

mannigfaltige Weise geschehen²²⁾). Erwähnenswert ist die Verwendung von Schwefel²³⁾ für diesen Zweck. Selbstverständlich sind auch Substitutionsprodukte des Thioindigorots synthetisch hergestellt worden. Solche werden erhalten, wenn Phenylthioglykolsäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird. Es findet anscheinend Wasserentziehung, Oxydation und Sulfierung in einer Reaktion statt. Das Resultat ist ein blaß-roter sehr echter Wollenfarbstoff²⁴⁾).

Mit dem Thioindigorot ist ein Bindeglied zwischen den eigentlichen Küpenfarben und Schwefelfarben erhalten worden. Die hervorragenden Echtheitseigenschaften der Farbstoffe beider Gruppen dürfte vorwiegend auf ihre Unlöslichkeit zurückzuführen sein. Man hat nachgewiesen, daß gefärbte Gewebe, im Vakuum dem Sonnenlichte ausgesetzt, nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit verblasen. Bei gewöhnlicher Temperatur aber reagieren die Stoffe chemisch nur im gelösten oder flüssigen Zustande. Wasserlösliche Farbstoffe werden also eher chemischen Lichtwirkungen unterliegen, als die völlig unlöslichen Farbstoffe der drei Klassen, die Schwefelfarben, die Küpenfarben und die unlöslichen Azofarben. Ihnen wird die Zukunft gehören, unter ihnen wird man den noch fehlenden scharlachroten echten Farbstoff auffinden.

Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1906.

Von W. MASSOT.

(Eingeg. d. 22./1. 1907.)

Die vielseitige technische Anwendung von Faserstoffen und verwandten Produkten verschiedener Herkunft bringt es mit sich, daß schon der Zeitraum eines Jahres genügt, eine große Reihe von Bestrebungen erkennen zu lassen, welche sich teils auf Methoden der Vereinfachung, Verbilligung, mit einem Worte der Verbesserung bei der Gewinnung von Faser- und Spinnstoffen beziehen, oder auch der Erweiterung des Verwendungsgebietes solcher Rohstoffe Rechnung zu tragen sich bemühen. Teilweise erstrecken sie sich aber auch auf die Nutzenanwendung von solchen, namentlich dem Pflanzenreiche entnommenen Faserstoffen für die Zwecke der Technik und des allgemeinen Gebrauches, welche bisher entweder unbekannt, eine Anwendung überhaupt nicht finden konnten oder nur in untergeordneter Weise in Betracht kamen. Schließlich ist es

von Interesse, die Versuche zu verfolgen, welche darauf ausgehen, wissenschaftlich stichhaltige Definitionen für praktisch allgemein geübte, theoretisch jedoch nicht genügend erforschte Vorgänge zu gewährleisten.

Ein sehr erheblicher Teil des Arbeitsmaßes, welches im ganzen nach den angedeuteten Richtungen hin zu bewältigen war, erstreckt sich auf die Errungenschaften und die mächtig fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiete der Erzeugung unserer wirtschaftlich und technisch bedeutsamsten unter den künstlich hergestellten Faserstoffen der neueren Zeit — der Kunstseide — weshalb die nachfolgende Zusammenfassung von Erfolgen mit den Fortschritten dieses Spezialzweiges des großen Arbeitsgebietes ihren Anfang nehmen möge.

Einen Überblick über die historische Entwicklung der Kunstseidefabrikation verdanken wir Dr. Lehner in Zürich in Gestalt eines auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg, im Juni 1906, gehaltenen Vortrages¹⁾, welcher den Lesern dieser Zeitschrift bekannt ist. In demselben findet sich eine Berichtigung der vielfach verbreiteten Ansicht, den Grafen Hilaire de Chardonnet als Erfinder für die Kunstseideindustrie gelten zu lassen. Als solchen hat man vielmehr den Engländer Swan zu betrachten, dessen Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden durch Ausspritzen von Kollodium mittels Druck aus feinen Öffnungen in eine Flüssigkeit, bekannt und 1883 in England und 1884 in Deutschland patentiert waren, als Chardonnet 1885 mit seinem Patente an die Öffentlichkeit trat.

Eine Zusammenfassung von neuen Verfahren der Kunstseidefabrikation hat auch gegenwärtig noch mit den bekannten drei Gruppen der marktfähigen Ware, der Nitrocelluloseseide, Kupferoxyd-ammoniakcelluloseseide und der Viscoseseide zu rechnen, da die vierte Kunstseide, die Celluloseacetatseide, der Öffentlichkeit noch nicht zugänglich gemacht werden konnte, vermutlich weil die Herstellungskosten vorläufig noch zu groß sind.

Auf die Herstellung von Nitrocelluloseseide beziehen sich folgende Verfahren. Nach dem D. R. P. 171639 von H. E. A. Vittenet in Lyon-Montplaisir, bedient man sich zur Herstellung künstlicher Seide und Gewebestoffe einer Pyroxylinacetatlösung. Diese stellt ein Kollodium dar, welches dem mit Alkohol und Äther erhaltenen in jeder Beziehung sehr nahe steht. Dem aus beiden hergestellten Faden werden jedoch nicht die gleichen Eigenschaften zugesprochen. Während der aus dem Alkohol-Äther-Collodium erhaltene Faden vollkommen durchsichtig ist und das bekannte seidenartige Aussehen besitzt, ist der aus Pyroxylinacetat gewonnene Faden undurchsichtig und brüchiger, namentlich dann, wenn Feuchtigkeit beim Verspinnen zugegen ist, was wohl nicht ganz vermieden werden kann. Nach der Entfernung des Acetonüberschusses soll der Rückstand mehr dem Celluloid in Aussehen und Eigenschaften gleichen, als der künstlichen Seide. Um diese Übelstände zu beseitigen und das relativ billige Aceton verwenden zu können, löst man in dem letzteren vor der Verspin-

²²⁾ Aus dem Säurechlorid mit AlCl_3 . Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Franz. Pat. Nr. 367 431; Chem.-Ztg. 1906, 453.

²³⁾ Kalle & Co., Franz. Pat. Nr. 367 772; Z. f. Farbenchemie 6, 32 (1907). Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Franz. Pat. Nr. 368 775; Chem.-Ztg. Rep. 1907, 22. Thioindoxyl mit Schwefel in den Farbstoff. Badische Anilin- und Soda-Fabrik P. Nr. 368 775; Chem.-Ztg. 1907, 22.

²⁴⁾ Kalle & Co., deutsche Patentanmeldungen K 29 848 vom 30./6. 05; K 29 947 vom 13./7. 05; K 29 948 vom 15./7. 05.

¹⁾ Diese Z. 19, 1581 (1906).

nung eine passende Menge schwefliger Säure. Die auf diese Weise erhaltene Pyroxylinacetonlösung kann entweder in gewöhnlicher Atmosphäre oder in einer solchen von schwefliger Säure, auch in einer Mischatmosphäre aus der letzteren und trockener oder feuchter Luft, versponnen werden. Der so erhaltene Faden soll größere Haltbarkeit als der des Alkohol-Äther-Kollodiums aufweisen.

Mit einem Verfahren des französischen Patentes 361 690 tritt die Fabrique de la Soie Artificielle de Tubize, société anonyme, Belgien hervor, welches ein größeres Maß von Löslichkeit der Nitrocellulose in Ätheralkohol anstrebt und die Gewinnung von Kunstseide aus Kollodium, welche auch durch den relativ großen Gewichtsverlust beim Denitrieren beeinflusst wird, zu verbilligen sucht. Man hat nämlich die Beobachtung gemacht, daß die Löslichkeit der Nitrocellulose durch Zusatz von sulfurierten Fettsäuren ganz wesentlich gesteigert werden kann. Solche Fettsäuren zeichnen sich ferner dadurch aus, daß sie mit Nitrocellulose beständige Verbindungen eingehen und dadurch das Gewicht der Nitrocellulose erhöhen. Trotzdem bleibt die so gewonnene Kunstseide verhältnismäßig leicht und nähert sich in ihrem spez. Gew. demjenigen der natürlichen Seide. Für diese Zwecke sollen sich die wesentlichsten Öle verwenden lassen ohne, wie Harze, eine Fällung der Nitrocellulose zu bewirken. Im ganzen genommen, soll die auf dem angegebenen Wege erhaltene Seide neben geringem spez. Gew., von größerer Elastizität, größerer Wasserechtheit und Festigkeit sein, als die übrige Nitrocellulose, ohne daß dabei eine Abnahme von Glanz zu konstatieren wäre.

Die Société Anonyme des Plaques et Papiers Photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon ließ sich ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide patentieren (D. R. P. 171 752), nach welchem Lösungen zur Verwendung kommen, welche aus Nitrocellulose mit einem Überschusse eines geeigneten Lösungsgemisches (Ätheralkohol) mit zweckmäßig überschüssigem Äthergehalt hergestellt wird, wobei man dann die Lösung nach erfolgter Filtration einem Destillationsprozeß unterwirft, bis sie die zur Fadenbildung notwendige Dichte angenommen hat. Dabei entweicht naturgemäß die im Lösungsmittel und in der Lösung eingeschlossene Luft. Die Vorteile bestehen also in der schnelleren Filtration, der relativ dünnflüssigen Lösung und schließlich in der Erzielung eines gleichmäßigeren Fadens mit Hilfe der luftfreien Celluloseflüssigkeit.

Nach einem Trockenspinnverfahren von J. Stoerk, Brüssel, D. R. P. 169 931, erreicht man die Erzeugung von Glanzfäden in folgender Weise. Derartige Trockenspinnmethoden beruhen im allgemeinen darauf, daß die ätheralkoholische Nitrocelluloselösung beim Austreten aus der Öffnung der Capillare in die Luft durch Verdunstung des Lösungsmittels koaguliert und dabei so viel Festigkeit gewinnt, daß der entstehende Faden sich unter dem Zuge einer Spule auf diese wickeln läßt, ohne zu reißen oder zu brechen. Beim Austritt des Kollodiums aus der Capillaröffnung, ist die Ätherverdunstung so stark, daß die Nitrocellulose an der Oberfläche des Fadens sofort

erstarrt, ein Umstand, welcher die zunächst erforderliche Festigkeit und Elastizität bedingt. Auf dem Wege zur Spule wird alsdann der Grad von Trockenheit, den der Faden einnimmt, so weit erhöht, daß die einzelnen Fadenlagen auf der Spule nicht zusammenkleben. Am zweckmäßigsten erweist sich für das Verfahren die Verwendung einer Nitrocellulose mit 10—12% Wassergehalt.

Mit einer zweckmäßigen Form des Denitrierens beschäftigt sich das französische Patent 358 987 der Fabrique de Soie Artificielle de Tubize. Es ist allgemein bekannt, daß die gefährlichen Eigenschaften der Nitrocellulose, um Entzündungen zu vermeiden, dringend einer Denitrierung bedürfen. Diese Gefahr ist besonders groß während des Zwirnens und Spulens, da durch Reibung die Möglichkeit von Funkenbildung behauptet wird, die zu Explosionen führen könnte. Die Fäden sind ferner, obwohl sie von Äther fast völlig frei sind, noch immer mit Alkohol beladen, welcher während des Spulens verdampft, die Luft der Räume erfüllend, die Feuersgefahr vermehrend und hygienisch schädlich die Gesundheit der Arbeiter beeinflussend. Das Verfahren, welches dem Patente zugrunde liegt, bezweckt nur die Ausführung der Denitrierung mit der auf Spulen aufgewickelten Seide, im Gegensatz zu dem sonst üblichen Hantieren mit den Strängen auf glatten Stäben, ohne daß es nötig ist, die Seide zu zwirnen und in Strangform überzuführen. Die Spulen werden in einem geeigneten Gefäße untergebracht und dort, ohne sie herausnehmen zu müssen, allen nötigen Operationen unterworfen. Dabei handelt es sich um die Entfernung von Alkohol durch Waschen mit Wasser, das Denitrieren mit reduzierend wirkenden Flüssigkeiten, das Bleichen mit Chlorkalklösung und endlich um das Trocknen. Die Denitrierungsflüssigkeit wird mit Hilfe einer Pumpe in Zirkulation gesetzt, so daß sie durch die aufgewickelten Fäden hindurchpassieren muß. Zur Verwendung kommt zunächst eine Lösung, welche schon für eine oder mehrere Denitrierungen gedient hatte, erst nach völliger Erschöpfung ersetzt man, dieselbe durch frische Lösung. Der in dieser Weise durchgeführte Prozeß soll im Laufe einer Stunde beendet sein, während nach den bisherigen Methoden ein Zeitaufwand von zwei bis drei Stunden als erforderlich geschätzt wird. Dem Verfahren werden als Vorteile ferner noch die Erzielung eines festeren und gleichmäßigeren Produktes, Schonung der Seide durch Verhütung von Abfällen, schließlich Ersparnis von Zeit und Arbeitslohn nachgerühmt.

Bei dem Bestreben nach Verbilligung der Erzeugnisse spielt die Frage der Wiedergewinnung des als Lösungsmittel für Nitrocellulose zur Anwendung kommenden Alkohols und Äthers eine äußerst wichtige Rolle. Dieses Problem sucht ein französisches Patent 350 298 von J. M. E. Dervin zu lösen. Das Wesen des Vorganges, welcher der Patentschrift zugrunde liegt, besteht darin, daß man die Luft, welche Alkohol und Ätherdampf enthält, mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst innige Berührung bringt, und zwar nacheinander in zwei getrennten Apparaten. Die Säure im ersten Apparat hat den Zweck, die Luft zu trocknen und Alkohol zurückzuhalten, während

diejenige im zweiten Apparat, von nahezu 66° Bé. Stärke, Äther absorbieren soll. Das Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für Äther bei 18°, hängt von der Konzentration der Säure ab und von der Dampfspannung des Äthers. Die Luft der Kunstseidefabriken, die nur einige Tausendstel Äther enthält, gibt an die Schwefelsäure von 66° Bé. nur ein Molekül Äther ab, während von einer Säure mit einem oder mehreren Molekülen Wasser gar kein Äther absorbiert wird. Leitet man nun durch ein äquimolekulares Gemisch von Schwefelsäure von 66° Bé. und Äther einen feuchten Luftstrom hindurch, so wird fast der ganze Äthergehalt abgegeben, wenn die Säure genügend Hydratwasser aufgenommen hat. Diese Umstände bringen es mit sich, daß beim Einleiten einer Luft, welche einige Tausendstel Wasserdampf, Alkohol und Äther enthält, in die Schwefelsäure, diese die genannten Luftbestandteile anfangs alle absorbiert, aber in dem Maße, in welchem sie sich hydratisiert, den Äther abgibt, dagegen Alkohol und Wasser zurückhält. Die ätherhaltige, trocken austretende Luft gelangt in die zweite Schwefelsäure von 66° Bé., wo sie ihren Äther abgibt. Die Wiedergewinnung desselben geschieht durch Destillation im Vakuum, wobei die Temperatur auf 100 und selbst 130° erhöht wird. Die erkaltete Säureflüssigkeit wird in den Absorptionskolonnen aufs neue verwendet. Zur Wiedergewinnung des Alkohols aus der ersten Säure, welche außer diesem auch Äthylschwefelsäure enthält, destilliert man bei Gegenwart von genügend Wasser.

Mit einer Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrocellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide beschäftigt sich das D. R. P. 165 331 von J. M. A. Denis in Reims. Die Wiedergewinnung von Alkohol und Äther wird dadurch zu bewerkstelligen gesucht, daß die Spinnformen, bzw. Preßdüsen in die Leitung einer geschlossen kreisenden, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden. Dabei tritt der Äther einerseits unter vollständigem Luftabschluß hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter, aus dem er mittels eines selbständig spielenden Ventiles in einen Kondensator gelangt, der mit einem oder mehreren Gefäßen zum Ablassen des verdichteten Äthers und einer selbständig gesteuerten Luftpumpe verbunden ist. Andererseits wird der Alkohol in der kreisenden Flüssigkeit absorbiert, um nach genügender Anreicherung aus dieser später abdestilliert werden zu können, wobei in bekannter Weise durch Wahl einer gleichzeitig denitrierenden Flüssigkeit für den Kreislauf in der Maschine, außer der Wiedergewinnung des Lösungsmittels auch die Denitrierung des Gespinnstes erfolgen kann.

Das D. R. P. 170 935 von A. Lumière et ses fils, Lyon, bezieht sich auf eine Filterpresse mit auswechselbarer Filterbüchse zum Filtrieren der für die Herstellung künstlicher Seide bestimmten Kollodiumlösungen. Die Vorrichtung ist dadurch charakterisiert, daß eine fortlaufende Gewebbahn sich zwischen den die Filtrierkammer bildenden Teilen schrittweise weiterschalten und, eine Abdichtung bildend, einspannen läßt, um eine schnelle Auswechslung und Filtrierfläche in einfachster Weise zu ermöglichen.

Schließlich möge hier noch eine Skizze der neuesten Bestimmungen über die Anlage von Kunstseidefabriken in Rußland, speziell für Nitrocelluloseseide bestimmt angefügt werden²⁾.

Darin heißt es, daß bei der Nitrierung eine Nitrocellulose erhalten werden soll, die im Mittel nicht mehr als acht Nitrogruppen auf 24 Kohlenstoffatome enthält und sich in einer Mischung aus 60 Teilen Äther und 40 Teilen Alkohol löst. Die Dauer der Nitrierung soll 6—7 Stunden nicht übersteigen, und die Zusammensetzung der Säuren und ihre Temperaturen müssen so gewählt sein, daß das genannte Lösungsverhältnis erreicht wird. Das gewonnene Produkt darf nur bis zu einem Wassergehalte von 15% getrocknet und soll unter keinen Umständen gepresst werden.

Diese und die noch weiteren umfangreichen Vorschriften sind jedenfalls durch die so häufig wiederkehrenden Berichte über Brände in Kunstseidefabriken hervorgerufen worden. So ist, um ein Beispiel anzuführen, die noch nicht lange eröffnete Kunstseidefabrik in Szavar in Ungarn in der Zeit ihres zweijährigen Bestehens schon zweimal von furchtbaren Bränden und Explosionen heimgesucht worden.

Zu dem Kupferoxydammoniakverfahren zur Erzeugung von Kunstseide übergehend, begegnen wir einem Verfahren nach dem D. R. P. 174 508, Zusatz zu dem D. R. P. 162 866 von J. P. Bemberg A.-G., Barmen, zur Herstellung von Kupferhydroxydcellulose. Das Verfahren beabsichtigt, die bei der Arbeitsweise des Hauptpatentes auftretende starke Reaktionswärme erheblich zu verringern, die Oxydation in der Ammoniakatmosphäre gleichmäßiger zu gestalten, die Löslichkeit des Produktes in Ammoniak zu erhöhen und eine möglichst homogene Beschaffenheit der Celluloselösung zu erzielen. Dies wird im wesentlichen dadurch zu erreichen gesucht, daß man das Cellulosematerial statt mit metallischem Kupfer mit Kupferhydroxydul gemischt, der Einwirkung von Ammoniak, Luft und einer noch keine Lösung der Cellulose herbeiführenden Menge Wasser aussetzt. Die Cellulose wird im Holländer zu Halbzeug zermahlen. 10 Teile feuchtes Halbzeug werden dann mit einer Lösung von 17 Teilen Kupfersulfat oder einem die gleiche Kupfermenge enthaltenden Quantum der aus dem Spinnprozeß abfallenden kupferhaltigen Flüssigkeit gemengt, so daß ungefähr 1 Liter Gemisch entsteht. Alsdann fällt man das Kupferhydroxydul in bekannter Weise durch Erwärmen unter Zusatz der nötigen Menge von Traubenzucker und Natronlauge und fortwährendem Rühren. Das gelbbraune Gemisch wird gewaschen und auf 40 Gewichtsteile abgepreßt. Die zerkleinerte und gelockerte Masse kommt in abgeschlossenem Raume auf Eisendrahtnetzen mit Ammoniakdämpfen in Berührung. Nach einigen Minuten schon beginnt bei gewöhnlicher Temperatur der Übergang der braunen Farbe des Gemisches über Oliv in Grün und Himmelblau, und zwar unter gleichzeitiger schwacher Erwärmung, welche man durch tüchtiges Rühren nicht zu hoch kommen läßt. Diese Vorsichtsmaßregel kann jedoch außer Acht gelassen werden, wenn man die

²⁾ Z. f. Farbenind. 5, 288 (1906).

Cellulosemasse, zu dünnem Papier geformt, in der Ammoniakatmosphäre aufhängt, so daß die Luft auf eine möglichst große Oberfläche einwirken kann.

Das amerikanische Patent 795 526 von R. Linkmeyer bezweckt das Löslichmachen der Cellulose in Kupferoxydammoniak durch Vorbehandlung derselben mit einer schwachen Kupferoxydammoniakflüssigkeit oder mit einer solchen in Gegenwart von Ätznatron, um sie für die vollständige Lösung geeignet zu machen³⁾. Die Methode der Vorbehandlung der Cellulose mit Ätznatron allein wurde bekanntlich schon früher durchgeführt und dürfte sich für den Kupferoxydammoniakprozeß als sehr praktisch erwiesen haben.

Wird die Cellulose in eine kupferarme Natronkupferlösung eingebracht⁴⁾, so quillt die erstere auf und vereinigt sich sowohl mit Kupfer als auch mit Natrium zu einer vorläufig als Kupferalkalicellulose bezeichneten Verbindung, welche sich durch Auswaschen mit Natronlauge, ohne daß Zersetzung eintritt, von der anhaftenden Kupferlauge befreien läßt. Dagegen erfolgt durch Wasser Dissoziation. Vermischt man Kupferammoncelluloselösungen mit Alkalilauge, so wird Kupferalkalicellulose niedergeschlagen, jedoch nur dann, wenn konz. Alkalilösungen zur Einwirkung kommen, die zur Abscheidung von festen, glasklaren, blauen Massen führen. Die Kupfernatroncellulose wird von verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht angegriffen, dagegen von einem Überschuß konz. Ammoniaks leicht gelöst und beim Zusatz von Lauge wieder flockig ausgefällt. Die Kupferalkalicellulose hat zur Erzeugung von Kunstseidefäden bekanntlich schon Anwendung gefunden⁵⁾, indem man Kupferammoncelluloselösungen aus feinen Öffnungen statt in Säurebäder in ein Laugenbad austreten läßt. Bei der Einwirkung verdünnter Säure auf die so erhaltenen Fäden erfolgt in wenigen Augenblicken unter Entfärbung die Rückbildung der Cellulose. Die erhaltenen Fasergebilde sollen glasklar und nur minimal opalisierend sein, im Gegensatz zu den direkt aus Ammoniakzellulose hergestellten Fäden, welche im Säurebade milchweiß aussehen.

Die Mängel bei der Verwendung konz. Säuren als Fällflüssigkeit sucht man nach einem neuen Verfahren des D. R. P. 175 296 der Société Générale de la Soie Artificielle Linkmeyer in Brüssel durch Verwendung saurer Gase und Dämpfe zu umgehen. Dabei gilt als Voraussetzung, daß der Kupferoxydammoniakcelluloselösung vor ihrer Verarbeitung zu Fäden der größte Teil des Ammoniaks entzogen wird, was sich dadurch erreichen läßt, daß man die Lösung im Vakuum bewegt und knetet. Die dabei entweichende Menge von Ammoniak führt nicht zur Abscheidung von Cellulose. Die zurückbleibende homogene Lösung preßt man durch feine Öffnungen und um-

spült sie mit sauren Gasen oder Dämpfen, z. B. mit erwärmten Salzsäuredämpfen. Der gewonnene Faden wird von den anhaftenden Kupfersalzen befreit, gewaschen und getrocknet, wobei relativ große Spannung angewendet wird. Zur Entfernung der Salze aus den Fäden genügt eine ganz verdünnte Säure. Außer der Ersparnis an Ammoniak wird als Vorteil eine erhöhte Festigkeit der Fäden genannt.

Schon im vorigjährigen Fortschrittsberichte über das gleiche Thema⁶⁾, wurde auf die besonderes Interesse verdienende Erfindung von E. Thiele, D. R. P. 154 507 hingewiesen, nach welcher es gelingt, die Kunstseidefäden bis zu einer der natürlichen Seidenfaser entsprechenden Feinheit ausziehen, gleichzeitig aber auch die Festigkeit und Elastizität zu steigern. Nach diesem Verfahren werden Kunstseiden hergestellt, deren Titer sich nicht mehr viel von demjenigen der Naturseide unterscheidet. Solche Seiden besitzen z. B. einen Titer von 50—55 D., während die meisten Kunstseiden weit über 100 bis zu 200 D. aufweisen. Bei der Erzeugung solcher Fäden durch Ausstrecken der aus konz. Kupferoxydammoniakcelluloselösung als Spinnflüssigkeit erhaltenen dickeren Fäden in einer langsam wirkenden Fällflüssigkeit macht sich zuweilen der Übelstand bemerkbar, daß die außerordentlich feinen Fäden aneinander kleben und geringen Glanz zeigen. Dieser Nachteil läßt sich nach dem D. R. P. 173 628, Zusatz zu dem D. R. P. 154 507, vermeiden und ein besonders hoher, nicht opalisierender Glanz erreichen, wenn man als Fällbad eine alkalische Flüssigkeit wählt. Als Fällflüssigkeit dient besonders Wasser mit einem kleinen Zusatz von Alkali.

An Stelle einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd kann letzteres nach Angabe eines neueren Patentes in Alkylaminen aufgelöst werden. Zu diesem Zwecke wird die gereinigte Cellulose mit heißem Wasser angefeuchtet und in Gegenwart von starkem, kaustischem Natron stark gepreßt. Sobald die Mercerisation vollständig genug ist, setzt man gepulvertes Kupfervitriol hinzu und setzt das Pressen fort. Die feuchte Masse wird in kleine Teile geteilt und mit einer Lösung von Monomethylamin bedeckt. Nachdem die Cellulose zunächst eine gallertartige Beschaffenheit angenommen hat, löst sie sich auf⁷⁾.

Das D. R. P. 175 636 der Société Française de la Viscose in Paris behandelt ein Verfahren zum Fixieren von Viscosefäden unter Spannung. In der Patentschrift wird darauf hingewiesen, daß bei der vorliegenden Erfindung der erforderliche Zug zur Glanzerzeugung bei der Fixierung des Fadens mit einer verdünnten Mineralsäure, statt durch Handarbeit mit Hilfe einer, größere Regelmäßigkeit garantierenden, maschinellen Vorrichtung durchzuführen ist. Die Fäden werden während der Behandlung mit der Säure andauernd durch das Gewicht einer Walze gespannt. Die Spannung wird zeitweilig, zur Erzielung eines befriedigenden Glanzes, während der Einwirkung der Säure noch verstärkt. Dies erfolgt dadurch, daß zeitweise eine hydraulische Steuerung in Tätigkeit

³⁾ Vgl. auch: Franz. Pat. 346 722 von R. Linkmeyer, diese Z. **19**, 738 (1906).

⁴⁾ W. Normann, Chem.-Ztg. **30**, 584 (1906).

⁵⁾ Vgl. Engl. Pat. 21 988 von Meister Lucius & Brüning; Französ. Pat. 347 960 von R. Linkmeyer; siehe auch diese Z. **19**, 739 (1906).

⁶⁾ Siehe diese Z. **19**, 739 (1906).

⁷⁾ Lpz. Färberztg. **56**, 56 (1907).

tritt, welche auf die Walze einwirkt und eine stärkere Spannung der Strähne herbeiführt.

Eine weitere, gleichfalls mechanische Vorrichtung derselben Gesellschaft nach dem D. R. P. 168 171 bezieht sich auf eine Aufwindvorrichtung bei selbsttätig und stetig betriebenen Spinnvorrichtungen für künstliche Seide aus Viscose. Mittels dieses Apparates wird die gesponnene künstliche Seide abwechselnd zwei Winden oder Weifkronen zugeführt und zwar derart, daß, während der Seidenfaden auf die eine der Winden aufgewickelt wird, die andere Winde zur Verbringung an eine andere Stelle abgenommen werden kann.

Unter den Neuerungen, welche sich auf das Celluloseacetat und seine technische Verwertung beziehen, möge zunächst noch einmal auf die schon im vorigen Jahre erwähnten Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hingewiesen sein⁸⁾, sowie auf dasjenige der Fabrique de Produits Chimique Flora⁹⁾.

Während man seither zur Acetylierung von Cellulose vorzugsweise Essigsäureanhydrid, konz. und wasserfreie Schwefelsäure oder auch Phenol- bzw. Naphtholsulfosäuren verwendete, auch Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin, macht das Verfahren des französischen Pat. 368 738 der A.-G. für Anilinfabrikation den Zusatz von Mineralsäure überflüssig. Man läßt Mono-, Di- und Trichloressigsäure, in Verbindung mit Essigsäureanhydrid oder anderen fettsauren Anhydriden, auf Cellulose einwirken. 3 Teile Cellulose, 8 Teile Monochloressigsäure, 16 Teile Essigsäureanhydrid werden im Wasserbade auf 50—55° erhitzt. Nach 6 Stunden läßt man die klare, dicke und wenig gefärbte Lösung in auf 70° erwärmtes Wasser einfließen. Es entstehen dünne, weiße, opake Häutchen und Fäden, welche mit heißem Wasser gespült und dann getrocknet werden.

Zu den Schwierigkeiten, für die Kunstseide aus Celluloseacetat eine praktische Anwendung zu ermöglichen, gehört auch bekanntlich das indifferente Verhalten gegen Farbstoffe. In dieser Richtung ist nun eine deutsche Patentanmeldung A. 12 164 der A.-G. für Anilinfabrikation von großem Interesse, welche den Versuch macht, den aus Acetylcellulose hergestellten Gespinnsten eine ganze Reihe von Verwendungsgeweben zu erschließen, für welche sie seither kaum in Betracht gezogen werden konnten. Die patentanmeldende Firma hat nämlich die Beobachtung gemacht, daß sich sehr leicht satte Färbungen mit gewissen Teerfarbstoffen auf Seide aus Acetylcellulose erhalten lassen, wenn man als Farbad eine Flotte wählt, welche neben Wasser noch ein anderes Medium, z. B. Äthylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig und dergleichen enthält. Während z. B. Methylenblau in Wasser oder in Alkohol allein die Seide kaum anfärbt, erzielt man mit einem Gemisch aus Alkohol und Wasser eine kräftige Färbung. Die in der Wärme vorgenommenen Färbungen zeigen einen etwas satteren Ton als die bei gewöhnlicher Temperatur erzielten. Die

Dauer des Färbeprozesses entspricht im allgemeinen derjenigen bei Wolle und Seide üblichen.

Zu den vereinzelt, neueren Patenten, welche sich zur Herstellung künstlicher Seide an Stelle von Cellulose anderer Ausgangsprodukte bedienen, gehört, abgesehen von dem früher bereits angeführten Verfahren von Todtenhaupt¹⁰⁾, das französische Patent 354 942 von H. Ch. M. L. Cattelineau und A. A. R. Fleury. Es handelt sich dabei wohl in erster Linie um die Herstellung von Films und Platten. Das neue Produkt wird erhalten aus einem Gemisch von Casein mit Phenolen, wie Carboisäure, Kreosol oder Guajacol. Diese Phenole werden entweder als solche oder unter Zusatz von Substanzen zur Anwendung gebracht, welche sich darin auflösen oder in Suspension bringen lassen. Sie können auch mit Farbstoffen oder Terpenen, Acetanilid, Glycerin, Wachs, Harz, Kohlenwasserstoffen usw. versetzt sein, die ihre Elastizität erhöhen.

Die Herstellung farbiger Cellulosegebilde erreicht man nach dem D. R. P. 178 308 von Geb. Bosch mit Hilfe eines Celluloserohstoffes, welcher aus Baumwollsamenschalen erhältlich ist. Zunächst werden die Baumwollsamenschalen einige Stunden mit einer Natronlauge von 3—10° Bé. gekocht, dann wäscht man die Masse aus und maceriert in einem Bade mit 3—4% wirksamem Chlorgehalt längere Zeit bei etwa 35°. Nachdem das Material eine knorpelartige Beschaffenheit angenommen hat, wird nach nochmaligem Auswaschen in den üblichen Lösungsmitteln (Ätzkali mit Schwefelkohlenstoff, Schweitzer Reagens, Chlorzink) gelöst und die Lösung in bekannter Weise durch enge Öffnungen in eine saure Flüssigkeit gepreßt. Der Farbstoff des Rohstoffes wird weder durch das Lösungs-, noch durch das Fällungsmittel wesentlich beeinflusst. Man erhält auf diese Weise Cellulosegebilde, welche zwischen Rot und zartem Gelb variieren, auch lassen sich andere Celluloselösungen und Farbstoffe beimischen.

Unter den Vorrichtungen zur Gewinnung von künstlicher Seide mögen die folgenden Erwähnung finden:

Der Inhalt des amerikanischen Patentes 827 434 von F. Blaton bezieht sich auf einen Apparat, bestehend aus einem Zuleitungsrohr für die Celluloselösung, das vorn ein Mundstück mit Capillaröffnungen trägt, aus welchem die Cellulose in Fadenform austritt. Dieses Mundstück wird von einem weiteren Rohre umhüllt, durch welches die Fällflüssigkeit in gleicher Richtung mit den Fäden geht. In dem oberen Teile dieses Rohres sind schneckenförmige Windungen vorgesehen, während es sich am Ende trichterförmig erweitert. An der Seite der Erweiterung ist ein Abflußrohr zur Entfernung der Koagulationsflüssigkeit angebracht.

Nach dem D. R. P. 172 264 von E. W. Friedrich werden die aus Celluloselösungen durch Einführung in eine Erhärtungsflüssigkeit in bekannter Weise hergestellten einzelnen Fäden durch die Bewegung dieser Flüssigkeit derart zusammengedreht, daß die Zusammendrehung erst erfolgt, nachdem die Fäden bereits erhärtet sind, wodurch man ein Zusammenkleben vermeidet. Der Vorgang kommt dadurch zustande, daß die

⁸⁾ Siehe diese Z. **19**, 740 (1906).

⁹⁾ Ibidem Engl. Pat. 9998; Französ. Pat. 345 764.

¹⁰⁾ D. R. P. 170 051, diese Z. **19**, 498 (1906).

fadenbildende Masse aus den Düsen in ein Rohr austritt, welches die Koagulationsflüssigkeit, die sich zunächst parallel zur Achse des Rohres bewegt, in der Richtung der Fadenbewegung austreten läßt, wobei sich dünne Fäden bilden. Diese Fäden werden bei weiterem Fortschreiten durch das Rohr dadurch zusammengedreht, daß dieses in seinem weiteren Verlaufe schraubengangförmig ausgebildet ist. Die aufsteigende Flüssigkeit kommt dadurch in Drehung und soll die Kunstfäden ineinander-schlingen.

In dem D. R. P. 178 942 von Dr. E. Thiele, Brüssel, Zusatz zum D. R. P. 148 889, findet sich ein Verfahren, nach welchem die Spinnlösung durch die Spinnbrause in Fadenform in das Spinngefäß eintritt. Der Faden durchläuft das Gefäß und wird auf eine Walze aufgewickelt. Die Fällflüssigkeit fließt von einem Sammelbehälter in einen offenen Hilfsbehälter, dessen Flüssigkeitsspiegel durch ein Überfallrohr konstant erhalten wird und tritt von hier aus durch ein besonderes Rohr in das oben geschlossene Spinngefäß ein, um dieses zu durchlaufen und schließlich aus einem darunter befindlichen Untersatze abzufließen. Der Spiegel im Hilfsbehälter ist etwas höher wie derjenige des Untersatzes, so daß die Fällflüssigkeit den angegebenen Weg machen muß. Durch Senkung des Flüssigkeitsspiegels in dem Hilfsbehälter erreicht man dagegen eine Umkehr des Flüssigkeitslaufes.

Das D. R. P. 169 906 von R. Linkmeyer bietet eine Erfindung zur Gewinnung von Kunstfäden, nach welcher die gewonnenen Fäden durch eine drehende Walze auf den Boden eines sich langsam drehenden und gleichzeitig hin- und herbewegten Topfes abgelagert werden. Bei den meisten diesen Zwecken dienenden Vorrichtungen handelt es sich um einfache Walzen, auf welche die Fäden aufgewickelt werden, oder sie werden durch die Zentrifugalkraft eines sich schnell drehenden Sammeltopfes an dessen Seiten abgelagert. Das neue Verfahren soll eine leichte und gute Weiterverarbeitung und einen sehr geringen Prozentsatz an Abfällen ermöglichen.

Eine Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide nach dem D. R. P. 168 830 der Société Générale de la Soie Artificielle Linkmeyer sucht zu bewerkstelligen, daß das Fällungsmittel den Faden in möglichst dünner Schicht rings umgibt und denselben, vermöge seiner Strömung in glattem und gespanntem Zustande, nach einer Fördertrommel hinführt. Auf diese Weise sucht man sowohl den Verbrauch an Fällungsmittel zu verringern, als auch das sehr störende Durcheinanderwirdeln der von verschiedenen, nebeneinanderliegenden Spindüsen gelieferten Fäden zu verhüten. (Siehe Abbildung der Patentschrift.)

Die Beschreibung einer drehbaren Spindüse für Kunstseide findet sich in dem D. R. P. 164 321 der Société Française de la Viscose in Paris. Der in einer Fassung drehbar gelagerte, als Rohr ausgebildete Düsenkopf besitzt an seinen beiden Enden Schraubennuten mit Links- und Rechtsgewinde, welche die zwischen der Fassung und dem Rohr nach außen zu entweichen bestrebte Viscose stets nach der Mitte des Rohres zurückführt.

Der Inhalt des D. R. P. 172 265 von E. W. Friedrich behandelt eine Vorrichtung zur

Trennung von Kunstfäden von der Erstarrungsflüssigkeit und zum Aufspulen dieser Fäden. Danach wird der Faden vor dem Aufspulen auf ein endloses, saugfähiges Tuch geführt, dessen Saugfähigkeit durch Abpressen der aufgenommenen Flüssigkeit dauernd erhalten bleibt. Die Spule, welcher der Faden zugeführt wird, kommt mit Hilfe der Reibung des Tuches in Bewegung.

Das Absatzgebiet der Kunstseide für die Herstellung von Gegenständen des Gebrauchs hat fortgesetzt Erweiterungen erfahren. Neben der Erzeugung der bekannten Fabrikate wie künstliches Roßhaar, auch Meteorgarn genannt, künstliches Stroh, für die Herstellung von Damenhüten, künstliches Haar für Perrücken, findet die Kunstseide auch für die Herstellung von Glühstrümpfen für das Auersehe Gasglühlicht¹¹⁾ Anwendung, und seit kurzem produziert man auch einen künstlichen Hanfbast für Hüte. Nicht denitrierte Fäden verarbeitet man zu einem Stoffe, welcher wegen seiner raschen und ohne Rückstand erfolgenden Verbrennlichkeit für Umhüllungen von Kartuschen Anwendung gefunden hat.

Ein Bild des Geschäftsganges in der Kunstseideindustrie läßt sich aus dem Geschäftsberichte der Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M. gewinnen, aus welchem zum Schlusse hier einige Daten angeführt sein mögen. Die Gesellschaft verteilte für 1905, wie im Jahre vorher, 35% Dividende. Im Laufe des erstgenannten Jahres hatte die Geschäftslage eine nachteilige Beeinflussung dadurch erfahren, daß die Mode in der Besatzindustrie vorübergehend von der Verwendung der Kunstseide absah, Verhältnisse, welche sich inzwischen jedoch in günstiger Weise wieder geändert haben. Die zu einer Interessengemeinschaft ausgestalteten Beziehungen zur Belgischen Kunstseidefabrik Tubize, unter Errichtung eines gemeinschaftlichen Verkaufskontores in Köln, hat die Erwartungen beider Gesellschaften verwirklicht. Die Vorarbeiten für die Herstellung eines weiteren, bedeutenden Artikels sollen im Gange sein. Auch für das Jahr 1906 dürfte sich nach den vorangegangenen Aussichten der Geschäftsgang in befriedigender Weise gestaltet haben.

Auf dem Gebiete der Celluloidfabrikation und Herstellung von Celluloidersatzprodukten sind die folgenden Patente und neuen Verfahren an die Öffentlichkeit gelangt.

Zur Herstellung von Celluloid löst man nach dem amerikanischen Patent 831 028 von A. Béhal und Special Produits Co., New-Jersey Borneol oder Isoborneol in einem Lösungsmittel, in welchem auch Nitrocellulose in Lösung geht, feuchtet Nitrocellulose gut mit Alkohol an und mischt diese mit der genannten Lösung unter Hinzufügen von etwas Campher gut durcheinander. Sobald das Gemisch eine gleichmäßige, homogene Beschaffenheit angenommen hat, wird das ursprüngliche Lösungsmittel wieder entfernt.

Bisher scheint es noch nicht mit dem gewünschten Erfolge möglich gewesen zu sein, den

¹¹⁾ Lechner, Die Kunstseide, Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Nürnberg, diese Z. 19, 1584 (1906).

Campher bei der Celluloidfabrikation durch andere billigere chemische Produkte zu ersetzen¹²⁾. Die vorgeschlagenen Mittel lösten zwar die Nitrocellulose, zeigten aber nicht die genügende Affinität, um sich eingehend genug mit ihr zu verbinden. Organische Substanzen, welche eine campherähnliche Konstitution besitzen, zeigen nun eine ähnliche chemische Verwandtschaft wie der Campher selbst. Zu nennen sind Reduktionsprodukte des Phenols, der Kresole und der Xylenole. Zweckmäßig unterwirft man die rohe Carbonsäure, ein Gemisch aus Phenol und den drei Kresolen und etwas Xylenol, der Reduktion und verarbeitet die entstehende Mischung von Cyclohexanol und Cyclohexanon mit ihren Homologen ohne weitere Trennung mit Nitrocellulose auf Celluloid.

In der Patentschrift D. R. P. 172 941 von Dr. C. Claessen wird darauf hingewiesen, daß die Versuche in der Celluloidindustrie, den natürlichen Campher durch den synthetischen zu ersetzen, bis jetzt keinen Erfolg geboten haben. Es soll sich jedoch gezeigt haben, daß das bei der Herstellung von Kunstcampher erhältliche Zwischenprodukt, das Isobornylacetat, geeignet ist, den Campher angeblich vollkommen zu ersetzen. Dasselbe zeigt ähnliche Eigenschaften und ist ziemlich billig herzustellen. Man erhält aus 60 Teilen Colodiumwolle, 30 Teilen Bornylacetat und 30 Teilen Alkohol ein gutes Celluloid.

Durch Versuche wurde ferner festgestellt¹³⁾, daß die durch Kondensation von Benzaldehyd und Acetessigester unter Zusatz geringer Mengen einer Base wie Piperidin oder Diäthylamin entstehenden Ester, der Benzylidendiacetessigester und der Benzylidenacetessigester auf Colodiumwolle gut gelatinierend wirken und geeignet sind, den Campher in der Celluloidfabrikation zu ersetzen. Dies gelingt auch durch das Kondensationsprodukt, welches bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Benzylidendiacetessigester entsteht und bei 86° schmilzt. Das fertige Produkt soll das Aussehen des Camphercelluloids aufweisen.

Aus dem Inhalt des D. R. P. 174 259 von Dr. C. Claessen geht hervor, daß der Äthylendiacetessigester, welcher durch Kondensation von Acetaldehyd mit Acetessigester in Gegenwart von Basen wie Piperidin oder Diäthylamin entsteht, Kollodiumwolle noch leichter gelatinisiert als der Benzylidendiacetessigester oder der Benzylidenacetessigester, so daß dieser Körper besonders geeignet erscheinen dürfte, den Campher bei der Celluloidfabrikation zu verdrängen.

Auch Harnstoffe, in welchen sämtliche Wasserstoffatome durch organische Radikale vertreten sind, werden als Ersatzstoffe für Campher in Vorschlag gebracht¹⁴⁾. Die genannten Körper sollen Kollodiumwolle ausgezeichnet gelatinieren und bei der üblichen Behandlung ein zähes, nicht brüchiges Celluloid liefern. Benutzt man Diäthylidiphenylharnstoff, so wird beispielsweise die Nitrocellulose mit etwa der Hälfte ihres Gewichtes Harnstoff in der in der Celluloidfabrikation üblichen Weise durch Walzen und Pressen verarbeitet.

¹²⁾ Herstellung celluloidartiger Massen, Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh.

¹³⁾ D. R. P. 172 966, Dr. C. Claessen, und Zusatzpatent 172 967.

¹⁴⁾ D. R. P. 178 133 von Dr. C. Claessen.

Nach einem Zusatz zu dem französischen Patent 363 846 der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik wird das Methylbenzoyltrichloranilid als Ersatz für Campher verwendet.

Das D. R. P. 176 474 derselben Firma behandelt ein Verfahren, nach welchem man die Alkylacetverbindungen derjenigen drei- und mehrfach chlorierten Aniline, in welchen beide Orthostellungen zur Aminogruppe durch Chlor besetzt sind, mit Ausnahme des Methylacetetetrachloranilides und des Benzylacetpentachloranilides mit Nitrocellulose in bekannter Weise verarbeitet¹⁵⁾.

Als teilweisen Ersatz für Campher werden nach dem D. R. P. 168 497 der Rheinischen Gummi- und Celluloidfabrik Nekkarau bei Mannheim Zucker, Stärkearten oder Dextrin in Vorschlag gebracht, die vorher mit Aldehyden behandelt worden sind, namentlich mit Formaldehyd.

Die in der Patentschrift des D. R. P. 177 728 hervorgehobene Tatsache, daß die für Campher gebräuchlichen Ersatzmittel zur Bildung eines zu weichen Celluloids führen können, soll sich dadurch beseitigen lassen, daß man der aus Nitrocellulose und Campherersatzmitteln bestehenden Masse Harze oder harzartige Körper hinzusetzt. Besonders geeignet erweisen sich alkohollösliche Harze, wie Schellack, Dammar, Kolophonium. In bestimmten Fällen werden jedoch auch Hartharze, wie Bernstein und Copal empfohlen. So werden beispielsweise 100 Teile Nitrocellulose, 50 Teile Triphenylphosphat und 0,5 Teile Schellack unter Zuhilfenahme von Lösungsmitteln gemischt und wie gewöhnlich weiterverarbeitet.

Zur Herstellung von unentzündbarem Celluloid nach dem englischen Patent von W. C. Perkin und A. Williams dient eine Mischung aus 4 T. Nitrocellulose, 2 T. Campher und 3 T. Borsäure.

Ein unentzündliches Celluloid ohne Campher erhält man nach dem französischen Patent 368 604 von L. Béthisy, L. Fouchard und E. Vignes, wobei man die nach Verflüchtigung des zur Mischung der einzelnen Bestandteile erforderlichen Lösungsmittels hinterbleibende Celluloidmasse mit einer Mischung aus 50 T. Borsäure, 10 T. Schwefeläther, 100 T. Alkohol von 75 Gew.-% und 40 T. Rhodanamon behandelt.

Nach dem englischen Patente 8875 von W. W. Story stellt man ein Celluloidersatzmittel in folgender Weise her: Formalin und Phenol werden etwa acht Stunden unter Umrühren erhitzt und durch Entfernung des Wassers bei 100° konzentriert, so daß eine viscose Masse entsteht, die durch Erniedrigung der Temperatur unter 100° und bei weiterem Erhitzen erhärtet. Ist die erhaltene Substanz durchscheinend, so kann sie durch Zusatz von Metallsalzen undurchsichtig gemacht werden. Wird die Gewinnung eines hellen Produktes gewünscht, so muß unter Licht- und Luftabschluß gearbeitet werden. Der Masse lassen sich auch Teerfarbstoffe, α - und β -Naphthol usw. zusetzen. Das fertige Präparat soll als Ersatz für

¹⁵⁾ Vgl. auch das französ. Pat. 366 106 der B. A. S. F., D. R. P. 173 020 B. A. S. F.

Celluloid, Ebonit, Horn und als Isoliermasse bei elektrischen Anlagen Verwendung finden. Auf einen ähnlichen Gegenstand bezieht sich der Inhalt des D. R. P. 173 990 desselben Patentnehmers.

Die Vorschrift des D. R. P. 174 877 von L. Collardon bedient sich zur Gewinnung plastischer, allerdings nicht als Celluloid anzusprechender Massen der Cellulose und des Caseins oder anderer eiweißhaltiger Stoffe. Man bereitet eine ca. 20%ige Viscoselösung und vermischt mit ihr ungelöstes oder unlösliches Casein. Dabei wird das Casein in einem Knetwerke bei 50—60° allmählich zugesetzt, solange noch die Knetwerkzeuge durch die Masse hindurchgehen können. Alsdann

formt man die Masse zu Platten und erwärmt auf 100° oder höher, wodurch die schon beim Mischen begonnene Zersetzung der Viscose zu Ende geführt wird, und Trocknung eintritt. Um die Zersetzung der Viscose zu beschleunigen, ist auch ein Zusatz von Chlorzink empfehlenswert. Die entstehende Masse soll homogen und transparent sein. Dieser Abschnitt kann seinen Abschluß nicht finden ohne einen Hinweis auf die verdienstvolle, reichhaltige und übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten wissenschaftlichen und technischen Arbeiten über das Celluloid, welche im Jahre 1906 von Dr. B. M. Margosches veröffentlicht wurde¹⁶⁾.

(Schluß folgt.)

Über die Verwendung und Prüfung der Steinzeug-Exhaustoren im Heiß-Gas-Betrieb.

(Industrie der H_2SO_4 und anderer Produkte.)

Von Dr. G. PLATH, Charlottenburg.

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

Unter Bezugnahme auf meine frühere Veröffentlichung über die Verwendung von Steinzeug-ventilatoren in der H_2SO_4 -Industrie (s. diese Z. 18, 1264 [1905]) bin ich heute in der Lage, über weitere Resultate mit diesen Apparaten zu berichten, da ich mich, entsprechend der Wichtigkeit und des aktuellen Interesses, das diese Frage beanspruchen darf, inzwischen weiter eingehend mit diesem Gegenstand beschäftigt habe.

Ich wähle jetzt an Stelle der bisher vielfach verwendeten Siegfriedexhaustoren, namentlich für Schwefelsäuresysteme, den Frithjoftyp der D. T. S.-Ventilatoren, da er gegenüber

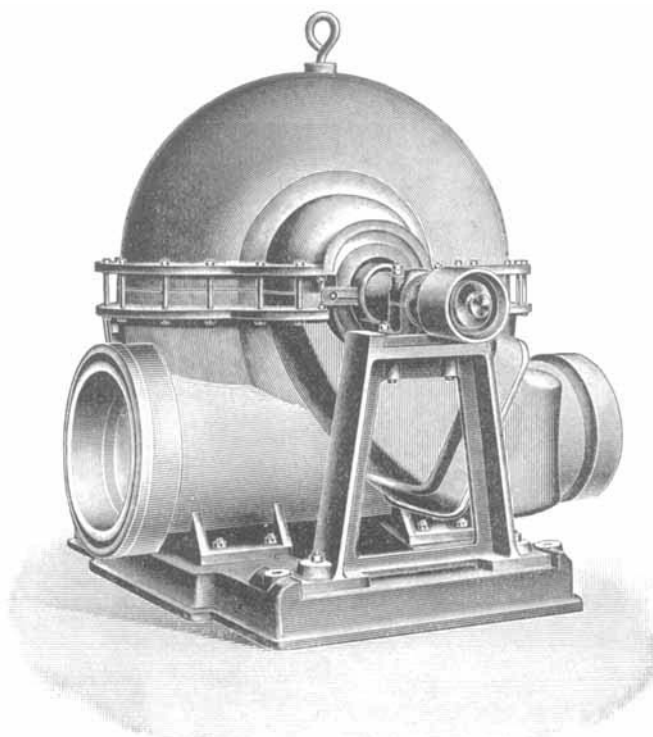
den ersten mannigfache Vorteile besitzt. Er ist, wie die Figur 1 zeigt, ein breit und niedrig gebauter Apparat, dessen Gaszu- und ableitungsstutzen sich in gerader Linie gegenüber befinden, so daß eine Einschaltung in bestehende Rohrleitungen, event. unter Einschaltung entsprechender konischer Rohrstücke, außerordentlich leicht bewerkstelligt werden kann, eine Knickung oder Um-

kehrung des Gasstromes ist daher völlig vermieden. Der damit gleichzeitig erzielte Fortfall des oberen

gegabelten Eintrittsrohres bedingt den weiteren Vorteil, daß der ganze obere Gehäusmantel abgenommen werden kann, ohne daß an den Leitungsschlüssen etwas geändert zu werden braucht. Für innere Revisionen, Reparaturen oder zur Reinigung ist diese Konstruktionsvervollkommenung äußerst praktisch. Im übrigen sind bei diesem Apparat, genau wie bei den D. T. S.-Siegfriedventilatoren alle mit den Gasen in Berührung kommenden Teile aus säurefestem Steinzeug hergestellt.

Seit der Zeit meiner oben genannten Veröffentlichung ist nun aufs lebhafteste die Frage der Stel-

¹⁶⁾ Einiges über das Celluloid, seine Herstellung, Eigenschaften, Untersuchung, Verarbeitung und Verwertung von Dr. B. M. Margosches in Brünn. Sonderabdruck aus der Celluloidindustrie (Monatsbeiblatt zur Gummizeitung), Dresden-A., 21, Steinkopf & Springer 1906.



Figur 1.