

des 15–40jährigen Durchschnitts der Rothamstädter Versuche (vgl. Bieler, Landw. Jahrb. 25, [1897]) festgestellt werden muß, daß hierbei schon für Roggen 360 000 kg Stickstoff erhalten werden, d. h. über das Doppelte des jetzigen gesamten deutschen Stickstoffverbrauches.

Auch wenn man diejenigen Mehrertragszahlen annimmt, welche Wagner bei seinen Untersuchungen über den Düngerwert des Salpeters und Ammoniumsulfats vereinzelt festgestellt hat, so erhält man doch für die Möglichkeit der Vergrößerung des Stickstoffbedarfes gewaltige Werte, da hierbei noch berücksichtigt werden muß, daß große Teile der Landwirtschaft, wie z. B. Forstkulturen, bis jetzt einer rationellen Stickstoffdüngung ermangelten, trotzdem schon Versuche mit so niedrigprozentigen Materialien, wie Straßenmüll, geradezu ausgezeichnete Resultate ergeben haben.

In der Auffindung neuer Quellen zur Darstellung primärer stickstoffhaltiger Produkte hat die deutsche Industrie eine Aufgabe von hoher wirtschaftlicher Bedeutung zu lösen; es ist Hoffnung vorhanden, daß ihr das um so leichter gelingen wird, als nach Lage der Verhältnisse sie hierbei nicht nötig hat, mit bestehenden Industrien zu konkurrieren, sondern zunächst nur dieselben zu ergänzen.

Die Kunstseide.

Von Dir. Dr. LEHNER, Zürich¹⁾.

(Eingeg. d. 11./6. 1906.)

Eine Fülle von Rätseln gibt dem Chemiker die unermüdllich schaffende Natur zum Lösen auf. Nicht allein, was die an ihren Standpunkt gebundene Pflanze erzeugt, z. B. die herrlichen Farbstoffe, welche in ihrer innersten Zusammensetzung durch eine geniale Zergliederung in ihren kompliziertesten Zusammensetzungen uns heute klar vor Augen stehen, und wodurch es uns ermöglicht wird, im Laboratorium die Natur zu kopieren, auch das Tierreich bietet uns Vorbilder, welche wir berufen sind, zu erschließen.

Einen Faden, gleich den Spinnen und der Seidenraupe künstlich zu erzeugen, ist ein solches Problem. Dies hat schon der treffliche Beobachter Réaumur im Jahre 1734 angeregt. Bei dem damaligen Stande der Chemie blieb es jedoch bei dieser Anregung, und es mußte die Chemie als Wissenschaft sich erst entwickeln, um hier nähere treten zu können. Allerdings sind wir auch heute noch nicht so weit, ein dem tierischen Produkt in chemischer Hinsicht gleichkommendes Material zu erzeugen, und dadurch ist der Name „Seide“ bei unserem Kunstprodukt nicht gerechtfertigt. Immerhin ist aber der Ausgangspunkt sowohl bei dem natürlichen, bei der Raupe die Nahrung, als dem Kunstprodukt der gleiche, es ist die Zellulose, und das Aussehen der beiden Endprodukte differiert sehr wenig.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg, am 7./6. 1906.

In dem Buche des Herrn Dr. Süvern: „Die künstliche Seide“, sind ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung eingehend sachgemäß geschildert, sowie auch durch ausgezeichnete Vorträge der Herren Proff. Dr. Witt, Dr. Stockmayer und anderer, weitere Kreise damit bekannt gemacht worden.

Ich möchte im folgenden als Veteran, der von den ersten Anfängen an mitgearbeitet hat, mich auf die historische Entwicklung dieser neuen Industrie beschränken und hierdurch irrige Traditionen berichtigen.

Durch die Entdeckung der Schießbaumwolle und des daraus bereiteten Kollodiums, aus welchem durch Erstarren der Lösung sich feste Häutchen und Fädchen bilden ließen, war dem ursprünglichen Gedanken Réaumur eine feste Unterlage gegeben. In dem englischen Patente von Audemars von Lausanne im Jahre 1855 werden zur Herstellung künstlicher Seide Maulbeerzweige, also Zellulose, durch Nitrieren in Schießbaumwolle übergeführt, in Ätheralkohol gelöst, welcher Lösung noch eine ätherische Lösung von Kautschuk zugesetzt wird. Eine Stahlspitze, welche in die zähe Mischung eingetaucht wurde, ermöglichte das Ausziehen von Fäden, die, an der Luft erstarrt, auf einer Spule aufgewickelt wurden. Die Idee Réaumur's als solche war damit zur Verwirklichung gebracht. Sie war jedoch technisch nicht derart durchgeführt, daß dieses Verfahren in die Praxis Eingang finden konnte, und geriet in Vergessenheit. Dreißig Jahre lang ruhte nun diese Sache. Mittlerweile hatte sich die elektrische Industrie entwickelt, und speziell für die Beleuchtung wurde die Beschaffung von Glühfäden, d. h. Kohlenfilamenten für elektrische Glühlampen nötig, welche eine homogene und kompakte Textur, sowie einen überall gleichen Querschnitt zeigen mußten. Die verkohlte Bambusfaser, welche zuerst benutzt wurde, genügte diesen Anforderungen nicht vollständig. Es waren die Engländer Swan, Wyne und Powell, Weston, Swinburne, Crookes, welche vom Jahre 1882 ab Lösungen von Zellulose, resp. Nitrozellulose, hierzu in Anwendung brachten. Diese Zelluloselösungen wurden durch Ausspritzen aus enger Öffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit zum Koagulieren gebracht und dadurch zu regulären Fäden von unbegrenzter Länge umgewandelt. Hier begegnen wir also zum ersten Male einer Fadenerzeugung, wie sie uns die Natur als Vorbild zeigt. Diese Fäden, welche schließlich aus reiner Zellulose bestanden, repräsentierten demnach die sogenannte künstliche Seide und wurden von den Genannten fabrikmäßig hergestellt. Aus diesen Fäden erzeugten sie durch Carbonisierung reine Kohlenfäden. Sie gingen also in ihrem Endziel noch einen Schritt weiter, als allein zur Erzeugung künstlicher Fäden nötig gewesen wäre, sie hatten auch eine spezielle lohnende technische Verwendung für dieselben gefunden. Die künstlichen Fäden als solche wurden demnach nicht für sich selbst vermöge ihres Glanzes als Ersatz für Seide zu letzterer Verwendung erzeugt, sondern waren nur ein Zwischenprodukt. Die Erfinder, insbesondere Swan, erkannten jedoch diese andere technische Nutzbarmachung, außer zu Glühfäden, sehr wohl. In der Generalversammlung der Gesellschaft für chemische Industrie in London

wurden am 4./12. 1884 Muster künstlicher Seide gezeigt, beschrieben als ein neues Gespinnstmaterial, erzeugt mittels Druck, gepreßt durch eine feine Öffnung aus Pyroxylin, einer Erfindung des Herrn I. W. S w a n. Diese Mitteilung findet sich in „The J. Soc. Chem. Ind.“ 4, 34, 29./1. 1885. Weiter waren in der Ausstellung für Erfindungen in London 1885 neben der Ausstellung für den elektrischen Teil von S w a n seidene Tücher ausgestellt, gemacht von denitrierten Fäden, welche auch die Basis bilden der Glühfäden, hergestellt aus einer Flüssigkeit durch Druck aus enger Öffnung. Beschrieben wird dies in der Zeitung „Engineering“ 1885, 39, 10./7. Lord M a s h a m, alias L i s t e r, der bekannte, inzwischen verstorbene Erfinder und Großindustrielle, hatte sich zu der Zeit, nach persönlicher Mitteilung mir gegenüber, mit dem Gedanken getragen, dies Verfahren im großen Maßstabe durchzuführen. Es scheiterte jedoch dies an den damaligen hohen Alkoholätherpreisen, da bei Herstellung dieses Artikels hiervon große Mengen nötig waren. Die Herstellungskosten dieses Produktes wurden dadurch, gegenüber der Naturseide, zu hoch. Für die Herstellung von Glühfäden nach dem S w a n - schen Verfahren kam diese Preisfrage weniger in Betracht, da auf den Einzelfaden wenig entfällt, und hier die gute Qualität bezahlt wird.

Das S w a n - sche Verfahren wurde im Jahre 1884 auch in Deutschland patentiert, nachdem es vorher bereits in England 1883 patentiert und praktisch durchgeführt hatte. Es werden nach diesem Verfahren künstliche Fäden erzeugt, indem Kollodium in einer Flüssigkeit durch Ausspritzen mittels Druck aus einer feinen Öffnung zu einem Faden koaguliert wird. Die so gebildeten Fäden werden hierauf mittels Schwefelammonium desoxydiert. Im wesentlichen wird heute noch nach diesem Verfahren Kunstseide erzeugt. S w a n ist also zweifellos als der eigentliche Erfinder für die Kunstseide-industrie anzusehen, da er nicht nur deren Herstellung, sondern auch deren Verwertung gezeigt hat. Er war es auch, der nicht allein den chemischen Teil des Verfahrens vollständig durchgearbeitet hatte, sondern auch den mechanischen Teil der Fadenbildung, eine sehr wichtige, grundlegende Sache, an der A u d e m a r s Verfahren seinerzeit gescheitert war. W e s t o n hatte schon 1882 Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak nutzbar gemacht und patentieren lassen, W y n e und P o w e l l im Jahre 1884 Lösungen von Zellulose in Chlorzink versponnen.

Diese Verfahren waren bekannt und praktisch durchgeführt, als H i l a i r e d e C h a r d o n n e t 1885 mit einem Patent zur Erzeugung künstlicher Seide hervortrat. Nach diesem war Kollodium die Basis, dem aber noch Metallechlorüre, Chinin, Anilin, Nikotin, Brucein, Morphin, Salicyln oder Kaffein und noch ein beliebiger Farbstoff zugesetzt waren. Mit dieser merkwürdigen Mischung war kaum brauchbare künstliche Seide zu erhalten, das S w a n - sche Verfahren war gewiß nicht verbessert.

Ein Jahr darauf, 1886, nahm E m i l G e r a r d, Paris, ein Patent zur Herstellung glänzender Fäden, welche durch Auflösung von Nitrozellulose und Gelatine in Eisessig unter Zusatz von Chlorealcium mehr Erfolg versprach. Aus finanziellen Gründen gelang die Einführung dieses Verfahrens im Großbetriebe

nicht. D u V i v i e r in Paris suchte 1889 durch Zusatz von gelöster Guttapercha und Gelatine zu einer Pyroxylinlösung in Essigsäure Fäden zu erzeugen, welche, noch durch Albumin gezogen, ihre leichte Brennbarkeit verlieren sollten. Im gleichen Jahre suchte ich durch Verspinnen eines Kollodiums mit Zusatz von Harz oder Öl und einem die Verbrennung hindernden anorganischen Salze das gleiche Ziel zu erreichen. Wir waren aber alle noch sehr weit entfernt vom Ziele. Glänzende Fäden gab es wohl, aber für die Technik waren dieselben ungeeignet. Sie brannten viel zu leicht, färbten sich nicht egal an, waren hart und von ungleicher Dicke. Auf der Pariser Ausstellung 1889 zeigten C h a r d o n n e t sowohl als D u V i v i e r das S w a n - sche Spinnverfahren, jedoch mit reinem Kollodium, welches nur gefärbt war. Die gewonnene künstliche Seide war nichts weiter, als ein gefärbter Schießbaumwollfaden. Die verblüffende Einfachheit der Fadenbildung machten sie hierdurch weiteren Kreisen bekannt. H i l a i r e d e C h a r d o n n e t wurde dadurch unrichtigerweise mit der Erfindung der künstlichen Seide identifiziert und die Entdeckung der Kunstseide ihm zugeschrieben.

Obwohl S w a n s Verfahren zur Erzeugung von weniger brennbaren künstlichen Fäden aus Nitrozellulose bekannt war, scheute man sich allgemein vor der dabei notwendigen Denitrierung der Fäden mit Schwefelammonium und suchte dies, wo immer möglich, zu umgehen. War ja dadurch ein bedeutender Gewichtsverlust des verwendeten Materials bedingt. 160 kg Nitrozellulosefaden ergaben nur 100 kg denitriertes Endprodukt; weiter waren die Denitrierungsmethoden ungenügend erforscht. Die erzeugten Fäden verloren in nassem, denitrierten Zustand ungemein an Festigkeit, gegenüber dem Nitrozellulosefaden, und man glaubte, diesen unabweisbaren Übelstand als Rückschritt auffassen zu müssen. Auch färbte sich das Produkt unegal.

Allmählich kam man aber trotzdem wieder darauf zurück, da ein anderer Weg nicht gut möglich war, und man suchte einen Mittelweg zu finden, dem Kollodium- resp. dem Nitrozellulosefaden Zusätze einzuverleiben und die Nitrogruppe durch partielle Denitrierung unschädlich zu machen. Auch das Spinnverfahren wurde inzwischen zum Zwecke der Erzielung gleichmäßigerer Fäden besser durchgebildet.

C h a r d o n n e t hatte versucht, durch eine Denitration der Fäden in verdünnter Salpetersäure das Verfahren zu verbessern, ich, mit Ätherschwefelsäure sogleich das Kollodium zu desoxydieren, aber ohne, daß wir große praktische Erfolge damit erzielten. C h a r d o n n e t war es gelungen, eine A.-G. zur Fabrikation künstlicher Seide im großen im Jahre 1891 in Besançon zu gründen, mit einem Kapital von 6 000 000 Fcs., sowie gleichzeitig durch Private eine weitere kleine Fabrik in Spreitenbach in der Schweiz. Nach kurzer Zeit jedoch schon erwies sich diese Gründung als verfrüht, da das erzeugte Produkt nicht marktfähig war. Insbesondere war die Denitrierung der Seide noch nicht genügend erforscht und kam dadurch als fast reiner Schießbaumwollfaden in den Handel, was nur kurze Zeit währen konnte und das Produkt in argen Mißkredit brachte. Auch stellte sich der Fabrikationspreis zu hoch gegenüber demjenigen der Naturseide. Die

Schweizer Fabrik stellte ihren Betrieb ganz ein, und auch in Besançon wurden eigentlich nur weitere Versuche im großen gemacht. Um den Betrieb zu verbilligen, wurde in Besançon angestrebt, mit möglichst konzentriertem Kollodium zu arbeiten behufs Ersparung von Ätheralkohol. Es zeigte sich hierbei, daß hochprozentiges Kollodium sich direkt an der Luft, ohne ein weiteres Erstarrungsmittel zu brauchen, zu einem Faden spinnen läßt. Chardonnet suchte dies durch einen Wassergehalt von 25 bis 30% des angewandten feuchten Pyroxylyns zu erklären. Der Grund ist jedoch ein anderer: Jedes Kollodium, mit wenig oder viel Wassergehalt, läßt sich an der Luft zu einem Faden spinnen, der augenblicklich genügend fest wird, sofern zur Auflösung des Pyroxylyns im Verhältnis mehr Äther als Alkohol verwendet wird, und genügende Konzentration des Kollodiums vorhanden ist.

Je konzentrierter das Kollodium ist, desto zähflüssiger wird es auch und wird ungemein schwierig zu verarbeiten. Insbesondere zeigt sich dies beim Filtrieren desselben, sowie beim Verspinnen aus den äußerst feinen Kapillaren. Die Öffnungen derselben haben beim Trockenspinnprozeß noch nicht $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser. Die ganze Apparatur, Filterei und Spinnerei, mußte deshalb ungemein stark ausgedehnt werden, da mit Drucken bis zu 60 Atmosphären gearbeitet werden mußte. Dies beeinflußt den Betrieb sehr ungünstig. Ich suchte von Anfang an dies dadurch zu vermeiden, daß ich das Kollodium selbst für den Lauf der Verarbeitung in einen leichter flüssigen Zustand überführte. Die Apparatur wird bedeutend vereinfacht, ebenso der Betrieb. Mit Glasröhren und einfachen Kautschukverbindungen bei relativ weiten Kapillaren, $\frac{1}{4}$ mm Durchmesser, konnte ich eine Fadenbildung, allerdings nicht an der Luft, durchführen. Es gelang mir dies im wesentlichen durch einen ganz geringen Zusatz von Säuren zu dem Kollodium, wodurch anscheinend eine molekulare Umänderung der Nitrozellulose, eine Verflüssigung des Kollodiums erzeugend, herbeigeführt wird. Allerdings erreichte ich dabei noch nicht die hohe Konzentration und die schnelle Abzugsgeschwindigkeit des mit hohem Druck verspinnbaren hochprozentigen Kollodiums, aber ich vermochte dabei ein sofortiges Zwirnen des soeben gesponnenen Fadens auf der gleichen Maschine durchzuführen, was von wesentlichem Vorteil bei der Fabrikation ist.

Auch mir war es nach vieler Mühe gelungen, eine englische Gesellschaft zur Durchführung meines Verfahrens im Großbetrieb ins Leben zu zu rufen, und zwar wurde die Fabrik wegen des hohen Alkoholzolles in Glattbrugg, Schweiz, im Jahre 1894 errichtet. Drei weitere Jahre mühevollen Ringens waren noch nötig, um der Schwierigkeiten im Großbetriebe Herr zu werden, wobei mich Herr Dr. Zürcher, Bobingen, aufs beste unterstützte. Es galt, ein Produkt zu erhalten, welches den Anforderungen der Technik, in bezug auf Feuersicherheit, Gleichmäßigkeit des Fadens, egales Anfärben, hohen Glanz und Festigkeit entsprach, ferner, die hohen Herstellungskosten möglichst zu reduzieren; dabei war der Betrieb so zu gestalten, daß das Arbeiten mit der gefährlichen Nitrozellulose zu einem absolut sicheren wurde, und es konnten erst auf dem Wege der praktischen Er-

fahrung im Großbetriebe Mittel und Wege zur Abhilfe gefunden werden. Eine Hauptschwierigkeit lag darin, die Denitration der Nitrozellulose so durchzuführen, daß die gesamte Nitrogruppe vollständig aus dem Nitrozellulosefaden entfernt und derselbe vollständig in reine Zellulose umgewandelt wurde. Auch war das Mißtrauen der Konsumenten gegen das nun absolut gefahrlose neue Produkt zu zerstreuen. Als Illustration hierfür konnte man in den Fachblättern der Textilindustrie z. B. lesen: „Die 4000 Pfund Garn, welche wir von Besançon noch liegen haben, reservieren wir uns zu gelegentlichem, kostspieligem Feuerwerk; wir müssen uns dies luxuriöse Vergnügen erlauben, nachdem eine andere Verwendung für das Garn bei uns absolut nicht existiert. Wir können jedermann empfehlen, sein Geld nicht problematischen und derartigen, durch die Erfahrung sehr zweifelhaft gewordenen Unternehmungen zu widmen.“

Aber es gelang mit der Zeit. Zuerst wurde Absatz in der Aargauer Hutindustrie zur Erzeugung von Bändern gefunden, dann aber setzte die große Besatzindustrie in Barmen-Elberfeld hierfür ein und wurde der Hauptabnehmer. Im Jahre 1898 war die kritische Zeit überstanden. Die Fabrik in Besançon hatte mittlerweile auch ein gutes Denitrierverfahren ausgearbeitet; ihr Aktienkapital hatte sie allerdings von 6 000 000 auf 1 500 000 M. herabsetzen müssen. Auch bei der Glattbrugg Fabrik war eine Änderung eingetreten, indem diese in eine Genossenschaft umgewandelt worden war. Die eingegangene Fabrik in Spreitenbach wurde durch unternehmungslustige Franzosen wieder in Betrieb gesetzt, da die Nachfrage nach Kunstseide jetzt rapid stieg, eine neugegründete englische Fabrik in Wolston jedoch vermochte nicht zu reussieren und wurde bald wieder außer Betrieb gesetzt, desgleichen eine in Fismes, Frankreich.

Dr. Bronnert in Mülhausen in Verbindung mit einem Mülhauser Konsortium hatte ein Verfahren entdeckt, Nitrozellulose in alkoholischer Chlorcalciumlösung, ohne Ätherzusatz, zu spinnbarem Kollodium zu verarbeiten. Wir suchten später vereint in Glattbrugg dies im großen durchzuführen, kamen aber wegen Schwierigkeiten im Spinnbetriebe wieder davon ab.

Durch die im Jahre 1890 erfolgte Gründung der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G., mit dem Sitze in Frankfurt a. M., wurden die Chardonnet-kunstseidefabrik Spreitenbach und die Lehnerkunstseidefabrik Glattbrugg vereinigt und sofort mit dem Bau der schon länger projektierten Fabrik in Bobingen begonnen, der kurze Zeit darauf die Fabrik in Kelsterbach a. M. folgte; im letzten Jahre durch eine liierte italienische Gesellschaft eine weitere Fabrik in Pavia. In Tubize, Belgien, war eine neue Fabrik entstanden, und die französische Gesellschaft in Besançon hat weitere Fabriken in Sarvar, Ungarn, und in Padua, Italien, errichtet. Außerdem fanden noch eine größere Anzahl Neugründungen von sich aus oder auf der Basis unglaublicher Patente, besonders in Belgien, statt, deren Lebensfähigkeit sich erst erweisen muß.

Ein neuer Weg zur Herstellung von Kunstseide, losgelöst von den Nitrozelluloseverfahren, war aufgetaucht. Dr. Pauly in Gladbach hatte ein deutsches Patent zur Erteilung derselben aus in

Kupferoxyd-Ammoniak gelöster Zellulose erhalten. Dieses Patent entsprach zwar seinem Inhalte und sogar dem Wortlaute nach genau dem französischen Patente von Despeissis vom Jahre 1890. Das Verfahren wurde von Dr. Fremery und Urban Aachen, aufgenommen und nachher, als diese und Dr. Bronnert, Mülhausen, eine Reihe Verbesserungen herausgefunden, im großen Maßstabe in den Fabriken in Oberbruch bei Aachen und Niedermorschweiler bei Mülhausen durchgeführt. Die Gesellschaft „Vereinigte Glanzstofffabriken“ benannte ihr Produkt „Glanzstoff“. Die Zellulose löst sich bekanntlich in Kupferoxyd-Ammoniaklösung. Sie ist als ein Alkohol anzusehen, der mit Metalloxyden sogenannte Alkoholate bildet. Die Kupfersalze bilden mit Ammoniak wasserlösliche Salze, sogenannte Kupraminbasen. Durch Säuren wird die so an Kupfer gebundene in Lösung befindliche Zellulose wieder abgeschieden, und auf diesem Verhalten beruht die Erzeugung der Glanzstoffäden. Diese Fäden sind in chemischer Beziehung genau die gleichen, wie die aus denitrierter Zellulose hergestellten, reine Zellulose. Die Ausscheidung dieser Zellulosefäden aus ihrer Kupferoxyd-Ammoniaklösung kann auch, anstatt durch Säure, durch Ätzalkalien erfolgen, und dies Verhalten wurde in neuester Zeit auch bereits im Großbetrieb eingeführt. Die Vereinigten Glanzstofffabriken stehen in Konnex mit einer Fabrik in Pölkau (Österreich) und einer in Frankreich.

An einer dritten, von den obigen abweichenden Art der Fadenerzeugung wird seit einer Reihe von Jahren gearbeitet, und diese beruht auf der Verarbeitung von der von Cross und Bevan entdeckten Viskose. Die Viskose ist das Natriumsalz des Zellulosexanthogenats. Sie wird dadurch erhalten, daß Zellulose, hier Sulfit- oder Natronzellstoff, mit Natronlauge imprägniert und hierauf Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt wird. Mit Wasser gibt diese Verbindung einen schleimigen, zähen Sirup, daher ihr Name. Wird die Viskoselösung in Chlorammoniumlösung gespritzt, so gerinnt sie zu einem weichen Faden, der, weiter behandelt, dem Zellulosefaden des Glanzstoffes physikalisch sowohl als chemisch gleichkommt. In der Fabrik Sydowsauc, dem Fürsten Henckel von Donnersmark gehörig, wird nach diesem Verfahren gearbeitet, auch in Fabriken in Frankreich und der Schweiz.

Das Endprodukt aller drei geschilderten Verfahren besteht in einem Zellulosehydrat, welchem wohl der Glanz der echten Seide zukommt, aber leider nicht deren Festigkeit; auch mangelt ihm insbesondere das Gleichbleiben der Festigkeit im Wasser. Solange die Basis der Kunstseidefabrikation auf Zellulose aufgebaut ist, wird dieser Nachteil nicht zu umgehen sein. Eine Verbindung der Zellulose jedoch, welche praktisch verwendet werden könnte, zeigt sich, was Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Festigkeit anbelangt, dem natürlichen Seidenfibrin ähnlich, es ist das Zelluloseacetat. Seine Umwandlung in seidenähnliche Fäden ist möglich, nur sind die Herstellungskosten gegenüber dem Preis der natürlichen Seide hierfür viel zu hohe.

In anderer Weise suchte Millar-Glasgow gleichfalls Fäden herzustellen, und zwar aus Gelatine. Sie kamen als „Vanduaraseide“ in den Handel,

konnten aber sich in der Praxis nicht einführen, da sie zu wasserempfindlich und spröde sind. Das gleiche ist der Fall bei versponnenen Kaseinfäden. Rudolf Langhans, Berlin, löste Zellulose in Schwefelsäure und schied sie mittels Wasser in Fadenform wieder aus. Auch diese Methode fand in der Praxis keinen Eingang, desgleichen nicht die rein alkalischen Zelluloselösungen. Die beiden letzteren Verfahren wären an und für sich die idealsten, denn der Umweg bei den jetzigen Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden ist noch ein zu großer. Vor allem fällt der große Materialverbrauch bei dem Nitrozelluloseverfahren auf. Mit vieler Mühe und Sorgfalt muß Salpetersäure dem Zellulosemolekül einverleibt werden, um es in viel Ätheralkohol löslich und verarbeitbar zu machen. Der sämtliche Ätheralkohol geht dann dabei wieder verloren, und schließlich ist auch noch die Entfernung der Salpetersäure mit weiteren neuen Kosten verbunden. Es erscheint dies Verfahren also äußerst unrationell. Wie aber ein gerader Weg, den Berg hinauf, noch lange nicht immer der beste ist, so gilt dies auch hier. Das Kollodium ist eine Flüssigkeit, welche sich unverändert beliebig lange hält, was bei den anderen Zelluloselösungen nicht der Fall ist. Dies ist für die Fabrikation ungemein wichtig. Ferner sind die erzeugten Nitrozellulosefäden bei der notwendigen mechanischen Bearbeitung sehr widerstandsfähig und ergaben sehr wenig Abfall. Dies ist bei den weichen Zellulosefäden der anderen Verfahren nicht der Fall, und dadurch gleichen sich auch die Gesteungskosten so ziemlich aus; auch ist das Volumen der denitrierten Nitrozellulosefäden ein größeres, als dasjenige bei anderen Verfahren, was für die praktische Verwendung insofern von Wichtigkeit ist, als dadurch mehr Ware erzeugt wird und die erzeugten Stoffe, Bänder, Litzen usw. nach Längen, nicht nach Gewicht verkauft werden.

Die Kunstseideindustrie ist als solche jedoch nicht bei der Fadenbildung stehen geblieben, sie hat nicht nur dem Seidenwurm, sondern auch dem Pferde Konkurrenz gemacht. Im Jahre 1890 gelang es mir, durch Zusammenlaufenlassen mehrerer dicker Einzelfäden beim Spinnprozeß, diese zu einem geschlossenen Faden zu verschmelzen, welcher, von der Dicke des Pferdehaares, an Glanz und Aussehen dieses übertrifft, aber allerdings nicht seine Festigkeit besitzt. Bis dahin knüpfte man die einzelnen Pferdehaare mit der Hand zu einem fortlaufenden Faden aneinander, um daraus Hüte, Borten, Litzen herzustellen. Das nun künstlich hergestellte Roßhaar, Meteor genannt, ist ein sehr bedeutender Artikel geworden, von dem jährlich Tausende von Kilos verbraucht werden. Auch zur Herstellung von Glühstrümpfen für das Auersehe Gasglühlicht findet die Kunstseide neuerdings Anwendung, nicht allein ausschließlich wie von Anfang an schon als Glühfäden für die elektrische Beleuchtung. Die nicht denitrierten Fäden werden ferner zu einem Stoffe verwoben, welcher kriegstechnisch zur Umhüllung der Kartuschen dient, weil dieser Stoff rasch und ohne Rückstand verbrennt. Künstliches Haar für Perrücken wird gleichfalls erzeugt. Auch in das Pflanzenreich wurde eingedrungen; künstliches Stroh, durch Zusammenkleben gefärbter Kunstseidefäden herge-

stellt, wird vielfach gebraucht, und seit kurzem produziert man auch einen künstlichen Hanfbast für Hüte, der gleichfalls große Aufnahme findet. Der Hauptkonsum umfaßt zwar immer noch die Besatzindustrie, zur Herstellung von Borten, Litzen, Rüschchen, aber auch in der Weberei, zur Erzeugung besonderer Effekte, sowie zu Phantasiezweimen wird viel gebraucht. War die Kunstseideindustrie im Anfang bestrebt, die Wege der natürlichen Seide zu betreten, so hat sie dieselben jedoch bald verlassen und sich auf eigene Füße gestellt. Wie aus der Verwendung ersichtlich, ist sie ein Artikel für sich geworden, der seine eigenen Bahnen zu wandeln vermag, und dessen Anwendungen in der Technik noch nicht erschöpft sind. Mehrere Tausend Kilo künstlicher Fäden werden jetzt täglich in den verschiedenen Fabriken produziert, gewiß staunenswert für eine so junge Industrie, welche vor so kurzer Zeit erst aus dem Laboratorium als reif in die Welt trat.

Aus der Fabrikation des Leuchtgases.

Von Dr. OTTO RÖHM-Stuttgart¹⁾.

(Eingeg. den 4./6. 1906.)

Meine Herren! Die vergangenen Jahre haben in der Fabrikation des Leuchtgases verschiedene Änderungen gebracht, deren Besprechung auf einer Versammlung von Chemikern deshalb am Platze sein dürfte, weil sie zu einem großen Teil auf chemischem Gebiete liegen. Es ist natürlich, daß die mir vergönnte kurze Zeit lange nicht ausreicht, um das gewählte Thema erschöpfend zu behandeln, und ich muß mich deshalb darauf beschränken, in großen Zügen die wichtigsten Dinge kurz zu berühren.

Bekanntlich zerfällt die Fabrikation des Leuchtgases in die Vergasung der Kohlen und in die Befreiung des Rohgases von den schädlichen Beimengungen Teer, Wasserdampf, Naphtalin, Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, und ich bitte Sie, mit mir in eine kurze Betrachtung darüber einzutreten, welche Behandlung die Kohle in chemischer Beziehung in einer modernen Gasfabrik erfährt, um schließlich in Gasform ihrem Endziel als Licht-, Wärme- und Kraftspenderin entgegenzuzeilen.

Die Vergasung der Kohlen geschieht immer noch durch trockene Destillation aus tönernen Retorten, welche zu mehreren in Öfen eingebaut sind. Während man lange Zeit den Retorten eine wage-rechte Lage gab, führte das Bestreben nach bequemerer Koksentfernung zu den unter einem Winkel von 32° geneigten Retorten, aus welchen der Koks nach dem Öffnen der Retortendeckel von selbst sich entleert, und die neueste Zeit ist noch einen Schritt weiter gegangen und hat der Gasindustrie die senkrechte Retorte gebracht. Es ist das Verdienst des bekannten Gaschemikers Dr. J. Bue b,

das an und für sich nicht neue Prinzip der senkrechten Retortenlage zur praktischen Durchführung gebracht zu haben, indem er vor wenigen Monaten als Frucht jahrelanger Arbeit den in Dessau aufgestellten 1. Ofen dieser Art der Öffentlichkeit übergab. Dieser Ofen enthält 10 Stück 4 m lange Retorten, welchen von oben die Kohle zugeführt wird, während unten nach der Ausgasung der Koks abgezogen wird. Das neue Ofensystem hat nach den Angaben Bue b s mancherlei Vorzüge. Es liefert z. B. hohe Gasausbeute, ein beinahe naphtalinfreies Gas, dünnen Teer, harten Koks, es bringt Arbeitsersparnis u. a., nicht zu vergessen 50% mehr Ammoniak als andere Öfen. Da die Einführung der senkrechten Retorten in die Gasfabriken erst im Anfangsstadium begriffen ist, so wird man mit einem Urteil über die Vorzüge derselben noch zurückhalten müssen. Die Resultate, welche mit den bis jetzt bestehenden Öfen erzielt worden sind, berechtigen jedoch zu schönen Hoffnungen, und von seiten der Gasfachmänner wird dem Ofensystem des Dr. Bue b das lebhafteste Interesse entgegengebracht.

Wir verlassen mit dem Rohgas das Ofenhaus und gelangen zur Kühlanlage, in welche das Rohgas mit einer Temperatur von annähernd 100° eintritt, um allmählich auf 12—15° abgekühlt zu werden. Hierbei wird der größte Teil des Wassers und des Teers abgeschieden. Der Teer hält auch viel Naphtalin zurück, und zwar umso mehr, je länger das Gas mit den Teernebeln in Berührung ist, oder je langsamer die Kühlung fortschreitet. Je mangelhafter dagegen die Kühlung des Gases ist, umso mehr Naphtalin bleibt im Gas gelöst. Dieses Naphtalin scheidet sich in fester Form ab, wenn das Gas die in der Erde liegenden kalten Gasröhren durchstreicht, und gibt Anlaß zu den bekannten Störungen im Gasverbrauch. Wie sehr die Naphtalinverstopfungen das Gas in Mißkredit bringen können, davon wissen die Leiter der meisten Gaswerke ein Lied zu singen, und ich möchte nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß die öftere Bestimmung des Naphtalins im Gase wohl geeignet ist, beizeiten eine etwaige Naphtalingefahr zu erkennen und Veranlassung zu entsprechenden Gegenmaßnahmen zu geben. Neben einer ausgiebigen Kühlung hat sich zur Entfernung des Naphtalins das Waschen des Gases mit Anthracenöl sehr bewährt, und wird nach seiner Einführung durch Dr. Bue b in zahlreichen Fabriken mit bestem Erfolg angewandt. Man benutzt ein möglichst naphtalinfreies Anthracenöl, dem vor dem Gebrauch etwa 5% Benzol zugesetzt werden, da das Öl die Eigenschaft hat, außer dem Naphtalin auch noch die anderen Kohlenwasserstoffdämpfe, Benzol usw. dem Gase zu entziehen, was nicht erwünscht ist. Man verbraucht pro cbm Gas, je nach dem Naphtalingehalt und nach der Temperatur, bei welcher gewaschen wird, 1—10 g Anthracenöl und erkennt dessen Sättigung mit Naphtalin durch fraktionierte Destillation. Die Fraktion zwischen 200—270° wird als Naphtalin angesehen. Nach meinen Untersuchungen an Naphtalinwäschern empfiehlt es sich, nicht nur das Öl, sondern auch das Gas vor und hinter den Wäschern auf seinen Naphtalingehalt zu untersuchen, wodurch man die Intensität der Waschung leicht erkennt und einem durch zu hohen oder zu niedrigen Ölverbrauch etwa entstehenden Schaden vorbeugen

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg, am 8./6. 1906.