe von Operationen folgen, die aus abwechselnden, aufeinanderfolgenden Bädern von Wasserglas und Zinksalzen bestehen. Das Zink kann auch durch Aluminium, Eisen oder Magnesium ersetzt werden. Das Charakteristische dieser Methode sucht man in dem Umstande, daß jedes Bad die Seide für das folgende vorbereitet und aufnahmefähig macht. Das Zinksalzbad soll eine erneute Aufnahme von Wasserglas ermöglichen, und das Wasserglasbad eine erneute Aufnahme von Zinksalzen gestatten, so daß der Vorgang eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen aufweisen würde, wie er sich bei dem Erschwerungsprozesse zwischen holzessigsaurer Eisen und Gerbstoffen abspielt. In die Reihe der genannten Bäder können auch Tanninpassagen eingeflochten werden. Im wesentlichen würde die Erschwerung der Seide bei dieser Ausführungsweise neben wenig Zinn aus Metallsilikaten bestehen.

Gestützt auf die Anschauung, daß bei der üblichen Metallerschwerung der Seide sich zwischen den Teilchen der Fibroinsubstanz kristalline Ablagerungen, wenn auch nur in mikroskopischer Form, bilden können, welche dann bei den Vorgängen des Verwebens und bei dem Gebraue möglicherweise zu Beschädigungen des Fadens führen und dessen Brüchigwerden unterstützen, wird nach dem amerikanischen Patent 792 218 von F. R. J o c h e n vorgeschlagen, die mit Metallsalzen erschwerte Seide in einem schwach alkalischen Bade aus Kasein und Natriumphosphat nachzubehandeln, um die Ablagerung von Kriställchen zu erschweren. An Stelle von Kasein sollen auch a n d e r e E i w e i ß p r ä -

⁴⁵⁾ Vgl. H e e r m a n n , Z. f. Farb.- u. Tex-tilind. 4, 275 (1905).

p a r a t e, Eieralbumin, Blutalbumin usw. Verwendung finden. Der Glanz der Seide wird durch diese Nachbehandlung *a n g e b l i c h* nicht beeinträchtigt. Bei der Nachprüfung dieses Verfahrens ergab es sich, daß die Anwendung von Kaseinphosphat gegenüber Phosphat allein nur eine sehr geringe Mehrgewichtszunahme bei der ersten Passage bedingt. Auch die Gesamtzunahme des Gewichts bei der fertigen Erschwerung ist eine im Verhältnis zu dem gewöhnlichen Verfahren unbedeutende⁴⁶⁾). Danach erscheint es doch fraglich, ob unter diesen Umständen wesentliche Erfolge in der angedeuteten Richtung erreichbar sind.

Während es früher nicht üblich war, Blauholzschwarz auf Seide ohne die Zuhilfenahme von Eisenbeize zu färben, ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, ein Tiefschwarz ohne Eisen oder mit wenig Eisen und mit Hilfe der Zinnphosphat- oder Zinnphosphatsilikatverschwerung herzustellen. Nach dem amerikanischen Patente 780 924 von J. Weidmann, das im Prinzip nichts Neues aufweist, wird die Seide mit Zinn erschwert, vorzugsweise mit angesäuertem Wasser gewaschen, kommt auf ein Bad von holzessigsaurer Eisen, wird wieder gewaschen und gelangt schließlich auf ein Katechubad, in welchem schon mehrere von der Schwarzbeize kommende Partien behandelt wurden, das aber mit frischer Katechulösung und entsprechend der gewünschten Nuance mit Blauholzextrakt und Gelbholzextrakt verstärkt wurde und bei 70° zur Anwendung kommt. Ein Blauholzseifenbad und die übliche Arivage schließt den Prozeß ab.

Vor dem Abkochen erschwert man, um Seide blauschwarz zu färben, nach dem englischen Patent 6728 von J. A. Strup. Die Rohseide kommt in der üblichen Weise auf Zinn, Phosphat- und Silikatbäder, mit oder ohne Zusatz von anderen Salzen, wird dann auf Eisenbeize gestellt und anschließend daran auf Katechu. Nach dem nun folgenden Abkochen behandelt man sukzessiv mit Lösungen von Doppelchlorzinn, Natriumphosphat oder einem Alkali, wie Natriumcarbonat, auch Natriumsilikat, bis das gewünschte Gewicht erreicht ist. Auch mit Zink- oder Aluminiumsulfat kann die Seide vor oder nach jeder Behandlung mit Phosphat oder Silikat bearbeitet werden. Zuletzt gelangt die Seide auf die Schwarzbeize, wird gewaschen und mit Katechu, Blauholz und Gelbholz grundiert, schließlich mit Blauholz und Seife ausgefärbiert. Das Arbeiten mit Zinnphosphat, Eisen und Katechu bei der rohen, unabgekochten Seide bringt Verluste an Zinn und Gerbstoff und ist daher nicht empfehlenswert, auch hat das später folgende Degummieren einen Mehrverbrauch an Seife im Gefolge⁴⁷⁾.

Das D. R. P. 163 322 von C. E. Cartanjen betrifft die Erhöhung der Zersetzungsfähigkeit von Zinnchloridlösungen beim Beizen und Beschweren von Seide durch Zusätze von Natriumsulfat. Auf 2 T. Zinnchloridlösung von 50° Bé. kommt 1 T. Natrium-

sulfat. Die beschwerende Wirkung eines solchen, auf 30° Bé. verdünnten Bades ist die gleiche, wie die eines Bades aus reinem Doppelchlorzinn von 30° Bé. Stärke. Demnach würde das Verfahren eine Ersparnis an Chlorzinn herbeiführen.

Die schon häufig versuchte, aber praktisch nicht wohl durchführbare Erschwerung der Seide mit Bleisalzen wird von F. Düring neuerdings wieder in Vorschlag gebracht. Nach dem Abkochen behandelt man die Seide mit einer 30° Bé. starken Lösung von salpetersaurem Blei 3 Stunden lang. Dann wird ausgeschleudert und gewaschen, worauf man ein heißes Leimbad, und nach dem Ausschleudern anschließend daran abermals ein Bleinitratbad passieren läßt. Den Abschluß bildete ein heißes Seifenbad. Dem Bleiverfahren steht, abgesehen von der Giftigkeit der Bleisalze, auch der Umstand im Wege, daß die Seide in bezug auf Glanz und Griff verliert.

Das Beizen der Seide mit Metallsalzlösungen⁴⁸⁾ zwecks späterer Ausfärbung mit Beizenfarbstoffen besteht in der Regel darin, daß man die Seide über Nacht in das Beizbad taucht. Eine Beschleunigung dieses etwas langsamem Verfahrens durch Kochen läßt sich nicht erreichen, da die Seide alsdann glanzlos und trübe wird. Auch beim Beizen in der Kälte findet schon ein geringer Verlust an Glanz statt. Es hat sich nun gezeigt, daß dies verhältnismäßig nur wenig der Fall ist, wenn man mit Eisennitrat oder Eisenaalun, mit Tonerdesulfat, Chromnitrat oder Chromacetat und Titanchlorür bei 20—50° beizt. Geht man in der Temperatur bis auf 65°, so trübt sich das Beizbad, und die Seide verliert an Glanz. Das Nachlassen des Glanzes wird auf Strukturveränderungen der Seidenfaser zurückgeführt, auf welcher sich kleine Erhebungen von Ablagerungen der Beize bilden sollen, die bei 60—65° aufzutreten scheinen. Auch nach der Entfernung dieser Gebilde mit Hilfe verdünnter Säuren kehrt der Glanz in vollem Maße nicht zurück.

Es ist bekannt, daß die allgemein übliche Zinnphosphatsilikatcharge trotz aller wertvollen Eigenschaften die Dauerhaftigkeit der Faser ungünstig beeinflußt⁴⁹⁾. Unter den Versuchen zur Bekämpfung der Zersetzung und Veränderungen mineralisch hocherschwerter Seide muß besonders auf diejenigen von Meister hingewiesen werden⁵⁰⁾, welche einen Zusatz von Rhodansalzen zu dem sauren Avivierbade als schutzbietend befürworten. Nach den Angaben von Meister gelang es, mit Zinnphosphatsilikat hocherschwere Seide, welche schon nach 14 Tagen beim Liegen in der Sonne vollständig zerstört wurde, mit Hilfe von Rhodansalzen widerstandsfähig zu erhalten. Auf denselben Gegenstand bezieht sich das französische Patent 347 689 der Società Anonyma Cooperativa per la stagionatura et

⁴⁸⁾ G. Hurst, Färber-Ztg. 16, 333 (1905). Rev. mat. col. 1905, 187.

⁴⁹⁾ Über die vermutlichen Ursachen siehe diese Z. 18, 1886 (1905), Referat; ferner diese Z. 19, 204 (1906). Diese Z. 19, Heft 26: Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe.

⁵⁰⁾ Rhodanverbindungen zur Verbesserung der Haltbarkeit chargierter Seide. Chem.-Ztg. 29, 723 bis 725 (1905).

⁴⁶⁾ Heermann, Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 376 (1905).

⁴⁷⁾ Heermann, Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 552 (1905).

1' Assaggio delle sete et affini. Organzingarn beschwert und gefärbt von 30% über Parie wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit einer 1%igen Ammoniumsulfocyanatlösung, die mit Schwefelsäure angesäuert war, behandelt, während der andere Teil mit verd. Schwefelsäure allein in üblicher Weise aviviert wurde. Bei der Prüfung der Zerreißfestigkeit beider Proben nach 10tägiger Belichtung zeigten sich folgende Unterschiede: Die nur mit Schwefelsäure avivierte Organzinseide ergab die Festigkeit 43 g und die Elastizität 57 g. Dagegen zeigte die unter Zusatz von Sulfocyanat avivierte Organzin die Festigkeit 63 g und die Elastizität 135 g⁵¹⁾.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß man in den Rhodansalzen ein Mittel gefunden zu haben glaubt, um den spontanen rötlichen Flecken, die sich auf chargierten, hellgefärbten Seiden häufig bemerkbar machen, entgegenzutreten⁵²⁾.

Auf die Verhandlungen des Seidenbeschwerungskongresses in Turin vom 4.—6./9. 1905 wurde in dieser Zeitschrift schon hingewiesen⁵³⁾.

Die wenigen Jahre, seit welchen die deutsch-chinesische Seidenindustrie-Gesellschaft (Kolonialgesellschaft) in das Leben gerufen wurde, um den Betrieb der Seidenindustrie und den Seidenhandel in dem Schutzgebiete Kiautschou, dem Hinterlande desselben, Schantung, und in den deutschen Konsularbezirken Chinas in die Hand zu nehmen, haben es ermöglicht, den Fabrikaten der Gesellschaft mit dem Sitz in Tsingtau einen Markt zu eröffnen, wie er für Tussah seither nicht existierte. Die Fortschritte in bezug auf die Qualität der Ware gründen sich auf die Einführung rationeller Verfahren zur Hebung des Glanzes und der Gleichheit des Fadens. In der Spinnerei und Zwirnerei in Tsingtau sollen Gebäude für die Lagerung von 200 Mill. Kokons aufgeführt sein. Bei vollem Betriebe arbeitet die Fabrik mit 130 Produktionsmaschinen und soll imstande sein, jährlich mit etwa 2000 Arbeitern über 50 000 kg Seide herzustellen.

In einem Artikel über die Zukunft der französischen Seidenindustrie⁵⁴⁾ sind einige Ausführungen interessant, welche sich auf die Preise des Rohmaterials beziehen. Im Jahre 1894 betrug der niedrigste Preis für eine gute Qualität französischer Seide 35 Fcs. pro Kilo. Von da an fand fortgesetzt eine Steigerung statt. Im Januar 1902 wurden 47½ Fcs. für extra Cevennen Grège, zu Beginn des Jahres 1903 sogar 53 Fcs. gezahlt, und gegenwärtig stellt sich der Preis auf etwa 45 Fcs. pro Kilo. Von den 15 Mill. Kilo Seide, welche dem Verbrauch auf der ganzen Erde entsprechen, stammen 11 Mill. Kilo aus Asien. Frankreich erzeugt nur 700 000 Kilo Seide, und da der ganze Bedarf an Rohmaterial

des Landes 4 Mill. Kilo beträgt, so ist Frankreich in der Lage, 3 300 000 Kilo importieren zu müssen.

Mit der Streitfrage, ob der Farbstoff der Yamamaya in China und Japan, von dem pflanzlichen Chlorophyll verschieden ist oder nicht, beschäftigte sich J. Villard⁵⁵⁾ und stellte die Nichtübereinstimmung beider fest.

Unter den Angaben und Neuerungen, welche sich auf die Verarbeitung und Bearbeitung der Wollfaser beziehen, mögen die folgenden Erwähnung finden. Die Frage der Wirkung des Einfettens der Wolle auf den Spinnprozeß und später auf den Beiz- und Färbevorgang hat in letzter Zeit vielfach eine Erörterung und Beleuchtung erfahren durch die Anwendung neuer Fettungsmittel, unter welchen namentlich die sogenannten wasserlöslichen Öle, auf welche schon früher hingewiesen wurde, im Vordergrunde stehen⁵⁶⁾. Es unterliegt keinem Zweifel, daß aus der Herstellung eines mit Wasser leicht und dauernd emulgierbaren, die Geschmeidigkeit der Faser in befriedigender Weise befördernden, und durch Wasser allein gut und ohne Rückstand auswaschbaren Fettkörpers von genügend niedrigem Preise der Textilindustrie ein großer Vorteil erwachsen würde.

In neuester Zeit wird zu diesem Zwecke von der Öl Union Gesellschaft zur Erzeugung von Ölen für die Industrie in Wien ein neues Woll-einfettungsmittel unter dem Namen Spiccolit auf den Markt gebracht, welchem in dieser Beziehung hervorragende Eigenschaften zugeschrieben werden⁵⁷⁾. Während die sogenannten wasserlöslichen Öle häufig erst einen Zusatz von Ammoniak nötig haben, um sich mit Wasser emulsionsartig zu verbinden, bedarf man im vorliegenden Falle einer solchen Beimischung nicht, um die Verbindung mit Wasser herzustellen, ein Umstand, welcher auch eine gute Auswaschbarkeit erwarten läßt.

Unter denselben Gesichtspunkten werden nach einem Verfahren zum Ölen von Gespinstfasern von J. Singe und der Bradford Dyers Association⁵⁸⁾ als Ölungsmittel für Wolle und andere Tiersfasern beim Kämmen und Spinnen Acetin, Diacetin und Triacetin, eventuell unter Zusatz von Glycerin in Vorschlag gebracht.

Unter den neueren Verfahren zum Carbonisieren der Wolle ist auf die Anwendung von Natriumbisulfat hinzuweisen⁵⁹⁾, unter dessen Einwirkung die Pflanzenteile zwar vollständig mürbe werden und sich gut zerreiben lassen, dabei aber ihre natürliche Farbe behalten und niemals, auch nicht in starken Carbonisierflotten, verkohlt werden. Diesen Umstand benutzt man vornehmlich beim Carbonisieren rein weißer oder hellfarbiger Waren, die bei der Anwendung von Säuren durch die verkohlten Rückstände häufig

⁵¹⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 230 (1905).

⁵²⁾ O. Meister: Die spontanen, rötlichen Flecken auf chargierter Seide. Chem.-Ztg. 23, 528—529 (1905). Siehe diese Z. 18, 1886 (1905), Referat; 19, 203 (1906).

⁵³⁾ Vgl. Referat diese Z. 19, 302 (1906). Siehe Lpz. Färberztg. 54, 245 (1905). Staatliche Kontrolle zu exportierender Seidenwaren in Japan.

⁵⁴⁾ Lpz. Färber-Ztg. 54, 73 (1905).

⁵⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 140, 118 (1904). Vgl. Referat diese Z. 18, 196 (1905). Über Seide und Wolle als Farbstoffbildner siehe Referat diese Z. 18, 195 (1905).

⁵⁶⁾ Diese Z. 18, 1097 (1905).

⁵⁷⁾ Österr. Woll- u. Leinen-Ind. 26, 25 (1905).

⁵⁸⁾ Englisches Patent 1605.

⁵⁹⁾ Färber-Ztg. 16, 249 (1905).

anschmutzen. Hellfarbige oder weiße Waren sollen ferner beim Carbonisieren mit Natriumbisulfat weniger gelb oder trübe werden. Nachteile des Verfahrens erblickt man dagegen in der Möglichkeit der unvollständigen Zerstörung von Pflanzenteilen, deren vollkommene Entfernung besondere Aufmerksamkeit erfordert, während wiederum die beträchtliche Schonung des Wollmaterials Vorteile gewährleistet.

Die Trockencarbonisation⁶⁰⁾ erfolgt unter Anwendung von Salzsäuregas, welches man in eisernen, sich um ihre Achse drehenden Zylindern auf die Wolle einwirken läßt. Nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ist der Prozeß beendet. Sobald das Salzsäuregas abgesaugt ist, erhitzt man noch zwei Stunden lang auf $90-110^\circ$, worauf die zerstörten Pflanzenteile in einem Klopfwolf entfernt werden.

Zum Entfernen der verkohlten Pflanzenteile⁶¹⁾ aus Geweben ist ein Apparat konstruiert worden, welcher die Ware direkt nach dem Carbonisationsofen empfängt. Das Gewebe wird zwischen drei Paar feststehenden und zwei Paar beweglichen Schienen hindurchgezogen. Die carbonisierten Verunreinigungen werden zerrieben und lassen sich durch Klopfen aus der Ware entfernen. Die Reinigungswirkung soll bei guter Schonung des Gewebes eine sehr energische sein.

Über den Einfluß von alkalischen Waschmitteln auf die Stärke von Wollgarn⁶²⁾ wurde in dieser Zeitschrift bereits referiert⁶³⁾. Ebenso wurden die Erfahrungen beim Chlorieren der Wolle⁶⁴⁾, das Trocknen und Übertrocknen der Wolle⁶⁵⁾ genügend besprochen.

Unter den Neuerungen diverser Art, welche sich auf verschiedene Faserstoffe des Gebrauchs beziehen, ist auf das amerikanische Patent 786 721 von Henry Spencer hinzuweisen, welches sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Ramie und anderen Faserarten wie Jute, neuseeländischem Flachs usw. bezieht, deren Fasern mit Kutose, Vaskulose und ähnlichen gummiartigen Stoffen durchsetzt sind. Das Verfahren läuft darauf hinaus, diese Stoffe auf möglichst einfache und billige Weise zu entfernen, um die technisch gebräuchlichen Fasern zu erhalten. Es wird weiter hervorgehoben, daß die nachteiligen, zu entfernenden Stoffe, welche die Sprödigkeit der Fasern veranlassen, zum großen Teile aus den Calciumsalzen von kompliziert zusammengesetzten, säureartigen organischen Körpern bestehen. Ge nannt werden Oleokutin, Stereokutin, Pektin usw. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens

⁶⁰⁾ Lpz. Färber-Ztg. 54, 487 (1905).

⁶¹⁾ Deutsches Gebrauchsmuster 245 301. Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 231 (1905).

⁶²⁾ Diese Z. 18, 1986 (1905).

⁶³⁾ Vgl. J. Meritt Matthews, J. Soc. Chem. Ind. 24, 659-662 (1905).

⁶⁴⁾ Fribiger, Lpz. Färberztg. 55, 17 (1906). Diese Z. 19, 688 (1906).

⁶⁵⁾ Lpz. Färberztg. 54, 171 (1905). Schutz der Wolle gegen hohe Hitzegrade, siehe diese Z. 18, 1989 (1905). Verfahren zum Entfetten von nasser Wolle, siehe diese Z. 18, 197 (1905). Verfahren zum Entfetten und Reinigen von Rohwolle, siehe diese Z. 18, 1637 (1905).

wird die Rohfaser mit einer 10%igen Lösung von Natriumaluminat auf etwa 94° unter Druck erhitzt. Dieser wird nach und nach vermindert, wobei man durch die aus den Faserteilen entweichende Luft das Eindringen der Lauge in dieselben zu erleichtern sucht. Nach Zugabe von weiterem Natriumaluminat erhöht man den Druck wieder durch Zufuhr von Dampf auf über 4 Atmosphären. Auf diesem Wege wird schließlich die Umsetzung der genannten Kalksalze zu oleokutinsaurem, stereokutinsaurem und pektinsaurem Natrium unter Bildung von Calciumaluminat erreicht. Nach dem Auswaschen der Natriumverbindungen wird die Fasermasse unter hohem Druck der Einwirkung von Kohlendioxydgas unterworfen, wobei die Zersetzung des noch in den Fasern befindlichen Aluminats unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd erreicht wird, ein Vorgang, welcher mit einem Aufblähen der einzelnen Faserelemente verbunden ist und deren Trennung voneinander günstig beeinflußt. Nach gründlichem Waschen wird schließlich der letzte Rest von Aluminiumhydroxyd durch eine Behandlung mit verd. Natronlauge entfernt.

Eine Maschine zum Sortieren von textilen Fasern nach ihrer Länge beschreibt das französische Patent 347 291 von N. Figin⁶⁶⁾.

Das französische Patent 346 791 behandelt eine Vorbereitungsmaschine für textile Pflanzenfasern von F. de Ballencourt. Um den Einfluß der vorbereitenden Arbeiten des Brechens, Schwingers, Hechelns usw. auf Pflanzenfasern zu vermindern, sollen die Einzugs- und Abzugswalzen der Anlegemaschinen und Streckwerke mit einer Riffelung versehen werden, welche dazu dient, die Fasern zu zerteilen, sie geschmeidiger zu machen, ihren Glanz zu erhöhen und sie von Schäberesten gänzlich zu befreien. Hierbei soll die Wirkung der Maschine so gesteigert werden, daß in besonderen Fällen die eine oder andere Vorbereitungsarbeit ganz fortfallen kann⁶⁷⁾.

Um aus Textilfasern hergestellte Stoffe, welche zum Verpacken von leicht flüchtigen Körpern, wie Essenzen und dgl. auf dem Transport dienen sollen, undurchdringlich zu machen, bedient man sich nach dem französischen Patent 348 108 von F. Duschelle und L. Witte folgenden Verfahrens. 10 kg Porzellanerde werden mit 2 kg Bleioxyd und 3 kg Glycerin vermischt, worauf man eine Lösung, die 50 kg Gelatine, 10 g Salicylsäure, 500 g Alaun und 2 kg Salz enthält, hinzugibt. Nach einem Erhitzen läßt man Abkühlen und setzt 200 g Ammoniumchromat hinzu. Nach Auftragen der Masse auf den Stoff wird derselbe in einem Gerbsäurebade und schließlich in einem Chromalaunbade behandelt⁶⁸⁾.

Ahnliche Effekte dürften nach der Vorschrift des französischen Patents 345 298 von R. Grimoin-Sanson erreicht werden, welche pulveri-

⁶⁶⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 245 (1905).

⁶⁷⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. 4, 179 (1905).

Über Wässerröste des Flachs siehe diese Z. 18, 108, (1905). Das D. R. P. 163 660 enthält ein Verfahren zur Zurichtung von Hede. Siehe Referat diese Z. 19, 304 (1906).

⁶⁸⁾ Lpz. Färberztg. 54, 465 (1905).

sierten Kork zum Überziehen von Geweben in Vorschlag bringt. Pulverisierter Kork wird im Autoklav mit einem Gemisch aus 100 T. Terpentinessenz, 20 T. Benzin, 10 T. Glycerin während zwei Stunden unter Druck auf 65° erhitzt, dann wird getrocknet und pulverisiert. Nachdem man den betreffenden Stoff mit einem Teile einer Lösung aus 100 T. Wasser, 5 T. Gelatine, 3 T. Kaliumbichromat, 1 T. Ammoniumbichromat und ferner mit 3—4 T. einer Lösung aus 10 T. Petroläther, 5 T. Paragummi, 3 T. Alkohol überzogen hat, wird das Korkpulver mittels eines Zerstäubers aufgetragen. Nach dem Trocknen, Lüften und Pressen deckt man mit Talk.

Vergleichende Versuche mit verschiedenen Wärmeschutzmitteln, die sich auch auf die Verwendung von verschiedenen Faserstoffen erstreckten, ergaben, daß das beste Wärmeschutzmittel für Dampfrohre aus abwechselnden Schichten von verfilzten Haaren und Asbest besteht, deren gute Wirkung auf die von dem Filz eingeschlossene Luft zurückgeführt wird⁶⁹⁾.

Auf die Arbeit von K. Fox über den Dichroismus gefärbter Fasern⁷⁰⁾ wurde schon in einem Referate dieser Zeitschrift hingewiesen⁷¹⁾. Ebenso kann bezüglich der Beobachtungen von Knecht⁷²⁾ über die eigentümliche Einwirkung des menschlichen Speichels auf gebleichte Baumwolle, welche die Farbstoffaufnahmefähigkeit erhöht, auf das Referat in dieser Zeitschrift verwiesen werden⁷³⁾. Über Zerstörungen von Baumwollfasern durch Pilzwucherungen berichtet Holle⁷⁴⁾.

Verschiedentlich sind Versuche gemacht worden, neue Pflanzenfaserstoffe für industrielle Zwecke heranzuziehen. Dies gilt beispielsweise von dem der Gattung Carex angehörenden Drahtgras, welches für die Herstellung von Stricken und Flechtwerken vorgeschlagen wird⁷⁵⁾. Eine dem Sisalhanf nahestehende Faser gewinnt man in Mexiko aus der Chivinillapflanze⁷⁶⁾. Auf die Verwendung von Kapok zur Verwendung zu prophylaktischen Zwecken wurde gleichfalls in dieser Zeitschrift schon verwiesen⁷⁷⁾. Dasselbe gilt für die Herstellung von Tauwerken, Netzen, Seilen usw. benutzbare Faser der Zapupepflanze des Staates Tuxpan in Mexiko⁷⁸⁾.

Das Kollodium wird bei der Herstellung von künstlicher Seide, zwecks Durchpressung durch die Spinndüsen, in einem mit dieser verbundenen Zylinder zusammengepreßt, der durch einen sich in dem Zylinder bewegenden Kolben in zwei Kammern

⁶⁹⁾ Lpz. Färberztg. **54**, 340 (1905); nach Z. Verein d. Ing.

⁷⁰⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 258 (1905).

⁷¹⁾ Diese Z. **18**, 1591 (1905).

⁷²⁾ Lpz. Färberztg. **54**, 375—376 (1905); nach Journ. of the Soc. Dyers and Col.

⁷³⁾ Diese Z. **19**, 303 (1906).

⁷⁴⁾ Z. f. Farb.- u. Textilind. **4**, 144 (1905).

Vgl. Referat diese Z. **18**, 1987 (1905).

⁷⁵⁾ Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

⁷⁶⁾ Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

⁷⁷⁾ Referat diese Z. **19**, 203 (1906).

⁷⁸⁾ Referat diese Z. **19**, 688 (1906). Vgl. das Referat diese Z. **19**, 203 (1906) über die Faserstoffe der Textilpflanzen Caraquota, Ibira und Aramina.

geteilt ist, von welchen die eine zur Aufnahme des Kollodiums, die andere hingegen zur Aufnahme des flüssigen Druckmittels bestimmt ist. Als solches kam bisher lediglich Wasser zur Verwendung, welches jedoch, sobald es infolge von Undichtigkeiten in den Kollodiumraum gelangte, zu Ausfällungen und zur Klumpenbildung führte. Bei Verwendung von Druckmitteln, welche Lösungsmittel für Zellulose sind, fallen diese Schäden weg.

Mitteilungen des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker.

Von Prof. Dr. J. H. VOGEL-Berlin.

(Eingeg. d. 12/4. 1906.)

Abwasser.

I.

Der Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker beabsichtigt, seinen Mitgliedern laufend Berichte technischer oder wissenschaftlicher Art über die Fortschritte auf den verschiedenen für die Vereinsmitglieder in Betracht kommenden Gebieten zu erstatten. Die Anfertigung solcher Berichte über die Reinigung, Beseitigung oder Verwertung der Abwasser, sowie über die damit im Zusammenhang stehenden Fragen habe ich übernommen. Aus diesem Grunde richte ich an alle Mitglieder sowie auch an die Firmeninhaber und Leitungen der Zellstoff- und Papierfabriken die Bitte, mir über alle Vorkommnisse auf diesem Gebiete regelmäßige Mitteilungen zukommen zu lassen¹⁾.

Dem ersten Sammelberichte schicke ich einen kurzen Überblick über den augenblicklichen Stand der Angelegenheit voraus.

a) Abwasser aus Papierfabriken.

Dem Umstände, daß man in Laienkreisen vielfach zwischen Papier- und Papierstofffabriken nicht zu unterscheiden pflegt, ist es zuzuschreiben, daß die Abwasser aus Papierfabriken nicht gerade selten zu den schädlichsten Abwassern gerechnet werden. Mir ist es in meiner Tätigkeit als gerichtlicher Sachverständiger wiederholt vorgekommen, daß man vorhandene Flußwasserverunreinigungen ohne weiteres Abwassern aus „Papierfabriken“ zuschrieb, wobei dann die bekannten Übelstände ausführlich beschrieben wurden, welche bei der Ableitung von Sulfitablaugen in wasserarme Vorfluter zu entstehen pflegen. Verschiedentlich war ich infolge derartiger Einwände auf gerichtliche Anordnung genötigt, zu untersuchen, ob tatsächlich von den genannten Fabriken so bedenkliche Abwasser abgeleitet würden, daß darauf die vorhandenen Verunreinigungen zurückgeführt werden könnten. In mehreren Fällen stieß ich dabei auf verhältnismäßig unschuldige Abwasser aus Papierfabriken, die in dem Vorfluter spurlos verschwanden und keinerlei üble Folgen hinterließen. Wenn in diesen Fällen für die Beteiligten keinerlei unangenehme Folgen entstanden, so ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß aus ähnlichem Anlaß einer Fabrik einmal recht fühlbare Unannehmlichkeiten erwachsen könnten.

¹⁾ Adresse: Berlin SW, Wilhelmstr. 9.