

dortigen Arbeits- und Lebensbedingungen charakteristische Episode wird mir unvergeßlich bleiben, als sich eines Tages die Notwendigkeit herausstellte, eine Zeichnung mit den nicht unwesentlich größer gelieferten inneren Gußteilen in Einklang zu bringen, und wie ich aus diesem Grunde gezwungen war, eines Nachmittags in meiner Bude, auf deren einfaches Pappdach — ein Doppeldach erhielt ich erst erheblich später — die Sonne vertikal niederstrahlte, bei einer Temperatur von etwa 38—40° C. im Schatten die Änderungen an den Zeichnungen vorzunehmen. Obwohl im adamitischen Kostüm vor dem Sündenfalle hatte ich bei dieser Arbeit — ich weiß nicht, ob mehr vor Hitze oder innerer Beklemmung — so transpiriert, daß unter meinem Stuhle der Schweiß sich in einer kleinen Lache angesammelt hatte. — Doch auch Öfen und Gaskanäle wurden endlich fertig, wenn auch erheblich später, als ich kalkuliert, und haben sich im übrigen, wie mir später mitgeteilt wurde, besser bewährt, als ich anfänglich zu hoffen gewagt. Ausgeschlossen ist es aber, daß sie ein normales Lebensalter erreichen werden.

Von den italienischen Schlossern und Schmieden ist gleichfalls nicht viel Rühmenswertes zu sagen. Die Leute waren zwar gutwillig und relativ fleißig, hätten für gewöhnliche Haus-, Feld- und Wirtschaftszwecke auch wohl genügt, verstanden aber herzlich wenig von der industriellen Fabrik Schlosserei und der Montage, so daß ich auch mit ihnen meine liebe Not hatte. Gute Hilfe leisteten mir der leider nur eine Zeit dort anwesende Elsässer und der Däne, von denen besonders der letztere sich als ein umsichtiger Monteur erwies. In der denkbar verständnisvollsten Weise wurde ich unterstützt von dem italienischen Vorarbeiter mit seiner Rotte von Peonen, dem der Transport und die Aufstellung der Absorber, Kessel, Reservoirs usw. zufiel. Noch heute klingt mir das seine Leute anfeuernde: „forza, forza“ des energischen und intelligenten Mannes in den Ohren, der leider als einer der ersten den zahlreichen späteren Explosionen zum Opfer fallen sollte.

Nach etwa acht Monaten war meine Aufgabe gelöst. Die unter so eigenartigen Bedingungen zu erbauen gewesene Anlage stand fix und fertig da. Leider war es mir in Ermangelung von Wasser nicht vergönnt, die Anlage in Betrieb zu setzen. Da ich, bis dieses zur Verfügung, nicht noch 10 bis 12 Monate untätig warten wollte und konnte, mußte ich schon auf die Inbetriebsetzung verzichten.

Zur Erholung meiner angegriffenen Nerven wurde mir ein Urlaub von drei Wochen gewährt, den ich in dem herrlichen, am Fuße der Sierra Madre, ca 2800 m hoch gelegenen Durango verbringen durfte. Wie unendlich wohl tat wieder das wunderbar frische Grün der subtropischen Flora, welch ein herrliches, lang entbehrtes Vergnügen war es, wieder ein Bad nehmen zu können in den dort zwar nicht bachkalten, aber doch wenigstens relativ kühlen und reinen Gebirgswässern, und welch ein entzückender Genuß war es, in Gesellschaft einiger Herren der dortigen deutschen Kolonie, von denen ich gastfreundschaftlichst aufgenommen, über jene weiten Hänge und Flächen, auf denen es keinen Weg und Steg gibt, wo keine Warnungstafeln das Betreten von Feld und Wiesen

bei Strafe verbieten, an mit Agaven, Palmen und den riesigen baumartigen Kakteen bestandenen Felsen und Bächen vorbei, in voller Freiheit dahinzusprennen und die reine und erfrischende Gebirgsluft in vollen Zügen zu genießen. Diese Ausflüge auf den kleinen mexikanischen Pferden, die im Gebirge so sicher gehen wie Maultiere, die im Tal ausdauernd, anspruchslos und unermüdet im Gallopiere sind, waren bereits am Orte meiner Tätigkeit meine einzigste Erholung und Zerstreuung. Ihnen verdanke ich es zumeist, daß ich besonders des Sonntags, wenn in den öden Felsenwüsteneien selbst die fehlende Arbeit keine Zerstreuung bot, an Stumpfsinn nicht zugrunde ging.

Wiesbaden, im Juli 1907.

Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1907.

Von W. MASSOT.

(Eingeg. d. 2./1. 1908.)

Die letztverflossene Spanne eines Jahres brachte auf dem genannten Gebiete eine bemerkenswerte Fülle von Tatsachen hervor. Dies gilt nicht nur für die Ausarbeitung neuer, patentrechtlich geschützter, praktisch direkt verwertbarer Methoden zur Ausgestaltung und Verbesserung schon bekannter Gewinnungs- und Fabrikationsverfahren, sondern auch hinsichtlich einer großen Anzahl von Abhandlungen und Veröffentlichungen mit rein wissenschaftlicher Grundlage.

Beginnen wir unsere Betrachtungen, indem wir den Blick über die zusammengehörigen Gruppen von Textilfasern und Faserstoffen hinlenken, so fallen uns zunächst die natürliche Seide und die Kunstfasern mit Seidenglanz ins Auge, diejenigen unter den Textilmaterialien, welchen ihrer äußeren Vorzüge halber stets ein ganz besonderes Interesse entgegengebracht wurde.

Stellen wir die natürliche Seide selbst an den Anfang unseres Weges durch das zu durchschreitende Gebiet, so kann es zunächst als bemerkenswert gelten, daß von Bestrebungen neue Verfahren zur Erschwerung der Seide oder Veränderungen schon bekannter Methoden herbeizuführen, Erhebliches nicht bekannt geworden ist. In dieser Beziehung dürfte ein Stillstand eingetreten sein. Dagegen scheint sich das Augenmerk aus natürlichen Gründen darauf zu richten, Verfahren zu ersinnen, die Schäden, welche die Seidenerschwerung brachte, abzuwenden und nach Möglichkeit abzuschwächen, oder die Vorgänge bei der Erschwerung und die Veränderungen, welche die Seide dabei erfährt, wissenschaftlich zu erforschen. Die praktischen Verfahren der Technik treten nach außen in den Hintergrund, während sich der wissenschaftlichen Arbeit ein interessantes und noch aussichtsvolles Untersuchungsgebiet darbietet.

Da wirklich unerschwerter Seide als marktfähige Ware kaum noch in Betracht kommt — soweit ist der Geschmack des kaufenden Publikums durch die Mode der Technik bereits beeinflußt —, so wird es immer wichtiger, sichere, absolut exakte und rasch durchführbare analytische Methoden zu besitzen, um den Grad der Seidenerschwerung feststellen zu

können. Der dafür erfolgte Aufwand von Arbeit steht im Verhältnis zu der durch die Kostbarkeit der Seidenfaser bedingten, wirtschaftlichen und technischen Bedeutung des Materiales.

Gnehm und Dürsteler¹⁾ haben bei der Anwendung der Flußsäuremethode zum Abziehen der mineralischen Erschwerungsbestandteile von schwarzen, nicht eisenhaltigen Seiden (Monopol-schwarz) eine abwechselnde Behandlung mit 2%iger Flußsäure von 50–60° Wärme und 2%iger Soda-lösung 60–70° warm vorgeschlagen, um zur Ent-fernung der mineralischen und gleichzeitig vor-handenen organischen Erschwerung besondere Bäder zu verwenden.

Diese Methode wurde von E. Risten-part²⁾ an drei Schwerschwarzmustern, einer 175%igen Japan Trame, einer 118%igen Mailänder Organzin und einer 136%igen Japan Trame, die etwa ein halbes Jahr alt waren, geprüft, wobei es nicht gelang, nach der von Gnehm und Dür-steler vorgeschlagenen Methode denselben Grad von Entschwerung zu erreichen, wie er nach den Angaben der Genannten erwartet werden mußte. Die Annahme ist daher wohl berechtigt, daß die Zuverlässigkeit des Verfahrens von dem Alter der zur Untersuchung vorliegenden Proben abhängig ist. Erschwerungen älterer Herkunft lassen sich offenbar schwieriger entfernen, ein Umstand, der sich vermutlich mit der auf der Faser fortschreitenden Umwandlung des Zinnoxides in die säure-unlösliche Metazinnsäure in Einklang bringen läßt. Wurde dagegen die Temperatur der Abziehbäder erheblich gesteigert, so gelang dem Verf., die Ent-fernung der Entschwerungsbestandteile auf ein kleines Maß nahezu vollständig, die Faser zeigte jedoch eine zunehmende Schwächung in bezug auf Festigkeit und Dehnbarkeit.

Auf Grund seiner zahlenmäßig belegten Ver-suche konnte Ristenpart die gering ab-ziehende Wirkung der Soda im Verhältnis zu der-jenigen der Flußsäure feststellen. Eine Erklärung dafür fand sich darin, daß die Flußsäure unter den vorliegenden Bedingungen der Temperatur und der Verdünnung bereits die Aufgabe übernimmt, den größten Teil der organischen Erschwerung abzu-lösen. Es zeigte sich weiter, daß kalte 10%ige Flußsäure weit mehr mineralische Erschwerung löst und den Faden weniger angreift, daß aber or-ganische Erschwerungsstoffe unter diesen Um-ständen nur wenig entfernt werden. Risten-part empfiehlt zum Abziehen der organischen Erschwerungsmittel Normalkalilauge kalt ange-wendet, auch Natriumsulphydrat. Das Endziel der Entschwerung wird mit ihrer Hilfe schon durch ein Bad erreicht und zwar schon im Laufe von 5 Minuten. Eine Schwächung des Fibroins tritt bei so kurzem Aufenthalt in dem alkalischen Bade nicht ein.

Von Ristenpart wurde aber weiterhin die außerordentlich beachtenswerte Beobachtung ge-macht, daß die Salzsäure als Abziehmittel an Stelle von Flußsäure verwendbar ist. Die Versuche wurden vergleichsweise an ein

und derselben Seide mit 5%iger Flußsäure kalt nachfolgender Normalkalilaugebehandlung und mit 10%iger kalter Salzsäure und Normalkalilauge unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Salzsäure löste dabei zunächst nur stark die Hälfte der vor-handenen mineralischen Bestandteile, ließ aber die zweite Hälfte in einer Form zurück, welche es der nachfolgenden Kalilauge ermöglichte, den halb-vollendeten Prozeß rasch zu Ende zu führen. Ver-mutlich verwandelt die Salzsäure vorhandene Meta-zinnsäure in lösliche Zinnsäure. Aus weiteren Ver-suchen des Verfassers ging hervor, daß die niederen Erschwerungen leichter mit Flußsäure, die höheren leichter mit Salzsäure entfernt werden. Im allge-meinen läßt sich nach den Ristenpart'schen Versuchen der Salzsäure vor der Flußsäure der Vorzug geben, wenigstens zum Abziehen schwar-zer, eisen- und kieselsäurefreier Seiden. Dagegen ist für couleurete kieselsäure-reiche Seide die Flußsäurebehandlung vorzu-ziehen.

Bei der praktischen Ausführung der Methode wird etwa 1 g des Musters eine Stunde lang unter öfterem Umrühren in 10%ige Salzsäure eingelegt. Dem Waschen mit Wasser schließt sich die Behand-lung mit Normalkalilauge 5 Minuten lang an. Nach abermaligem Waschen wird getrocknet. Bei ge-nauen Ermittlungen sind beide Operationen zu wiederholen, ev. macht man eine Veraschung, um sich von der völligen Entfernung der Mineralsub-stanzen zu überzeugen.

Eine Übertragung dieser Abziehmethode auf das mit Eisen grundierte Schwarz hat wenig Aus-sicht auf Erfolg. Dagegen ist die Anwendung der Abziehmethode auf couleurete Seiden eine nahezu unbeschränkte. Arbeitet man nach der Risten-part'schen Abziehmethode mit Salzsäure, so ge-nießt man den Vorzug, gewöhnliche Glasgefäße be-nutzen zu können, auch wird die Arbeit bei gewöhn-licher Temperatur vorgenommen. Zur Ausführung des Flußsäureverfahrens schlägt Ristenpart folgende Fassung vor. Die abgewogene und genetzte Seidenprobe wird eine Stunde lang in 10%ige Fluß-säure gelegt und von Zeit zu Zeit darin bewegt (Kupferbecher). Die etwa zehnmal mit dem gleichen Quantum destillierten Wassers gewaschene Seide wird 5 Minuten lang mit Kalilauge von 7° Bé. be-handelt, fünfmal gewaschen, schwach mit Essig-säure angesäuert, wieder fünfmal gewaschen, ge-trocknet und gewogen.

Hand in Hand mit der Erschwerung der Seide, geht eine Verkürzung des Seidenfadens, indem die in der Richtung des Querschnittes durch Zwischen-lagerungen auseinandergetriebenen Moleküle des Fibroins sich in der Längsrichtung näher zusam-men-schieben. Die Verkürzung betrug nach den Ver-suchen von Ristenpart bei einer 150%igen Trameseide 4–5%. Umgekehrt konnte beim Entschweren wieder eine Rückkehr zur ursprünglichen Länge und zu dem ursprünglichen Querschnitts-bilde beobachtet werden. Eine Ausnahme in dieser Beziehung kommt bei der Behandlung mit Atz-alkalien in Betracht. In diesem Falle findet in erster Linie immer Kontraktion statt, und es hängt von dem Grade der damit zusammenfallenden Entschwerung ab, ob die durch diese bewirkte Faden-verlängerung jene Verkürzung überwiegt.

1) Färber-Ztg. (Lehne) 17, 217ff; diese Z. 20, 449 (1907).

2) Kritische Studien zur Analyse der Seiden-erschwerung, Färber-Ztg. (Lehne) 18, 273 (1907).

Etwas eingehender noch wurde der Einfluß der Färbeprozesse auf die Längenkontraktion des Seidenfadens von Heermann untersucht³⁾. Zu diesem Zwecke wurden Fitzen der Seide von bestimmter genauer Länge abgehaspelt, z. B. 450, 900, 1800 m, diese den verschiedenen Beiz- und Erschwerungsprozessen unterworfen und schließlich wieder in ihrer Gesamtheit gemessen. Aus den gewonnenen Resultaten konnten die folgenden Ableitungen gemacht werden: Bei den Färbe- und Erschwerungsprozessen finden Längenkontraktionen statt, bei einer Charge von 150% bis über 4% (siehe oben). Solche Verkürzungen sind nicht proportional der Erschwerungshöhe, sondern außerordentlich abweichend und zwar entsprechend der Behandlung, welche die Seide durchgemacht hat. Schon das Entbasten der Organzineseide bringt eine Verkürzung von ca. 3/4% mit sich. Die rein metallischen und mineralischen Beizen, wie Eisen, Zinn, Tonerde, Chrom, sowie Zinnphosphat und die Überführung des Eisens in Berlinerblau bringen eine Verschiebung der Fadenlänge des entbasteten Fadens kaum oder gar nicht hervor. Die Behandlung der Seide mit Gerbstoffen bringt gleichfalls keine Schrumpfung des Fadens mit sich. Bei der üblichen Couleureerschwerung geht eine zunehmende Fadenkontraktion mit der Höhe der Charge Hand in Hand. Die größte Verkürzung macht sich da bemerkbar, wo die verschiedenartigsten Erschwerungsmanipulationen miteinander kombiniert werden, besonders bei Seiden, die nach dem Berlinerblau-prozeß mit Zinnphosphat erschwert werden. Danach scheint es, daß die Seide zuerst beim Entbasten eine gewisse Schrumpfung erfährt, bei weiterer mineralischer Erschwerung sich nicht oder kaum verschiebt und schließlich bei weiterer Anhäufung volumenerweiternder Substanzen eine merkliche Zusammenziehung erleidet.

Unter den neuesten Abhandlungen, welche das Feld der Seidenerschwerungsanalyse berühren, möge ferner auf eine Äußerung von Sisley⁴⁾ hingewiesen sein. Für Tanninerschwerungen ohne Metallerschwerung wird die Ermittlung des Höhengrades der Charge nach einer Extraktionsmethode folgendermaßen vorgeschlagen. Eine Probe im Gewichte von 1—2 g wird dreimal mit je 200 ccm destilliertem Wasser abgekocht, wobei das Tannin teilweise heruntergeht, auch saure Farbstoffe entfernt werden sollen. Um basische Farbstoffe zu beseitigen, wird ferner noch zweimal je 5 Minuten mit 200 ccm 20%iger Essigsäure gekocht, worauf man mit destilliertem und dann mit schwach ammoniakalischem Wasser spült. Es folgt eine zweimalige Behandlung im kochenden Seifenbade, je 20 Minuten mit 200 ccm einer 3%igen Seifenlösung unter Zusatz von 0,2% Soda. Zum Schlusse wird wieder mit schwach ammoniakalischem, dann mit destilliertem Wasser gespült, getrocknet und gewogen.

Nach Martinon Persoz ist folgendes

³⁾ Der Einfluß der Färbeprozesse auf die Längenkontraktion des Seidenfadens, Färber-Ztg. (Lehne) **18**, 114 (1907).

⁴⁾ P. Sisley, Über die Bestimmung der Beschwerung gefärbter Seide, Rev. mat. col. **11**, 97 bis 105.

Verfahren zur Bestimmung der Höhe der Erschwerung auf schwarzen Seiden für die praktischen Bedürfnisse in der Mehrzahl der Fälle ausreichend. Das Muster wird wiederholt mit verd. Salzsäure in der Kälte und mit einer sodaalkalischen Schwefelnatriumlösung behandelt, auf welche man eine Seifenkochung folgen läßt. Zur Beseitigung der letzten Spuren der Beizen wird dann noch mit Wasserstoffsuperoxyd und nach dem Spülen in Wasser mit salzsäurehaltigem Wasser in der Wärme nachgewaschen. Nach nochmaligem Auswaschen mit Wasser wird getrocknet und zur Konstanz gewogen. Um die nicht von der Seide entfernten Bestandteile festzustellen, folgt zum Schlusse eine Veraschung. Zieht man das mit 1,12 multiplizierte Gewicht der Asche von demjenigen der erschöpften Faser ab, so erhält man in Gestalt der Differenz das in der Probe vorhandene Fibroin. In solchen Fällen, in welchen Kieselsäure auf der Faser nachweisbar ist, wird eine vorausgehende Behandlung mit 1,5%-iger Flußsäure vorgeschlagen. Um die Beschwerung aus den Ergebnissen einer Aschenbestimmung allein festzustellen, soll im Anschluß an die in der Praxis üblichen Zinnerschwerungen das Gewicht der Asche mit 1,28 multipliziert werden. Bei der Ausführung der Erschwerungsbestimmung mit Hilfe der Stickstoffmethode, schlägt der Verf. zur Entfernung sämtlicher stickstoffhaltiger Fremdkörper die folgende Behandlungsweise vor:

1. Behandlung mit 25%iger Essigsäure unter 10 Minuten langem Kochen, Spülen mit destilliertem Wasser. (Bei Seiden mit Formalinbehandlung nötig.)

2. Behandlung mit 3%iger Trinatriumphosphatlösung 10 Minuten lang bei 50° und Spülen. (Nur bei schwarzen, berlinerblauhaltigen Seiden erforderlich.)

3. Kochendes Seifenbad mit 3% Seife und 0,2% Soda. Dauer 20 Minuten. Wiederholen des Bades mehrmals, Spülen und Trocknen.

Angeregt durch die so häufig wiederkehrende Beobachtung, daß bei den Entschwerungsbestimmungen nach der Flußsäuremethode eine vollständige Befreiung von mineralischen Bestandteilen nicht erreicht werden konnte, suchte Gianoli⁵⁾ die Bedingungen festzustellen, von welchen diese Erscheinung abhängig ist. Die Resultate der vorgenommenen Versuche ergaben, daß wenn die Zinnbeize durch die Dissoziation unter dem Einfluß von Wasser mit oder ohne Zuhilfenahme von Seife oder in Gegenwart von Natriumcarbonat oder von stark alkalisch gemachten Natriumphosphat fixiert wird, dabei aber nicht die günstigen Vorbedingungen vorfindet, um gänzlich in ein Silicat oder in ein Phosphat oder ein Gemisch dieser Salze übergeführt zu werden, die Flußsäurebehandlung selbst unter Zuhilfenahme eines Salzsäurebades nicht ismtande ist, das auf der Seide fixierte Zinnoxid völlig zu entfernen. Auf Grund dieser Tatsache müßte die Stickstoffbestimmungsmethode unbedingt als diejenige gelten, welche unter allen Umständen sicher zum Ziele führt. Nach den Angaben von Gianoli sollen die Resultate auch dann noch zuverlässig sein, wenn die Seide nicht ganz vollständig durch

⁵⁾ Bemerkungen zur Analyse der beschwerten Seiden, Chem.-Ztg. **31**, 241 (1907).

Schwefelsäure oxydiert wurde. Die ganze Operation erfordert dann eine Stunde Arbeit.

Nach G i a n o l i ⁶⁾ gelingt es ferner, beschwerter Seide eine Zunahme der Dauerhaftigkeit zu sichern und Rostflecke auszuschließen, wenn man beim Färben mit einer Lösung von Rhodansalzen, Thioharnstoff oder Hydrochinsulfonsäure trinkt. Es wird behauptet, daß der Faden selbst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes dann noch seine volle Stärke und Elastizität bewahre, und die Stücke unter der Einwirkung des Schweißes nicht zu Fleckenbildung neigten. Es kann nicht verschwiegen werden, daß die praktischen Erfahrungen hinsichtlich der Haltbarkeit des Fadens nach der Behandlung mit Rhodansalzen, eines ja schon länger bekannten Verfahrens, den großen Erwartungen nicht entsprochen haben. G i a n o l i hat in seiner Abhandlung die größere Dauerhaftigkeit der nach dem neuen Verfahren behandelten Seiden zahlenmäßig belegt.

Das in den letzten Jahren in der Textilindustrie so vielfach empfohlene Präparat D i a s t a f o r ist neuerdings auch zur Veredlung der Seide, d. h. zur Glättung flusiger Fäden und zur Erzeugung eines volleren Griffes angepriesen worden⁷⁾.

Der internationale Verband der Seidenfärbereien hat sich infolge der äußerst häufigen, Schadenersatz verlangenden Reklamationen beim Auftreten von Schäden an erschwerten Seiden veranlaßt gesehen, ein Rundschreiben an die Fabrikanten zu versenden. Danach übernehmen die Beteiligten keine Verantwortung wegen Mängel der abgelieferten Seide nach Ablauf der gesetzlichen, bzw. auf ein Jahr verlängerten Verjährungsfrist. Aber auch innerhalb der Verjährungsfrist kann der Färber nicht für solche Mängel verantwortlich gemacht werden, welche der hochschweren Seide naturgemäß anhaften. Ansprüche wegen roter Flecken können prinzipiell nicht mehr anerkannt werden, seitdem festgestellt ist, daß dieselben ohne jede Schuld des Färbers durch äußere Einflüsse entstehen können.

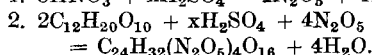
Läßt sich auf dem Gebiete der Seidenveredlungstechnik ein wesentlicher, als Neuerung zu verzeichnender Fortschritt nicht feststellen, so ist in bezug auf Neupatentierungen, welche die Fabrikation der künstlichen Seide betreffen, wieder ein stattlicher Zuwachs von Verfahren zu verzeichnen, welcher die bereits so umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand noch vermehren hilft. (Siehe auch diese Z., W. P. D r e a p e r, Fabrikation künstlicher Seide, 20, 1727 [1907].)

Am geringsten ist die Anzahl von Neuverfahren, welche die N i t r o s e i d e n oder die Nitrocellulose im allgemeinen betreffen.

Zur Herstellung von Nitrocellulose schlägt A. V o i g t ⁸⁾ folgende Methode vor. Ein Teil ausgewaschene und getrocknete Cellulose wird in 5 Teile konz. Schwefelsäure von 2—3° gebracht und unter Umrühren und Kühlen in eine breiige Masse verwandelt. Nach völliger Zerstörung der Faserstruktur

werden 2 Teile konz. Salpetersäure zugesetzt, wobei sich das Nitroprodukt in harte Stückchen verwandelt. Die erstarrte Masse bildet nach 2—3 Stunden einen Kuchen, der mit großen Mengen Wasser ausgewaschen wird. Das nach dem Trocknen erhaltene Pulver erweist sich sehr beständig gegen Stoß, Reibung usw., brennt relativ langsam ab und läßt sich, ohne sich zu entzünden, auf 135° erhitzen.

Nach der Auffassung von J. M ü l l e r ⁹⁾ ist die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cellulose als eine Absorptionsreaktion anzusehen, welche durch Wasserabspaltung zuerst aus der Salpetersäure, dann der Cellulose zustande kommt. Der Reaktionsverlauf würde sich danach in folgender Weise abspielen:



Die Praxis zeigt, daß bei Anwesenheit konz. Schwefelsäure verschiedene Nitrierungsstufen entstehen, abhängig von der Menge und Einwirkungsdauer der Schwefelsäure, die auch hinsichtlich ihrer Konzentration als wasserabspaltendes Agens eine wichtige Rolle spielt.

G r a n d m o u g i n (Einwirkung verschiedener Reagenzien auf Cellulose, Z. f. Farbenchemie 6, 2 [1907]) gibt der Meinung Ausdruck, daß die Salpetersäureester nicht Ester der Cellulose, sondern der Hydrocellulose seien. Die durch Reduktion aus diesen Nitrocellulosen gewonnene Substanz besteht nicht aus Cellulose, sondern aus einer Hydrocellulose. Dafür scheint die große Affinität der denitrierten Kunstseide für basische Farbstoffe zu sprechen, welche bei unveränderter Cellulose nicht vorhanden ist. Die Nitrocellulosen färben sich nur wenig mit basischen Farbstoffen an, die Affinität wächst aber mit fortschreitender Denitrierung.

Zur Gewinnung von Cellulosefäden aus Nitrobaumwolle läßt man die aus einer Capillare austretende konz. Collodiumlösung mit einem für Nitrocellulose gebräuchlichen Lösungsmittel in Berührung kommen, welchem gerade so viel Wasser hinzugesetzt wird, daß sich das Nitroprodukt eben nicht mehr auflöst. Der Collodiumfaden erstarrt dadurch sofort und ohne wesentliche Änderung seiner chemischen Zusammensetzung. (Franz. Pat. 361 960 Société anonyme des Placques et Papiers Photographiques A. Lumière.)

Um ätherische Öle, Harze, Balsame und Terpene, welche die Fähigkeit Nitrocellulose zu lösen in nur sehr geringem Grade besitzen, zu diesem Zwecke verwenden und für die Gewinnung celluloidartiger Massen nutzbar machen zu können, werden dieselben mit Formaldehyd kondensiert. Die so gewonnenen, öligen harzigen Stoffe, die bei höherer Temperatur Formaldehyd wieder abspalten, sind alsdann zur Verarbeitung mit Nitrocellulose in der angedeuteten Richtung verwendbar. In Betracht kommen Pinen, Terpinen, Terpenhydrat, Camphen usw.¹⁰⁾.

⁶⁾ Zur Lage der Seidenfärberei, Färber-Ztg. (Lehne) 18, 257 (1907).

⁷⁾ Heller, Färber-Ztg. (Lehne) 18, 145 (1907).

⁸⁾ V. St. Am. Pat. 860 776 (1907).

⁹⁾ Rev. génér. chim. pure et appl. 10, 263.

¹⁰⁾ Herstellung celluloidartiger Massen. Rheinische Gummi- und Celluloidfabrik Neckarau bei Mannheim. D. R. P. 188 822.

Durch mehrmalige Destillation von Acidyl-derivaten sekundärer aliphatisch-aromatischer Amine und Behandlung derselben mit einem organischen Lösungsmittel wie Ligroin, Benzol usw. steigert sich das Lösungsvermögen derselben für Nitrocellulose. Sie lassen sich dann zur Celluloidfabrikation gewinnen und liefern Produkte von großer Geschwindigkeit, Geruchlosigkeit und Lichtechtheit¹¹⁾.

Zur Herstellung von celluloidartigen Produkten möge ferner auf die Verfahren hingewiesen sein, bei welchen beispielsweise die mit Alkohol angefeuchtete Nitrocellulose an Stelle von Campher mit Isoborneol gelöst in Äthylacetat vermischt wird. Die Verdunstung des Lösungsmittels erreicht man durch Stehenlassen an der Luft¹²⁾. Oder die Nitrocellulose wird in geeigneter Weise an Stelle von Campher oder seiner gebrauchlichen Ersatzmittel mit den von aromatischen o-Diaminen sich ableitenden Amidinen vereinigt, beispielsweise mit Methenyl-o-toluyldiamin oder Äthyläthényltrichlor-o-phenyldiamin¹³⁾.

Neue unentzündliche Stoffe aus Nitrocellulose als Ersatz für Celluloid, Horn usw. bestehen aus einem Gemisch von Leim, Öl, Campher und Celluloid und werden mit dem Namen Mestrine bezeichnet¹⁴⁾.

Zur Wiedergewinnung der in Produkten, die mit Nitrocelluloselösungen gewonnen wurden, enthaltenen flüchtigen Lösungsmittel setzt man die betreffenden Haare, Seiden, Abfälle usw. in einem geschlossenen Behälter einem Wasserdampfströme aus. Die flüchtigen Lösungsmittel durchstreichen beim Austritt einen Kühler, bzw. Kolonnenapparat für fraktionierte Kondensation. Je nach Umständen wird im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck gearbeitet¹⁵⁾.

Aus der großen Reihe von Neuerungen, welche die Kupferoxydammoniakseide betreffen, seien die folgenden hervorgehoben.

Auf das feinfaserige Kunstprodukt von Thiele wurde in dem Jahresbericht über Faser- und Spinnstoffe 1906 bereits ausführlich hingewiesen¹⁶⁾. Einen höheren Glanz, feinere Faser und weichen Griff erzielt man bei der Herstellung von Kunstseide, wenn man die Entfernung der in der Faser ausgefallenen Kupferverbindungen durch Säuren oder andere lösende Mittel unter gleichzeitiger starker Spannung sich vollziehen läßt. Am günstigsten ist es, wenn die Spannung so groß ist, daß eine Streckung der Faser über ihre ursprüngliche Länge hinaus erfolgt. Nachdem die Säureeinwirkung beendet ist, kann die Spannung beseitigt werden, ohne daß die Faser auf ihre ursprüngliche Länge zurückgeht.

Die Methode an Stelle von Säurebädern alkalische Flüssigkeiten zur Koagulation der Fäden zu benutzen, ist praktisch vielfach angewandt worden¹⁷⁾. Zu diesem Zwecke lassen sich Alkalien als Fällungsmittel verwenden, deren Konzentration infolge Zusatzes von Kochsalz niedriger gewählt werden kann¹⁸⁾. Die Vorteile des neuen Verfahrens werden in der Möglichkeit erblickt, die Temperatur des alkalischen Bades erhöhen zu können. Dabei soll die Spinnfähigkeit erleichtert und ein wesentlich besseres Produkt erzielt werden. Bei erhöhter Temperatur wird das Ammoniak ausgetrieben, jedoch dürfen Temperaturen von 80° nicht überschritten werden, um die Bildung von schwarzem Kupferoxydhydrat zu umgehen.

Die Hanauer Kunstseidefabrik beschreibt in ihrem Patente¹⁹⁾ außer dem Hinweis auf die Gewinnung von Fäden, die Herstellung von Stäben, Stangen, Bändern oder Platten, die als Ersatz für Celluloid in Anwendung kommen können. Dabei liegt die Beobachtung zugrunde, daß sich Celluloseprodukte wesentlich mehr auf Zug beanspruchen lassen, sobald man den sich bildenden Faden usw. nur so lange in der koagulierenden Flüssigkeit läßt, als nötig ist, um der durch die Strangpresse ausgetretenen Lösung die ihr gegebene Form äußerlich zu erhalten, im übrigen aber die Koagulation in der freien Luft bewirkt. Als Fällflüssigkeit dient eine Alkalilauge von etwa 30° Bé. bei 40°. Bei der Erzeugung von Fäden wird aufgespult. Dickere Stäbe, Platten usw. läßt man auf Glastafeln gleiten und überläßt sie ca. 1 Stunde sich selbst. Die festen Gebilde werden dann nochmals kurze Zeit in Natronlauge gebracht, um den Glanz zu erhöhen. Zuletzt wird abgesäuert.

Nach einer anderen Äußerung wird Kupferoxydammoniakcelluloselösung zur Gewinnung von glänzenden Produkten mit Hilfe eines Gemisches von Kalk und Natronlauge koaguliert. Bei größerer Billigkeit des Verfahrens sollen sich alle übrigen Eigenschaften der sonst durch klare alkalische Bäder gewonnenen Kunstseiden erzielen lassen²⁰⁾.

Statt flüssiger Fällungsmittel kommen auch Gasatmosphären als Koagulationsmedien zur Anwendung²¹⁾. Die Fadenbildung läßt sich ferner in einer Atmosphäre bewerkstelligen, welche von einem Erstarrungsmittel in sehr feiner Verteilung nebelartig durchsetzt ist. So läßt man z. B. eine hochprozentige Celluloselösung mit verhältnismäßig niedrigem Ammoniakgehalt durch feine Öffnungen in einen Glaszylinder unter Druck eintreten. Dieser wird einerseits durch das Preßmundstück, andererseits durch eine Flüssigkeit, in die er eintaucht, geschlossen. Die gasförmigen Fällungsmittel, z. B. Luft, welche mit einem auf mechanische Weise feinerstäubten, flüssigen Fällungsmittel angereichert ist, gelangen unmittelbar zu den Spinnöffnungen. So-

¹¹⁾ Gewinnung von celluloidähnlichen Produkten, Chem. Fabrik Weiler-ter Meer.

¹²⁾ Herstellung celluloidartiger Massen, J. Basler & Co. D. R. P. 185 808.

¹³⁾ B. A. S. F. D. R. P. 180 126 (1906).

¹⁴⁾ E. Mestrallet-Petry, Franz. Pat. 372 018 (1906).

¹⁵⁾ Franz. Pat. 371 985 (1906); siehe auch Diamanti und Lambert, Franz. Pat. 372 889 über denselben Gegenstand.

¹⁶⁾ Vgl. diese Z. 20, 340, 342 (1907); siehe auch Erzeugung künstlicher Fäden, E. Thiele und R. Linkmeyer, Brüssel, D. R. P. 179 772.

¹⁷⁾ Diese Z. 20, 440. D. R. P. 186 387.

¹⁸⁾ Darstellung von Celluloseprodukten, Fäden, Häuten usw. aus Kupferoxydammoniakcellulose, La soie artificielle. Franz. Pat. 379 000; vgl. auch Franz. Pat. 350 220.

¹⁹⁾ Herstellung von Celluloseprodukten aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose. D. R. P. 187 696.

²⁰⁾ C. F. Müller, Franz. Pat. 373 429 (1907).

²¹⁾ Vgl. D. R. P. 175 296.

bald die Fäden aus den Spinnöffnungen getreten sind, senken sie sich in dem Glaszylinder nach unten und werden dabei noch durch die in derselben Richtung streichenden Gase unterstützt²²⁾.

Nach einem neueren Verfahren kann zur Beseitigung des in den aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen erhaltenen Fäden befindlichen freien Ammoniaks und des ebenfalls darin zurückbleibenden Kupfers folgendermaßen verfahren werden²³⁾. Das freie Ammoniak läßt sich durch Behandlung der Fäden mit Luft, Dampf usw. vor dem üblichen Auswaschen mit verd. Säuren beseitigen. Besser aber ist es, dasselbe durch Salzlösungen absorbieren zu lassen, die zugleich einen leicht säurelöslichen, aber wasserunlöslichen Niederschlag von Kupferoxyd ergeben. Als geeignet werden Lösungen von kohlensauren Alkalien, Chromaten und Phosphaten bezeichnet. Das Kupferoxyd läßt sich alsdann durch Waschen mit verd. Säuren entfernen.

Bekanntlich existiert auch ein Verfahren desselben Patentnehmers²⁴⁾, um einen Teil des Ammoniaks aus einer Kupferoxydammoniakcelluloselösung zu entfernen, damit dieselbe unmittelbar zur Erzeugung von Glanzfäden brauchbar wird. Dies geschah durch Absaugen von Ammoniakgas im Vakuum. In dem Zusatzpatent²⁵⁾ erfolgt nun die Entfernung des Ammoniaks noch bequemer, wenn man der Lösung Luft zuführt und diese gut mit der Lösung mischt. Auch jedes andere indifferente Gas kann an Stelle von Luft verwendet werden.

Zur Rückgewinnung des Kupfers aus den Rückständen der Alkalilaugen werden in die Laugen Bündel von Pflanzenfasern, namentlich Baumwolle eingehängt. Auf diesen schlägt sich das Kupfersalz nieder und wird dann in geeigneter Weise entfernt.

Auch andere Kupfersalze werden zur Herstellung der Celluloselösungen in Vorschlag gebracht.

In mit Kupferacetat versetztem Ammoniak löst sich die Baumwolle nicht auf, nach Zusatz von Natronlauge jedoch bis zu 4%, dagegen soll bei Anwendung großer Mengen von Baumwolle überhaupt keine Lösung stattfinden und nur Aufschwellen zu beobachten sein. Als viel günstiger werden die Lösungsverhältnisse angegeben, wenn man mit vorher gequollener Baumwolle arbeitet, wobei man 6–8% in Lösung bekommen soll²⁶⁾.

Außerdem wird zu gleichen Zwecken zur Lösung der Cellulose bzw. Hydrocellulose eine Lösung von Kupfercarbonat in Ammoniak vorgeschlagen²⁷⁾.

In neuerer Zeit erscheint im Handel eine größere Anzahl von Produkten, welche unter dem Namen Kunstroßhaar eingeführt werden²⁸⁾. Es lassen sich gegenwärtig vier Arten von Roßhaar-

imitationen unterscheiden²⁹⁾. Die erste Art kommt dadurch zustande, daß man zwei oder mehr künstliche Fäden aus Lösungen von Cellulose oder Nitrocellulose, die etwas dicker sind als die Fäden bei der Herstellung künstlicher Seide, unmittelbar nach ihrer Bildung vereinigt und zu einem Einzelfaden verbindet³⁰⁾. Bei einem zweiten Verfahren³¹⁾ geht man zur Gewinnung von Ersatzprodukten für Roßhaar von Baumwolle oder Ramiefäden aus, oder von Fäden aus Cellulose, Viscose, Nitrocellulose, die durch ein entsprechendes Lösungsmittel wie Kupferoxydammoniak, Chlorzink oder Äther-Alkohol hindurchgeführt werden. Die einzelnen Fasern des Fadens erweichen dabei und verbinden sich zu einem einzigen, homogenen, glatten Gebilde. Drittens³²⁾ läßt man Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak aus entsprechenden Öffnungen in starke Ätzkalilauge eintreten³³⁾. Endlich werden Fäden von Baumwolle usw. durch eine Viscoselösung genommen, die Viscose zersetzt und die entstehenden Produkte getrocknet³⁴⁾.

Auf das Kupferoxydammoniakverfahren bezüglich liegt eine Veränderung in Gestalt eines Zusatzpatentes zu dem D. R. P. 186 766³⁵⁾ vor. Die im Prinzip wie oben angegeben nach der Beschreibung der Patentschrift 186 766 erhaltenen dicken Fäden werden nach der Fällung nicht sofort gewaschen, sondern sie verbleiben noch einige Zeit in der Fällungsflüssigkeit, oder sie werden mit frischer konz. Natronlauge weiter behandelt. Im ersteren Falle hat man durch Zufuhr frischer Natronlauge Sorge zu tragen, daß der Ammoniakgehalt nicht über 60 g im Liter Lauge steigt, anderenfalls erhalten die Fäden infolge der beginnenden Wiederauflösung rauhe Oberflächen. So hergestellte Gebilde besitzen zur Verbindung mit Farbstoffen eine größere Neigung als solche aus nicht nachbehandelter Kupfercellulose. Die erhaltenen dicken Fäden finden nach vorausgegangener Entwicklung von Anilinschwarz oder auch in entkupferten Zustände Verwendung in der Besatzindustrie. Auch für elektrisches Glühlicht kommen sie in Betracht.

In ganz ähnlichen Formen bewegt sich eine andere Patentvorschrift³⁶⁾. Man läßt eine bei niedriger Temperatur, d. h. unter 10° bereitete Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak durch eine geeignete kreisförmige Öffnung oder einen Schlitz in eine starke Lösung von kaustischem Kali von 1,28–1,32 spez. Gew. eintreten. Der entstehende Faden oder Film ist stark, elastisch und glänzend

²⁹⁾ W. Massot, Zur Kenntnis einiger Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie, Chem.-Ztg. **31**, 800 (1907).

³⁰⁾ D. R. P. 125 309.

³¹⁾ D. R. P. 129 420.

³²⁾ Britische Patentschriften 1745 (1905).

³³⁾ z. B. Herstellung dicker roßhaarähnlicher Fäden usw. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld. D. R. P. 186 766 (1904).

³⁴⁾ D. R. P. 189 140. Graf G. Henckel Fürst Donnersmarck, Herstellung von roßhaarähnlichen Produkten.

³⁵⁾ D. R. P. 188 113. Ver. Glanzstofffabriken, Elberfeld, Herstellung dicker, roßhaarähnlicher Fäden.

³⁶⁾ Herstellung von Fäden, Films usw. aus Cellulose. V. St. Am. Pat. 856 857 (1907). M. Fremery, E. Bronner, J. Arbon.

²²⁾ Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Société générale de la soie artificielle Linkmeyer. D. R. P. 185 139; Zus. zu 175 296.

²³⁾ Herstellung von künstlicher Seide, R. Linkmeyer. V. St. Am. Pat. 857 640 (1907).

²⁴⁾ D. R. P. 183 557.

²⁵⁾ D. R. P. 187 313.

²⁶⁾ Lösungen von Cellulose mittels eines beliebigen Kupfersalzes, G. Boucquoy. Franz. Pat. 376 065 (1907).

²⁷⁾ Herstellung künstlicher Seide und ähnlicher Gespinnste, W. P. Dreaper. Franz. Pat. 373 088. (1906).

²⁸⁾ Siehe diese Z. **17**, 1090 (1905).

und direkt als solcher zum Ersatz für Roßhaar geeignet.

Als besonders geeignetes Kupferoxydammoniak zur Herstellung von Kunstseide dürfte dasjenige Produkt zu betrachten sein, welches bei größtmöglichstem Kupferoxyidgehalt geringe Mengen freier Salze aufweist. Um diese zu entfernen, unterwirft man die auf übliche Weise gewonnene Lösung des Kupferoxydes in Ammoniak einem Dialysierverfahren. Auf diesem Wege lassen sich Nitrite, krystallisierbares Kupferoxydammoniak usw. entfernen. Die erhaltene Lösung kann bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden³⁷⁾. Eine etwas abweichende Fassung der Vorschrift ist folgende³⁸⁾. Man oxydiert metallisches Kupfer in Anwesenheit von Ammoniak und Wasser. Der abgekühlten Flüssigkeit setzt man ein bei der Reaktion entstandenen Menge Salpetrigsäure entsprechendes Quantum Ätznatron hinzu, dialysiert und versetzt mit Ammoniak³⁹⁾.

Um die Löslichkeit von Cellulose in Kupferoxydammoniak zu erhöhen, wird ferner Ozon oder ozonisierte Luft als Oxydationsmittel verwendet und zwar in Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten, wie Soda oder Pottaschelösung. Die auf diese Weise vorbehandelte Cellulose soll sich dann schnell und in bedeutenden Mengen in dem Lösungsmittel auflösen und einen festen und elastischen Faden ermöglichen. (E. Crumière, Paris, D. P. R. 187 263).

Bezüglich der Gewinnung von Kunstseide oder ähnlicher Produkte aus Viscose ist folgendes bemerkenswert. Bei der Anwendung von Ammoniumchlorid oder -sulfid oder auch von Schwefelsäure als Koagulationsflüssigkeit für Viscosefäden besteht der Nachteil, daß sich leicht Schwefel auf den Fäden absetzt und deren Aussehen beeinträchtigt. Um dies zu vermeiden, werden Bäder von Natriumbisulfid vorgeschlagen. Um die Fäden noch widerstandsfähiger zu machen und sie mehr zu entwässern, wird noch eine gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat oder von Kochsalz hinzugesetzt, wobei man das Fällungsbad auf ca. 60° erhitzt. Sobald die Fäden das Koagulationsbad passiert haben, setzt man sie 1—2 Stunden der Einwirkung von Dampf in Gegenwart von schwefliger Säure aus, wobei sie unter Spannung bleiben. Schließlich wird gewaschen und getrocknet⁴⁰⁾. Ähnliche Erwägungen liegen der folgenden Vorschrift zugrunde. Viscose wird in schwacher, mit Natriumsulfit versetzter Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit in ein verd. Natriumbisulfidbad gepreßt. Die erhaltenen Fäden kommen in ein weiteres Natriumbisulfidbad, bis sich die Viscose ganz in Cellulose verwandelt hat⁴¹⁾.

³⁷⁾ Herstellung von Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung von künstlicher Seide bestimmt ist. Lecoq Rouen. D. R. P. 185 294.

³⁸⁾ Lecoq Rouen. V. St. Am. Pat. 863 802 (1097).

³⁹⁾ Zur Bereitung des Ausgangsmateriales für die Herstellung von Kunstseide siehe auch das Franz. Pat. 377 326 (1907) der Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., ferner E. W. Friedrich, Franz. Pat. 372 002.

⁴⁰⁾ Herstellung von Fäden und Films aus Viscose, Ch. N. Waite. V. St. Am. Pat. 849 823 (1907).

⁴¹⁾ Gewinnung von Fäden aus Viscose. V. St. Am. Pat. 863 793 (1907).

Im Gegensatz dazu läßt man nach einem Verfahren von M. Müller die Viscoselösung in Schwefelsäure eintreten, welche ein Sulfat gelöst enthält. Ein sehr geeignetes Bad dieser Art wird erhalten aus 40 kg Natriumbisulfat, 60 kg Wasser und 7 kg Schwefelsäure von 66° Bé.⁴²⁾

Auf die Herstellung von Roßhaarimitationen mit Hilfe von Viscose wurde schon oben hingewiesen. Die Rohgarnfäden (Baumwolle, Leinen usw.) sind durch einen mit Viscoselösung gefüllten Behälter zu führen, welcher für den Austritt der Lösung feine Ausflußöffnungen besitzt, durch deren Mitte der Rohgarnfaden zugleich mit der Viscoselösung austritt und in eine Koagulationsflüssigkeit gelangt aus Ammoniumsalzlösungen, Säurebädern usw. bestehend. Nach dem Waschen wird getrocknet. Die fertigen Fäden zeigen große Steife und Elastizität und besitzen hohen Glanz⁴³⁾.

Um eine Imitation des natürlichen Hanfbastes zu erzeugen, werden mehrere glanzreiche Fäden aus natürlicher Seide, Glanzstoff, mercerisierter Baumwolle und dgl. durch ein nach der Verarbeitung in Wasser unlösliches Bindemittel wie Viscose, Collodium usw. gezogen. Nach Entfernung des überschüssigen Verkittungsmittels wird dieses durch Zersetzung mit Säuren oder Verdunstung fixiert und das entstandene Bändchen auf eine Spule aufgewickelt. Dem Bindemittel setzt man zum Zwecke der erforderlichen Glanzverminderung während oder nach der Herstellung der Bändchen einen Stoff zu, der eine gewisse deckende Wirkung ausübt; wie z. B. Schwerspat, pulverisierte Kreide, Zinkweiß, amorphen Schwefel usw., zugleich mit einem entsprechenden Farbstoff, um der gelblichen Färbung des Hanfbastes nachzukommen⁴⁴⁾.

Um Viscose in Produkte überzuführen, welche als Ersatz für Horn, Holz usw. dienen sollen, überläßt man Cellulosexanthogenat nach seiner in bekannter Weise vorgenommenen Darstellung 1 bis 2 Tage sich selbst, setzt es einem Reifeprozess bei gewöhnlicher Temperatur aus. Die körnig gewordene Masse wird dann mit einem Quetsch- oder Walzwerk behandelt und wieder 24 Stunden stehen gelassen. Dabei entsteht eine Paste von gleichmäßiger Beschaffenheit. Beim Trocknen derselben nach Passierung einer Strangpresse zur Entfernung von Blasen zersetzt sich das Xanthogenat bei 30° während 24—30 Stunden unter Rückbildung von Cellulose. Zum Schlusse wird das erhaltene Material geformt⁴⁵⁾.

Da das Cellulosexanthogenat die Neigung besitzt, in Gegenwart seiner Verunreinigungen von der Darstellung her, Cellulose ausfallen zu lassen, so ist der Reinigungsprozeß von größter Wichtigkeit. Zu diesem Zwecke wird die Rohviscose etwa 15

⁴²⁾ Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films oder Platten aus Viscose, D. M. Müller, Altdamm. D. R. P. 187 947.

⁴³⁾ Herstellung von roßhaarähnlichen Produkten, Graf G. Henckel Fürst Donnersmarck. D. R. P. 189 140.

⁴⁴⁾ Herstellung von künstlichem Hanfbast, Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Kelsterbach a. M.

⁴⁵⁾ Herstellung plastischer Massen aus Cellulosexanthogenat, Société Française de la viscose, Paris.

Minuten auf 40–50° erwärmt und das Gerinnsel in dünnem Strahle in eine Salzlösung fließen gelassen. Dabei gehen die Verunreinigungen in Lösung, während die Xanthogenate ungelöst bleiben. Diese werden nach der Trennung von der Flüssigkeit mit Wasser gewaschen und von neuem in Alkalilauge gelöst. Die so gewonnene Lösung läßt man dann durch die Spinndüsen in Ammoniumsulfatlösung austreten, um Fäden zu erhalten⁴⁶⁾.

Zur Herstellung reifer Viscoselösungen wird die nach den Angaben von Cross und Bevan gewonnene Viscose in etwa dem 18 fachen Gewichte Natronlauge⁴⁷⁾ der angewandten Cellulose gelöst und unter Umrühren auf 60–80° erhitzt. Bei den hierbei sich abspielenden Umsetzungen scheint das Alkali auf die Schwefelverbindungen einzuwirken, die Lösung wird dunkler, bleibt aber klar, auch beim Erkalten findet keine Koagulation statt⁴⁸⁾.

Mit einem Apparate zur Herstellung von Fäden aus Viscose beschäftigt sich ein Patent von Wadell⁴⁹⁾. Die Spinnröhre, aus welcher die Viscose in einem feinen Strahle austritt, wird in schnelle Umdrehungen versetzt. Die Röhre besitzt doppelten Mantel. Durch den Hohlraum des letzteren wird gleichzeitig die Füllflüssigkeit zugeführt, so daß diese zusammen mit der Viscose aus der Mündung der Röhre austritt.

Bei einem zweiten Patente desselben Patentnehmers wird die Spinnröhre in schnelle Umdrehung versetzt. Dieselbe ist vorn durch ein Sieb oder eine durchlochte Platte geschlossen, um es zu ermöglichen, daß die Viscose in einer großen Zahl sehr feiner Strahlen austritt, die sich infolge der Rotation der Röhre in einen gezwirnten Faden verwandeln, welcher auf einer Spule aufgewickelt wird⁵⁰⁾.

Obwohl es bis jetzt im Handel eine konkurrenzfähige Acetatkunstseide immer noch nicht gibt, ist die Beschäftigung mit dem Gegenstande, namentlich mit der Gewinnung des Ausgangsmaterials eine sehr intensive.

Nach einem Verfahren von Lederer verwendet man als Verflüssigungsmittel der Celluloseester Acetylentetrachlorid. Die Ware erhält die gewünschte Form durch Auspressen mit Hilfe geeigneter Öffnungen oder durch Einpressen in Formen, wenn Kunstseide nicht in Betracht kommt. Dabei können andere Substanzen und Füllmittel der Ware zugesetzt werden. Als Koagulationsmittel bei der Herstellung von dünnen Fäden dient Alkohol oder eine andere die Ester der Cellulose nicht lösende Flüssigkeit⁵¹⁾.

Nach den Angaben von Knoll & Co.⁵²⁾ ist es möglich, Derivate der Cellulose mit Sulfinsäuren

und organischen Säuren zu bilden, wenn man Cellulose oder einen Cellulose enthaltenden Stoff, Hydratcellulosen, Oxycellulosen usw. bei Gegenwart organischer Säureanhydride mit Sulfinsäuren zusammenbringt. Dabei kann die Cellulose unter Bildung von schwefelhaltigen oder schwefelfreien Säurederivaten der Cellulose in Lösung gehen. Durch die Sulfinsäuren wird dieselbe Wirkung erzeugt wie durch Schwefelsäure oder die Sulfosäuren bei der Bereitung von Acetaten der Cellulose. Die mit Sulfinsäuren hergestellten Lösungen sind, ohne an Viscosität einzubüßen, monatelang haltbar und lassen sich bei nicht zu hoher Temperatur eindicken. Die erhaltenen Produkte und deren Lösungen dienen zur Gewinnung von Kunstseide, Celluloid, Films usw.

Nach einer anderen Äußerung derselben Firma⁵³⁾ gelingt die Vereinigung der Cellulose, Oxycellulose usw. mit organischen Säuren, besonders beim Erhitzen mit Säureanhydriden in Gegenwart flüchtiger einbasischer Mineralsäuren oder neutraler Salze. Auf diese Weise hergestellte Celluloselösungen sollen monatelang viscose Beschaffenheit behalten und auch das Eindampfen bei nicht zu hoher Temperatur vertragen. Aus denselben lassen sich direkt an der Luft Kunstseiden spinnen ohne wie bei den älteren Verfahren die Celluloseester durch Waschen von Säuren befreien zu müssen, bevor man die spinnbaren Lösungen herstellt⁵⁴⁾.

Monatelang haltbare viscose Celluloselösungen sucht man dadurch zu erreichen, daß man unmittelbar nach Bildung der Ester die Kontaktsäure mittels geeigneter Basen neutralisiert⁵⁵⁾.

Ähnlich wie Cellulose kann man auch die Nitrocellulose mittels Säurechloriden oder Anhydriden in die entsprechenden Ester überführen. Ein Zusatz von Kondensationsmitteln befördert auch hier naturgemäß die Reaktion. Bei erhöhter Temperatur geht leicht eine Abspaltung von Nitrogruppen vor sich. Die erhaltenen Ester zeigen ein ruhiges Abbrennen und sollen zur Herstellung von Kunstseide besonders geeignet sein⁵⁶⁾. Berl und Smith (Berl. Berichte 40, 903 [1907]) haben durch Analysen an aus Nitrocellulose mit Eisessig und Essigsäureanhydrid hergestellten Acetylnitrocellulosen in Übereinstimmung mit Ost entgegen Cross und Bevan festgestellt, daß auf $C_6H_{10}O_5$ berechnet, nicht mehr als drei Säureradikale eintreten können.

Um Ester der Cellulose, wie sie mit Hilfe von Säureanhydriden oder Säurechloriden in Gegenwart von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln gewonnen werden, abzuscheiden, wird Tetrachlorkohlenstoff, in welchem die Celluloseester unlöslich sind, vor-

⁵³⁾ Franz. Pat. 373 994 (1907).

⁵⁴⁾ Methoden zur Darstellung von Acetylverbindungen der Cellulose enthalten ferner: D. R. P. 185 837. Zusatz zu D. R. P. 159 524. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. V. St. Am. Pat. 838 350 von G. W. Miles.

⁵⁵⁾ Knoll & Co. Franz. Pat. 376 578 (1907). Etwa dieselben Ziele verfolgt das Franz. Pat. 371 357 von L. Lederer. Über die Darstellung von Celluloseestern, welche die ursprüngliche Form der verwandelten Cellulose beibehalten, siehe A. Lederer, Franz. Pat. 374 370; vgl. auch diese Z. 19, 740 (1906).

⁵⁶⁾ Herstellung von gemischten Celluloseestern und künstlicher Seide, L. Lederer. Franz. Pat. 368 766; siehe auch Lederer, D. R. P. 179 947.

⁴⁶⁾ Herstellung gereinigter Viscoselösung, Société Française de la viscose, Paris.

⁴⁷⁾ Natronlauge von 1,22 spez. Gew.

⁴⁸⁾ Herstellung reifer Viscoselösungen. Verein. Kunstseidefabriken, A.-G., Frankfurt a. M. D. R. P. 183 623.

⁴⁹⁾ Apparat zur Herstellung von Fäden aus Viscose. V. St. Am. Pat. 849 822 (1907).

⁵⁰⁾ V. St. Am. Pat. 849 870 (1907).

⁵¹⁾ Herstellung von geformten Celluloseverbindungen aus aliphatischen Celluloseestern, Lederer. D. R. P. 188 542.

⁵²⁾ Herstellung von Säurederivaten der Cellulose. D. R. P. 180 666.

geschlagen. Infolge der beträchtlichen Siedepunktsdifferenz läßt sich dieser von dem Essigsäureanhydrid, bzw. der Essigsäure leicht trennen. Die Acetylierungsflüssigkeit wird mit so viel Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis die Mischung zu einer einheitlichen dicken Paste geworden ist. Diese wird gepreßt, nochmals mit Schwefelkohlenstoff angerührt und wieder gepreßt⁵⁷⁾.

Mit der Gewinnung hornartiger Massen aus Celluloseacetat beschäftigte sich das D. R. P. 152 111 von L. L e d e r e r, wonach dieselben durch Pressen eines Gemenges von Celluloseacetat und Chloralhydrat zustande kommen. Für denselben Zweck eignen sich auch Chloralalkoholate⁵⁸⁾. Diese kommen entweder allein oder in Verbindung mit Chloralhydrat, Phenol, Phenolestern u. dgl. zur Verwendung.

Auf die Abhandlung von D o h t, neuere Arbeiten über Acetylcellulose (diese Z. 20, 743—746 [1907]), sei im Anschluß an die Acetatseide nochmals verwiesen. Gegenwärtig sind drei Fabrikate von Acetylcellulose auf dem Markt, das L e d e r e r s c h e P r o d u k t, das mit dem Namen C e l l i t bezeichnet, in Chloroform und Aceton lösliche Fabrikat der Elberfelder Farbenfabriken und das F i b r a c i t der B. A. S. F.

Auch Ameisensäureester sind zu den gleichen Zwecken wie Acetatcellulose hergestellt worden. Solche Produkte erhält man durch Einwirkung von Ameisensäure auf Cellulose bei Gegenwart wasserentziehender Säuren z. B. Schwefelsäure, also etwa nach demselben Prinzip wie die Acetate. Besser noch wie Schwefelsäure eignet sich gasförmige Salzsäure als Kondensationsmittel⁵⁹⁾. Nach E. B e r l und W. S m i t h⁶⁰⁾ weisen die aus Hydrocellulose bei der Einwirkung von 100%iger Ameisensäure und etwas Schwefelsäure oder von Ameisenessigsäureanhydrid gewonnenen Formylcellulosen nur geringen Formylierungsgrad auf. Eine Umwandlung von Nitrocellulosen in Formylcellulosen, ähnlich wie in die Acetylverbindungen, war nicht möglich.

(Siehe auch die speziell auf das Cellulosegebiet sich beziehenden Abhandlungen: Einwirkung verschiedener Agenzien auf Cellulose, E. G r a n d m o u g i n, Zeitschrift für Farben-Ind. 6, 2 1907. Eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen, A. S. W h e e l e r, Berl. Berichte 40, 1888. Zur Kenntnis der Cellulose, H. W i c h e l h a u s und W. V i e w e g; Berl. Berichte 40, 441. Über das Reduktionsvermögen einiger Cellulosearten. C. O. S c h w a l b e, Berl. Berichte 40, 1347. H. v o n M o s e n t h a l, Beobachtungen an Baumwolle und nitrierter Baumwolle diese Z. 20, 1970 ff.)

Zum Schlusse möge noch darauf kurz hingewiesen sein, daß auch die Versuche, aus Casein künstliche Seide herzustellen oder damit Überzüge auf natürlichen Gespinnstfasern, Geweben, Papier usw. zu erzeugen, in der Patentliteratur wieder Erwähnung finden⁶¹⁾.

⁵⁷⁾ Verfahren zur Abscheidung gemischter Celluloseester aus ihren Lösungen, L. L e d e r e r. Franz. Pat. 371 356.

⁵⁸⁾ D. R. P. 189 703. Zus. zu D. R. P. 152 111.

⁵⁹⁾ Darstellung von Celluloseformiat, J. P. B e m b e r g, A.-G. Franz. Pat. 376 262 (1907).

⁶⁰⁾ Berl. Berichte 40, 903 (1907).

Der allen Kunstseiden gemeinsame kolloidale Zustand im Verein mit den ihnen in hohem Grade eigentümlichen wasserbindenden Eigenschaften befähigt diese, in Wasser gelöste Farbstoffe aufzunehmen⁶²⁾. Abgesehen von diesen allgemeingültigen physikalischen Eigenschaften kann man jedoch, von der verschiedenartigen chemischen Zusammensetzung ausgehend, Farbstoffen gegenüber einen Unterschied feststellen und zwar zwischen den Nitroseiden einerseits und den Kupferoxydammoniak- und Viscoseseiden andererseits. Die Nitro-seide verhält sich gegenüber basischen Farbstoffen und solchen, welche direkt auf animalische Fasern gehen, ganz ähnlich wie die tierischen Fasern, sie wird aber auch von substantiven Baumwollfarbstoffen direkt angefärbt. Es bedarf also in allen Fällen keines vorausgehenden Beizprozesses. Im Gegensatz dazu bedarf die Kupferoxydammonseide einer vorhergehenden Tannin-Brechweinsteinpassage beim Anfärben mit basischen Farbstoffen. Trotz ihres fast reinen Cellulosecharakters und des Mangels an Stickstoff färbt sich die Viscoseseide fast eben so leicht und ohne vorheriges Beizen mit basischen Farbstoffen wie die Nitro-seide. Substantive Baumwollfarbstoffe werden mit einer solchen Schnelligkeit absorbiert und fixiert, daß es bei den meisten nicht leicht ist, gleichmäßige Färbungen zu erhalten. Unter diesen Umständen bildet die Viscoseseide ein Zwischenglied zwischen Nitroseiden und Kupferoxydammoniakseiden.

Eine Unterscheidung der im wesentlichen im Handel befindlichen drei Kunstseidenarten, der Nitro-seide der Frankfurter A.-G., der Kupferammonseide der Elberfelder A.-G. und der Viscoseseide der Werke in Sydowsaue bei Stettin läßt sich nach den Angaben von S c h w a l b e⁶³⁾ in folgender Weise bewirken. Gleiche Mengen, etwa 0,2 g der zu prüfenden Seiden werden mit gleichen Mengen F e h l i n g s c h e r Lösung im Wasserbade etwa 10 Minuten lang erhitzt. Füllt man die Reagensgläser mit Wasser auf, so zeigt nur das mit Nitro-seide beschickte Probierglas eine Grünfärbung, während die Flüssigkeit in den beiden übrigen rein blaugelblich ist. An den Fasern der Nitro-seide beobachtet man außerdem sehr deutliche Abscheidungen von gelbem bis rötlichem Kupferoxydul. Nur die Nitro-seide zeigt wahrnehmbares Reduktionsvermögen. Um Kupferoxydammonseide und Viscoseseide zu unterscheiden, übergießt man gleiche Mengen dieser Kunstseiden mit Chlorzinkjodlösung, entfernt das Reagens nach wenigen Augenblicken, füllt die Reagensgläser mit Wasser auf, gießt dieses ab und wiederholt das Waschen, bis das Wasser nur noch hellgelb gefärbt oder farblos ist. Kupferoxydseide erweist sich unter diesen Umständen nur sehr schwach angefärbt und verliert die bräunliche Tönung sehr rasch beim Waschen. Viscose-

⁶¹⁾ Herstellung von künstlicher Seide oder von Haaren aus Casein, F. T o d t e n h a u p t. D. R. P. 183 317. Herstellung von Films oder von Überzügen auf natürlichen Gespinnstfasern usw. D. R. P. 182 574. Zus. zu D. R. P. 170 051.

⁶²⁾ Vgl. B e l t z e r, Färber-Ztg. (Lehne) 18, 299; nach Moniteur scient.

⁶³⁾ Zur Unterscheidung der Kunstseidenarten, C. G. S c h w a l b e, Färber-Ztg. (Lehne) 18, 273 (1907).

seide bewahrt die blaugrüne Färbung länger. Statt Chlorzinkjod kann auch Jodjodkaliumlösung Verwendung finden.

Die durch die überraschende Feinheit der Einzelfasern sich von anderen Kunstseiden unterscheidende Thielesche Seide wurde mikroskopisch untersucht und beschrieben⁶⁴).

Die einzelnen Fasern zeigen abgesehen von kleinen unvermeidlichen Schwankungen große Regelmäßigkeit des Längsverlaufes. Als allgemeine Durchschnittsbreite der Einzelfasern aus 30 Messungen verschiedener Fasergebilde ergab sich die Zahl 8,84 μ . Die geringste Breite wurde mit 6,24 μ , der größte Umfang mit 11,52 μ gemessen. Die Fasern von geringerem Durchmesser überwiegen die stärkeren Fasern. In Wasser von 18—20° quillt die Faser bis zu 12,43 μ als Durchschnittsmaß berechnet. Legt man 9,35 μ (Mittel aus Messungen in Glycerin als Einbettungsflüssigkeit der Fasern und aus Messungen in Luft) als allgemeine Durchschnittsbreite zugrunde, so würde bei der Quellung in Wasser eine Vermehrung des Faserumfanges von rund 33% eintreten. Daraus geht hervor, daß die Aufquellung in Wasser bei der Thieleschen Seide geringer ist, als bei den jetzt gebräuchlichen Handelsmarken. So wurde dieselbe für Nitroseiden der Frankfurter A.-G. zu 54 und 36—44%, für Kupferoxydammonseide der Ver. Glanzstofffabriken zu 40% und für Viscoseseide der Fürst Henckel Donnersmarckschen Werke zu 45% festgestellt⁶⁵). Die Thielesche Seide zeichnet sich durch schönes, weißes Aussehen, hervorragenden Glanz und guten, der Naturseide etwas ähnlichen Griff aus. Beim Aufdrehen der Fäden erinnert das Produkt infolge großer Feinheit der Einzelfasern sehr an Naturseide. Im Gegensatz zu anderen Kunstseiden treten die Fasern nicht sparrig auseinander.

Die eingehendere mikroskopische Betrachtung zeigt bei mäßiger Vergrößerung Fasern von relativ außerordentlich glattem Aussehen und großer Regelmäßigkeit, jedoch lassen sich stellenweise schon schwache Faltungen beobachten, die die Faser der Länge nach durchziehen. Bei stärkeren Vergrößerungen tritt dann der streifig faltige Charakter der Oberfläche noch deutlicher hervor.

Auch ein Muster einer Acetatseide wurde der mikroskopischen Betrachtung und der Messung des Faserumfanges unterworfen. Die Fasern der vorliegenden Probe erschienen verhältnismäßig breit und waren sämtlich durch das Vorhandensein eines relativ breiten Scheinlumens charakterisiert, welches zentral verlief, glatte Ränder besaß und einer durch Einrollung der Ränder entstandenen Vertiefung zu entsprechen schien. Die allgemeine Durchschnittsbreite der Fasern ergab sich zu 41,42 μ . Die geringste Faserbreite wurde zu 26,40 μ (in Luft gemessen), die größte zu 57,60 μ gefunden. Besonders bemerkenswert ist das im Hinblick zu den übrigen Kunstseiden des Handels ganz auffallende Verhalten der Acetatseiden, in Wasser nicht aufzuquellen. Nach 10 Minuten langer Einbettung in Wasser von 15°

konnte eine Vergrößerung des Faserumfanges nicht festgestellt werden.

Die oben erwähnten Imitationen für Roßhaar usw. erscheinen unter dem Mikroskop als breite, bandartige Fäden, deren Flächen mehr oder weniger zerklüftet sind. Sie quellen in Wasser, wie die Kunstseiden und zeigen einen höchst unregelmäßigen Querschnitt. Das Viscellin, das aus Pflanzenfasern und Viscose gewonnene Produkt, bietet unter dem Mikroskop das Bild eines dicken, runden, stabförmigen Gebildes mit dickem Kern, dem umhüllten Baumwollen oder Seidenfaden entsprechend. Auf dem Querschnitt tritt die Differenzierung der äußeren Hülle und des inneren Fadens besonders deutlich zutage.

Ein ähnliches Gebilde wie das künstliche Roßhaar ist das künstliche Stroh der Elberfelder A.-G., welches sich, mikroskopisch betrachtet, von dem Typus der Kunststroßhaare nicht wesentlich unterscheiden darbietet, aber flacher und breiter ist und zu 477 μ gemessen wurde. Die Querschnitte sind langgestreckte, oft gewundene, scheinbar stabförmige Gebilde.

Die Imitation von Frauenhaar bietet, unter dem Mikroskop gesehen, glatte, runde Fasergebilde, ohne deutlich erkennbare Struktur, wenn man von einer feinen netzartigen Steifung bei stärkeren Vergrößerungen absieht. Die Querschnitte sind fast kreisrund. Die Durchschnittsbreite der Einzelfasern beträgt 71 μ . Auch die beiden letztgenannten Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie quellen erheblich in Wasser⁶⁶).

Der erste, welcher eine Anleitung dafür gab, Gewebe, die nicht aus Seide bestehen, durch Kalandern ein seidenähnliches Aussehen zu geben, war der Engländer John Appleby⁶⁷) in Manchester 1860. Nach seinem Patente ging die Behandlung der Gewebe auf einem Friktionskalandern vor sich, dessen Heißwalze so eng gestellte rundum oder in der Achsenrichtung verlaufende Rippen trug, daß ein jeder Ketten- bzw. Schußfaden des Gewebes durch eine derselben bestrichen und geglättet wurde. Die Frage scheint jedoch erst im Jahre 1885 praktisch bedeutungsvoll geworden zu sein, als George William Chambers Kirkham in einem neuen Patent dasselbe Ziel durch Aufprägen von $\frac{1}{45}$ — $\frac{1}{46}$ Zoll englisch breiten, das Licht reflektierende Rillen (1,8 auf 1 mm) mit Hilfe geriffelter Walzen zu erreichen suchte. Das Prinzip dieser Erfindung dient auch den noch gegenwärtig praktisch gebräuchlichen Verfahren als Grundlage. Schreiner ermöglichte die Entstehung eines stärkeren und gleichförmig verteilten Glanzes, nach einem patentierten Verfahren⁶⁸) durch Erzeugung zahlreicher kleiner, in verschiedenen Ebenen winklig zueinander liegenden Flächen auf der Hauptseite der Gewebe, durch Kalandrierung mit Walzen, die 5—20 Rillen pro Millimeter enthalten.

Nachdem das Problem der Glanzerzeugung auf

⁶⁶) W. Massot, Zur Kenntnis einiger Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie, Chem.-Ztg. **31**, 800 (1907).

⁶⁷) Vgl. die Abhandlung „Seidenglanz auf Baumwollgeweben“ von H. Fischer, Dresden, Z. f. Farben-Ind. **6**, 271ff (1907).

⁶⁸) D. R. P. 85 368.

⁶⁴) W. Massot, Beiträge zur Kenntnis neuer Textilfaserstoffe, Färber-Ztg. (Lehne) **18**, 146ff (1907).

⁶⁵) Monatsschrift f. Textilind. **20**, 134.

diesem Wege durch Verfeinerung der Rillenteilung in befriedigender Weise vervollkommen war, führten weitere Versuche dahin, die Glanzwirkung durch eigenartige Gestaltung und Vermehrung der reflektierenden Flächen zu steigern. Dies gelang der Firma J. Eck und Söhne in Düsseldorf durch Einführung des ungleich geböschten Rillenquerschnitts nach dem D. R. G. M. 150 612 und unter Beibehaltung dieses Prinzips durch gleichzeitiges Auftragen mehrerer, sich unter spitzem Winkel kreuzenden Rillenscharen nach dem D. R. P. 160 961 (1902). Die Beschaffenheit solcher Prägeflächen führte zur Aufstellung der Bezeichnung *Netz oder Diamantgravur* im Gegensatz zu der einfachen *Riffel oder Diagonalgravur*. Im Jahre 1904 wurde von William Jackson Pope und Julius Hübner in Manchester ein deutsches Patent 167 930 genommen. Die Oberfläche des Werkzeuges wird hiernach mit einer Riffelgravur versehen, die aus völlig voneinander getrennten, einander nicht durchsetzenden Gruppen von parallel oder spiralförmig verlaufenden, dicht nebeneinanderliegenden, mit bloßem Auge nicht wahrnehmbaren Riffeln gebildet wird, welche vorteilhaft regelmäßige Figuren darstellen. Schließlich ist die Firma A. Keller Dorian in Mülhausen i. E. mit einer Erfindung hervorgetreten, durch welche beabsichtigt wird, auf dem Gewebe kleine, in flachen Wellenlinien verlaufende Erhöhungen zu erzeugen, die in Reihen angeordnet sind. (D. R. P. 185 835 (1905), Österr. Pat. 27 288 (1906)).

Ebenso wie eine grobe Rillenteilung das Aufkommen eines gleichförmigen Glanzes beeinträchtigt, so wird die Entstehung desselben auch durch sehr feine Rillenteilung ungünstig beeinflusst. Im letzteren Falle ist die Kleinheit und das dichte Zusammenrücken der spiegelnden Einzelflächen ein Hemmnis für das Auftreten bestimmter Spiegelungsrichtungen. Mit zunehmender Kleinheit der Rillenteilung und der Rillentiefe nähert sich die Gesamtoberfläche des Gewebes einer einheitlichen Fläche, wie sie bei der Prägung mit glatten Prägeflächen entsteht. Im übrigen muß auf die ausführlichen Darlegungen des Originalartikels verwiesen werden (siehe oben)⁶⁹⁾.

Wenn Baumwolle zum zweiten Male mercerisiert wird, so nimmt ihre Affinität für Farbstoffe nicht mehr zu. Von diesem Umstande ausgehend, läßt sich ein Nachweis für stattgefundene Mercerisation folgendermaßen erbringen⁷⁰⁾. Die Probe wird abgekocht und soweit als möglich entfärbt, auf einen mit Nadeln versehenen Rahmen gespannt und mit Natronlauge von 40° Bé., weiter mit dieser Lauge nach vorheriger Verdünnung mit dem gleichen und dem dreifachen Volumen Wasser betupft. Ist die Lauge dann durch Waschen und Absäuern entfernt, so färbt man mit einem direkten Farbstoff aus. Ist die Baumwolle nicht mercerisiert gewesen, so färben sich die mit der Lauge betupften Stellen tiefer an als das übrige. Lag dagegen Mercerisation vor, so ist kein Unterschied zu konstatieren.

⁶⁹⁾ Siehe auch D. R. P. 182 937, Kalandern von Geweben, A.-G. Rotes Meer. D. R. P. 185 835. Erzielung von Seidenglanz auf Geweben.

⁷⁰⁾ H. David, Methode zur Erkennung mercerisierter Baumwolle, Rev. génér. mat. col. 11, 261 (1907).

Die verschiedenartigen Neuerungen und Forschungen, welche sich mit dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe beschäftigen, mögen im folgenden noch eine kurze Darlegung erfahren.

Zu etwas größerer Klarheit über den Walkprozeß kam man erst, als man anfang, das Wollhaar unter dem Mikroskop genau zu studieren. Wenn irgend eine gewebte Ware durch Druck oder Stoß oder Reibung bearbeitet wird, so machen die Fäden und Fasern eine den Verhältnissen entsprechende Biegung, gelangen aber zur ursprünglichen Lage zurück, sobald die äußere Einwirkung aufhört, und sich kein Hindernis für diese Rückkehr in den Weg stellt⁷¹⁾. Ein solches Hindernis findet sich aber bei der Wolle in den Schuppen, welche die Oberfläche bedecken, diese greifen ineinander und verstricken die Fasern. Die Schuppen haken sich gegenseitig ineinander ein und zwar umso besser, je mehr sich die Fasern bei entgegengesetzter Lage der Schuppen berühren. Dadurch hindern sich die Fasern gegenseitig, in ihre frühere Lage zurückzukehren. Aus diesem Umstande könnte man den Schluß ziehen, daß die Walkfähigkeit einer Wollsorte um so größer sei, je mehr Schuppen die Ware, bzw. das Haar besitzt. Dies trifft indessen nicht zu, denn die Schuppen hindern auch gleichzeitig das Gleiten der einzelnen Fasern, und ist die Anzahl der einzelnen Schuppen zu groß, so fällt diese Tatsache ins Gewicht, der Walkprozeß geht dann nicht so glatt von statten. So hat beispielsweise die bekanntermaßen besser als andere Merinowollen walkende Kapmerinowolle 16% weniger Schuppen als australische Merinowollen und 28,6% weniger als hochfeine schlesische Wolle. Die Walkfähigkeit steigt und fällt ferner mit der größeren und geringeren Drehung der Fäden. Je mehr die einzelnen Fasern durch größere Torsion festgeklemmt sind, destomehr hemmt man deren Verschiebbarkeit und ihr Anpassungsvermögen. Dies ist der Grund, warum eine Ware in der Breite unter normalen Verhältnissen und bei gleichem Rohmaterial und regelmäßiger symmetrischer Kreuzung viel leichter eingeht als in der Länge, da der Einschlag in der Regel losere Drehung aufweist als die Kette. Auch die Dicke des Fadens kommt bei dem Walkprozeß in Frage, denn je mehr Fasern im Faden beieinanderliegen, umsomehr Schuppen haben Gelegenheit, ineinanderzugreifen.

Nach Versuchen, welche im Text. Merc. niedergelegt sind, konnte festgestellt werden, daß die gewöhnlichen, beim Färben der Wolle als Beizmittel angewandten metallischen Salze nicht die geringste filzende Wirkung auf die Faser ausüben⁷²⁾. Dagegen besitzen die Lösungen von Alkalien und Säuren diese Wirkung in geringem Grade, namentlich aber bei höheren Temperaturen. Vermutlich kommt es zu Öffnungen der Faserschuppen und dadurch zu Vergrößerungen der Schuppenränder, welche sich dann gegenseitig verstricken und dann ineinanderhaken. Es muß also angenommen werden, daß das beim Waschen und Färben beobachtete Filzen der Wolle fast ausschließlich durch mechanische

⁷¹⁾ N. Reiser, Neuere Forschungen auf dem Gebiete des Walkens und Filzens, Monatsschrift f. Textilind. 22, 351 (1907).

⁷²⁾ Österr. Woll- u. Lein.-Ind. 1907.

Wirkungen zwischen den Fasern herbeigeführt wird.

Entgegen den Behauptungen Raikows⁷³⁾, daß Wolle beim Behandeln mit Phosphorsäure schweflige Säure entwickle, konnte Grandmougin⁷⁴⁾ diese Erscheinung nicht feststellen. Raikow stützte seine Angaben auf folgende Beobachtung⁷⁵⁾. Proben von hellbrauner, dunkelbrauner und weißer Wolle in natürlichem, ungebleichtem Zustande wurden mit der zehnfachen Menge sirupöser Phosphorsäure spez. Gew. 1,7, gut durchsetzt und in gut verschlossenen Stöpselflaschen 5 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es entstand eine dicke, schleimige Masse, welche beim Öffnen bei allen drei Proben in sehr intensiver Weise schweflige Säure entwickelte⁷⁶⁾.

Über eine färbereichemische Methode zur Unterscheidung harter und weicher Kammgarne berichtete Möhlau⁷⁷⁾.

Ig des betreffenden Kammgarns wird auf der analytischen Wage in Strangform genau abgewogen. Darauf wird zur bequemen Handhabung und um eine Verwirrung der Fäden zu verhindern, ein Baumwollfädchen um den Strang geschlungen. Dieser wird 5 Minuten in reinem Wasser gekocht und in kaltem Wasser gewaschen. Man färbt alsdann in kochendem Farbbad, welches in 50 cem reinem Wasser 0,0025 g Bayrischblau D. S. F. der A.-G für Anilinfabrikation gelöst enthält. Nach 2 Minuten nimmt man aus dem Bade, säuert mit verd. Schwefelsäure an und bringt wieder 2 Minuten in das kochende Bad zurück. Aus verschiedenen Stellen werden nun 3 mm lange Fadenstücke herausgeschnitten, in Glycerin eingebettet, unter das Mikroskop gelegt und bei einer Vergrößerung betrachtet, daß sämtliche Fasern der Gespinstabschnitte im Gesichtsfelde liegen. Es läßt sich dann entscheiden, ob die nicht, bzw. nur ganz schwach gefärbten Fasern, oder die gleichmäßig gefärbten Fasergebilde überwiegen. Im ersteren Falle liegt hartes, im letzteren weiches Kammgarn vor⁷⁸⁾.

Über das Chlorieren von Wolle siehe diese Zeitschrift 20, 313 (1907).

Zu hygienischen Zwecken wird ein Halbwoollstoff hergestellt, auf welchem man die Kombination von Tannin mit Formaldehyd auf dem Gespinnste selbst erzeugt⁷⁹⁾. Nur das Wollgespinnst wird dabei in Reaktion gezogen, während das Baumwollgespinnst unangegriffen bleibt. Beim Tragen wird unter der Einwirkung von Schweiß Tannin und Formaldehyd entwickelt, das letztere

verhindert die Zersetzung des Schweißes, das erstere wird von der Baumwolle absorbiert.

Vergleichende Untersuchungen über die hygienischen und technischen Eigenschaften glatter weißer Leinwand und von Baumwollgeweben wurden von Lehmann ausgeführt⁸⁰⁾. Die Leinenfaser liefert glattere, steifere, schwerere, luftärmere aber luftdurchlässigere Gewebe, die weniger warm halten und das Wasser häufig etwas weniger aufsaugen als Baumwolle.

Verbandstoffe gewinnt man aus abwechselnden Lagen von Zellstoff, Filter oder ähnlichen Papieren und von auf der Krempel verarbeiteter Baumwolle, Holzwole, Jute oder Moos, indem man daraus ein Fließ herstellt, dieses einem Kochprozeß unterwirft und bleicht. Der erhaltene, zu Verbandzwecken benutzte Stoff ist elastisch, bauschig und sehr absorptionsfähig⁸¹⁾.

Die Gewinnung von sogen. Kunstleinen wird durch Behandlung von Jute, Baumwolle, Ramie und anderen vegetabilischen Fasern durch aufeinanderfolgende Behandlung des Materials mit Kalkmilch, Natronlauge und Schwefelsäure erstrebt⁸²⁾.

Spinnbare Fasern lassen sich aus Schilf oder Binsen mittels alkalischer Laugen erhalten⁸³⁾. Nach einem Zusatzpatent⁸⁴⁾ verwendet man zur Aufschließung der Fasern Ammoniak oder Aminbasen bei einer zwischen 80—130° liegenden Temperatur. Die Ablauge besitzt die Eigenschaften eines Düngemittels. Torffasern von heller Farbe und großer Weichheit lassen sich erhalten, wenn die Rohfaser oder eine nach bekannten Verfahren vorbehandelte Faser der Einwirkung verd. Flußsäure und im Anschluß daran der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd unterworfen wird. Die Flußsäure wirkt auf die mineralischen Bestandteile der Faser, welche den Bleichprozeß stören, lösend, so daß dieselben durch kräftiges Auswaschen völlig entfernt werden können⁸⁵⁾.

Um aus der Jutefaser sehr feine Garne zu gewinnen, wie sie für Glühstrümpfe erforderlich sind, ist die übliche Behandlung der Jutefasern mittels der sogen. Batschens nicht geeignet. Nach der vorliegenden Vorschrift⁸⁶⁾ wird die Jute durch vereinigte Wirkung des Kochens mit fixen Alkalien unter Druck und durch eine Nachbehandlung mit einer Emulsion von Palmfett oder Cocosöl in Alkohol in so hohem Grade aufgeschlossen und ihr so große Weichheit und Elastizität verliehen, daß man 1 kg des so vorbehandelten Materials auf 50 000 m Fadenlänge verspinnen kann.

In einer Abhandlung gibt Kirchner⁸⁷⁾ einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Zellstoffindustrie Deutschlands. Die Licellagarne nach den Kellner-Türk-Leinweberschen Patenten fertigt die Jute-

⁷³⁾ Chem.-Ztg. 29, 900 (1905); Leipz. Färberztg. 56, 161.

⁷⁴⁾ Leipz. Färberztg. 56, 161.

⁷⁵⁾ Über die Existenz von sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen in der Wolle, Chem.-Ztg. 31, 539 (1907).

⁷⁶⁾ Über das Waschen von Rohwolle unter Verwendung von Wollschweiß, siehe J. Dantzer. Zus. vom 29./12. 1906 zu dem franz. Pat. 372 757.

⁷⁷⁾ Z. f. Farben-Ind. 6, 218 (1907).

⁷⁸⁾ Über die Bestimmung des Baumwollgehaltes in halbwoollenen Garnen und Geweben, siehe A. Pinagel, Österr. Woll- u. Lein.-Ind. 27, 949.

⁷⁹⁾ Fabrikation von Halbwoollstoffen, die mit Ditannin des Methylens imprägniert sind. W. Merck. Franz. Pat. 367 725 und 367 726.

⁸⁰⁾ Ar. d. Hygiene 60, 196 (1907).

⁸¹⁾ Herstellung eines Verbandstoffes, Richter & Co. D. R. P. 186 178.

⁸²⁾ J. Schmidt, Franz. Pat. 377 979 (1907).

⁸³⁾ Fuchs, D. R. P. 180 396.

⁸⁴⁾ Fuchs, D. R. P. 189 957.

⁸⁵⁾ D. R. P. 180 397.

⁸⁶⁾ D. R. P. 184 736.

⁸⁷⁾ Z. d. Vereins deutscher Ingenieure 51, 951 (1907).

spinnerei Waldhof bei Mannheim und die Patent-spinnerei A.-G. Altdamm an. Xylolingarne sind die Fabrikate von Clavicz & Co. in Adorf, als Silvalingarne bezeichnet man die Produkte von Kron in Golzern. Die nach Art der Eisengarne appretierten Papiergarne kommen unter dem Namen Ferrofil und Ferrocillin in den Handel. Die Vorbereitungskosten usw. bei der Herstellung von Papiergarne sind kaum geringer oder ziemlich gleich denjenigen bei der Verspinnung kurzer Baumwollfasern. Jedenfalls dürfte der geringe Preisunterschied durch die Vorzüge der aus Fasern gewonnenen Garne gegenüber dem Papiergarne vollständig aufgewogen werden⁸⁸⁾.

Die von dem Baumwollsamern nach der Entkörnung gewonnene kurze Baumwolle wurde versuchsweise als Material für die Papierfabrikation benutzt⁸⁹⁾. Das Kochen wurde mit 10% Natronlauge auf das Fasergewicht berechnet, 4 Stunden lang bei 3 Atmosphären Druck durchgeführt. Die mittlere Länge der Fasern betrug nach dem Kochen und Bleichen 2,25 mm⁹⁰⁾.

Zur Herstellung von künstlichem Holz⁹¹⁾ aus Isoliermaterial mengt man 100 kg eines aus Flachsfaser in einem Holländer hergestellten und darauf getrockneten Halbstoffes mit 11 l von in Benzin gelöstem Elaterit (Mineralgummi), worauf die Masse in Formen gepreßt wird. Soll das Produkt ein glattes Aussehen und hohe Politur haben, so kocht man die den Formen entnommenen Platten in Paraffin, um die äußere Schicht damit zu tränken. Das gewonnene Material zeichnet sich durch Zähigkeit, Härte und Festigkeit aus und soll große Zugfestigkeit besitzen. Das Produkt ist ferner wasserdicht und verkohlt, ohne zu flammen, es ist als Isoliermaterial für elektrische Zwecke verwendbar.

Einen Holzersatz für gewisse Zwecke soll man auch in folgender Weise herstellen können⁹²⁾. Man rührt Getreidemehl mit Wasser zu dickem Brei an. Diesem wird Cellulose oder pflanzliche oder tierische Faser zugesetzt, gründlich eingerührt und ein Alkalisilicat hinzugesetzt. Der erhaltene Teig wird geknetet, in Formen gepreßt und getrocknet. Die erhaltene Masse soll wie natürliches Holz poliert, geschnitten, abgedreht und gehobelt werden können.

Hierher gehört auch die Gewinnung plastischer Massen mit Hilfe von Faserstoffen⁹³⁾, welche die Eigenschaften von Holz, Linoleum, Kautschuk usw. besitzen sollen. Als Ausgangsmaterial dienen wiederum Faserstoffe, besonders Holz, Cellulose, Papier usw., außerdem Öle, Fette oder Harze. Die Materialien werden in

fein zerriebenem Zustande mit Ammoniakgas oder mit festen pulverförmigen Substanzen wie Kalkpulver, Soda, Magnesiumoxyd gemischt, dann unter hohem Druck mit Teer, Öl oder Harzlösung innig getränkt und schließlich der Einwirkung von Chlorschwefel, Salpetersäure oder Sauerstoff ausgesetzt.

Entfettete und entkalkte Knochenfasern, sogen. Osseinfasern werden durch Verfilzen oder unter Anwendung von hohem Druck wieder miteinander vereinigt. Das entstehende Produkt ist frei von Wasser und isoliert sehr gut, zeichnet sich auch außerdem durch Feuerfestigkeit aus. Wasser und Dampf greifen nur unvollständig an⁹⁴⁾.

Über eine einfache Methode zur Bestimmung der Festigkeit der Fasern berichtet A. Pauly⁹⁵⁾. Auf Grund von Versuchen kam der Verfasser zu der Ansicht, daß die Doppelbrechung einer Faser ihrer Festigkeit, bzw. ihrer Reißlänge proportional sei. Aus der Farbe der Faser bei gekreuzten Nikols bestimmt man an der Hand einer Tabelle die absolute Doppelbrechung (Phasendifferenz) und durch Dividieren dieser Größe mit der Dicke der Faser die relative Doppelbrechung. Das Lumen muß von der Dicke der Faser in Abrechnung gebracht werden. Es ließ sich durch vergleichende Versuche mit verschiedenen Faserarten feststellen, daß man durch Multiplikation der Doppelbrechung mit 600 die Festigkeit in kg/qmm, und mit 900 die Reißlänge in km erhält. Das proportionale Verhältnis von Festigkeit und Doppelbrechung läßt sich durch die Annahme einer inneren durch Wachstumsverhältnisse und Struktur bedingten Spannung der Fasern erklären.

Es wird sich noch zeigen müssen, ob die Methode sich auch für durch Gebrauch abgenutzte, ev. durch chemische Vorbehandlung geschwächte Fasern mit Sicherheit verwerten läßt⁹⁶⁾.

Im Anschluß an Beobachtungen von Lord Blytswood wurde von Martin und Morton⁹⁷⁾ festgestellt, daß Seide, welche anfangs eine Festigkeit von 78 g besaß, unter der Einwirkung von Radiumstrahlen pro Tag 4 g verlor bei 7tägiger Einwirkungsdauer. Baumwolle mit 370 g Festigkeit verlor am Tage 60 g und wies nach 17 Tagen nur noch 50 g Festigkeit auf. Auch konnten Kee und Morton⁹⁸⁾ feststellen, daß die bestrahlte Cellulose sich mit Methylenblau tiefer färbt als gewöhnliche Cellulose. Die zerrissenen Enden der ersten sind glatt, die der letzteren gekräuselt. Danach scheint sich bei der Bestrahlung Oxycellulose zu bilden, welche die Elastizität vermindert. Eingehende Versuche sind zu verzeichnen, welche darauf ausgingen, die Vorgänge beim Färben tierischer und vegetabilischer Fasern dem vollen Verständnis zugänglich zu machen.

Léon Vignon⁹⁹⁾ kommt auf Grund seiner

⁸⁸⁾ Über Längenabnahme der Leinen- und Baumwollfasern während deren Verarbeitung zu Papierstoff, vgl. C. Beadle und H. P. Stevens, The Worlds Paper Trade Review 1907, 583.

⁸⁹⁾ C. Beadle und H. Stevens, Chem. News 1907, 193.

⁹⁰⁾ Über die Gewinnung von Zellstoff aus dem Flaum der Baumwollsamenehüllen; siehe J. S. Cochran, V. St. Am. Pat. 822 430, 822 883.

⁹¹⁾ J. E. Lappen, V. St. Am. Pat. 855 792 (1907).

⁹²⁾ Fr. Schnell, V. St. Am. Pat. 848 133 (1907).

⁹³⁾ N. Reif und H. Gonnermann, Franz. Pat. 370 490.

⁹⁴⁾ J. R. Hüschler, D. R. P. 179 833.

⁹⁵⁾ Zentralblatt, Österr.-ung. Pap.-Ind. 1907, 321.

⁹⁶⁾ Über quantitativ mikroskopische Analyse gemengter Gespinste; siehe A. Herzog, Z. f. Chem. und Ind. der Kolloide 1, 202 (1907).

⁹⁷⁾ J. Soc. Dyers and Colour. 23, 93 (1907).

⁹⁸⁾ Nature 1907, 224.

⁹⁹⁾ Über die chemische Natur der Textilfasern, Rev. génér. mat. col. 1907, 15; siehe diese Z. 20, 1144 (1907).

Versuche zu der Schlußfolgerung, daß die Textilfasern, abgesehen von ihrer faserigen Struktur und ihrer porösen Oberfläche, als chemisch aktive Verbindungen betrachtet werden müssen, daß die animalischen Fasern das Verhalten von Basen und Säuren zeigen, während die vegetabilischen Fasern keine basischen Eigenschaften besitzen, sich dagegen mehr dem Charakter ganz schwacher Säuren nähern.

S u i d a ¹⁰⁰⁾ wurde durch die auffallende Tatsache, daß die ersten Zersetzungsprodukte der Wolle durch Wasser verd. Säuren oder Alkalien die gleichen Eigenschaften besitzen wie das Ausgangsmaterial, nämlich Salze der Beizen zu fällen und mit basischen Farbstoffen oder mit durch Essigsäure sauer gehaltenen Lösungen von Schwefelfarbstoffen Niederschläge zu liefern, veranlaßt, eine Reihe bekannter Spaltungsprodukte der Eiweißkörper auf ihr Verhalten gegenüber Farbstoffen und Beizen zu untersuchen. An diese Versuche schlossen sich dann solche mit Fibrin, Elastin und Spongin an. Versuche bei gleichzeitigem Färben von Wolle und Seide mit Farbsäure, farbsauren Natriumsalzen, Farbbasen, salzsauren Farbbasen und Beizenfarbstoffen führten zur Bestätigung bereits früher gemachter Beobachtungen, daß die Seide mehr saurer Natur als die Wolle ist, weshalb die Seide sich mehr der basischen, die Wolle mehr der sauren Farbstoffe bemächtigt.

Der Färbvorgang ¹⁰¹⁾ setzt zunächst mit einer mehr oder weniger weitgehenden Hydrolyse der Faser unter Aufspaltung neuer, aktiver, teilweise salzbildender Gruppen ein. Der Vorgang ist bei der Wolle intensiver als bei der Seide. Die physikalischen Bedingungen, wie Capillarität, Oberflächenanziehung, erleichtern den hydrolytischen Prozeß ebenso wie das Eindringen der Farbstoffe. Die Hydrolyse ist unter sonst gleichen Bedingungen in der ersten Zeit der Behandlung am stärksten und schreitet dann langsam weiter, sie ist in Anwesenheit freier Säuren größer als bei reinem Wasser. Mit der Zeit werden immer mehr Bestandteile der Wolle oder Seide in das Färbbad überführt, welche dann fallend auf die verschiedenen Farbstoffe einwirken. Die entstandenen Niederschläge haften an der Faser und bewirken die unechte Färbung derselben. Durch solche Abspaltungen von Faserbestandteilen verändert sich der Charakter der zurückbleibenden Faser derart, daß diese wohl Farbstoffe aufnimmt, sie jedoch nicht mehr gegenüber Reinigungsmitteln, wie Seifenlösung, festhält. Unter diesen Umständen entstehen unsolide Färbungen. Die zugrunde liegende solide Färbung ist eine Salzbildung zwischen dem Farbstoff und der Faser, wobei die Farbbasen durch die als mehrbasische Säure fungierende Faser, die Farbsäuren durch die Guanidyl- und Imidazolgruppen der Fasern gebunden werden. Durch den Zusatz von Säuren zur Farbflotte wird mehr oder weniger die Salzbildung mit basischen Farbstoffen verhindert, während das Fär-

ben mit sauren Farbstoffen durch Freimachen der Farbsäuren erleichtert wird. Einen Stützpunkt finden diese Anschauungen durch das Verhalten der genau bekannten Spaltungsprodukte der Eiweißkörper gegenüber Farbstoffen und ferner durch die Eigenschaften, das Verhalten und die Zusammensetzung der Hemi- und Antigruppen der Proteine.

Auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen der Struktur der Baumwollfaser in mercerisiertem und unmercerisiertem, gefärbtem und ungefärbtem Zustande gibt H a l l e r eine Erklärung von Färbvorgängen ¹⁰²⁾. Es zeigte sich zunächst, daß die Cuticula nach der Ausführung einer guten Halbbleiche bei dem größten Teile der Fasern vollkommen erhalten blieb. Es gelang, mikroskopisch festzustellen, daß bei Färbungen mit Safranin in essigsaurer Lösung an roher bis zu fertig gebleichter Baumwolle die äußere cutinisierte Schicht die gefärbte ist, während die Zellmembran vollkommen ungefärbt blieb. Je mehr die Bleiche fortgeschritten war, um so weniger intensiv erschien die Färbung. Diese Erscheinungen ließen sich beim Lösen der gefärbten Fasern in Kupferoxydammoniak beobachten. Mercerisierter Baumwolle fehlte die Cuticula. Bei der Betrachtung mit Congorot gefärbter, mercerisierter Fasern unter dem Mikroskop war eine vollkommen homogene Färbung zu beobachten. Bei nicht mercerisierten, in gleicher Weise angefärbten Fasern läßt sich beobachten, daß wiederum die Cuticula die Hauptfärbung angenommen hat. Auf dem Querschnitt erblickt man die kaum gefärbte Zellmembran bei der unmercerisierten Faser im Gegensatz zu den homogen gefärbten Querschnittsbildern der mercerisierten Faser. Danach scheint es, daß die cutinisierte Schicht der Baumwollfaser die Rolle einer für Farbstoffe und Beizen in gelöstem Zustande schwer durchlässigen Schicht spielt und dadurch das Anfärben der darunterliegenden Cellulosemembran erschwert. Bei mercerisierter, cuticulafreier Faser fehlt diese Schutzvorrichtung, so daß sich die reine Cellulose ungehindert mit Farbstoff sättigen kann. Bei der relativ großen Stärke dieser Schicht ließe sich daraus die sattere Färbung der mercerisierten Faser erklären.

Auf gleichem Gebiete liegen die Untersuchungen, welche von M i n a j e f f ¹⁰³⁾ angestellt wurden. Der Verfasser beschäftigte sich zunächst mit der mikroskopischen Untersuchung der mit B e i z e n f a r b s t o f f e n gefärbten Fasern, speziell türkischer, nicht mercerisierter und mercerisierter Gewebe und mercerisierter und nicht mercerisierter Watte ¹⁰⁴⁾. Unter dem Mikroskop betrachtet, umgibt die Farbe die Fasern oberflächlich mit einer Rinde, welche stellenweise mehr oder minder glatt, stellenweise außerordentlich knorrig ist. Im Gegensatz zu den Angaben von H a l l e r spricht sich der Verf. nach seinen Erfahrungen für das Vorhanden

¹⁰⁰⁾ Studien über die Ursachen der Färbung animalischer Fasern, H o p p e, S e i l e r, Z. physiol. Chem. 1907, 174—203; siehe auch Färber-Ztg. (Lehne) 18, 76.

¹⁰¹⁾ S u i d a, Über die Vorgänge beim Färben animalischer Fasern, Z. f. Farben-Ind. 6, 42 (1907).

¹⁰²⁾ R. H a l l e r, Die Bedeutung der Struktur der Baumwolle für die Bleicherei, Mercerisation und Färberei, Z. f. Farben-Ind. 6, 125 (1907).

¹⁰³⁾ Über das erhöhte Anfärben der mercerisierten Baumwolle und deren Ursachen, Z. f. Farben-Ind. 6, 233 (1907).

¹⁰⁴⁾ Siehe auch Z. f. Farben-Ind. 3, Heft 19 (1904) und 4, Heft 4 (1905).

sein der Cuticula auch auf mercerisierter Baumwolle aus. Hinsichtlich des Zustandekommens der Farblacke muß die Annahme gelten, daß augenscheinlich keine Verbindung im chemischen Sinne zwischen der Faser und der Beize stattfindet, daß letztere sich auf der Faser oberflächlich ansetzt und nur mechanisch mit der Cuticula verbunden ist. Daher stellt auch der Farblack, welcher sich auf der Faser gebildet hat, eine Verbindung zwischen Farbstoff und Beize dar, nicht eine Verbindung zwischen Faser, Beize und Farbstoff. Auf Grund der mikroskopischen Bilder muß geschlossen werden, daß das Ablagern der Beize nur in den Poren der Cuticula als der obersten Schicht und in den unter der Cuticula gelegenen peripherischen Schichten bei nicht mercerisierten Fasern möglich ist. In den mercerisierten Fasern ist das Ablagern nur in den Poren der Cuticula und nicht weiter möglich. Aus dem oberflächlichen Charakter der Färbung läßt sich dann auch die Beobachtung erklären, daß mercerisiertes und nicht mercerisiertes Gewebe sich unter den genannten Umständen gleich gefärbt erweisen. Bei oberflächlicher Färbung mit Beizenfarbstoffen können die günstigeren physikalischen Eigenschaften mercerisierter Gewebe nicht ins Gewicht fallen. Nach der mikroskopischen Untersuchung der mit Mineralfarbstoffen angefärbten Fasern¹⁰⁵⁾ wandte sich der Verf. den mit Anilinschwarz gefärbten Fasern zu. Es ergab sich, daß die Anilinsalzlösung die Baumwollfaser leicht durchdringt, und das Mercerisieren diese Eigenschaft nicht verändert. Der Umstand, daß mercerisierte Gewebe etwas dunkler gefärbt zu sein scheinen als unter gleichen Bedingungen geklotzte nicht mercerisierte Gewebe, ist auf die physikalischen Eigenschaften der mercerisierten Faser zurückzuführen.

Hinsichtlich der mikroskopischen Untersuchung der mit substantiven Farbstoffen gefärbten Fasern ergaben sich die folgenden Schlußfolgerungen: Die Baumwollfaser, die selbst kolloidal ist, ist für kolloidale Lösungen der substantiven Farbstoffe durchdringbar. Die Färbung der Faser erscheint gleichmäßig und homogen, die Cuticula ist stets gleichmäßiger gefärbt, als die Zellwand. Die mercerisierten Fasern erscheinen intensiver angefärbt als die nicht mercerisierten. Dieselben Schlußfolgerungen konnten auch für Schwefelfarbstoffe gemacht werden.

Aus seinen mikroskopischen Beobachtungen an mit basischen Farbstoffen gefärbten Fasern glaubt Minajeff folgende Schlüsse ziehen zu können: Die Baumwollfaser ist für kolloidale Tanninlösung durchdringbar, die tannierte, mit der Brechweinsteinlösung bearbeitete Baumwollfaser ist für die Lösungen der basischen Farbstoffe ebenfalls durchdringbar. Die erhöhte Absorptionsfähigkeit der mercerisierten Fasern läßt sich durch das quantitative Verhältnis 100:140 wiedergeben und ist bei mikroskopischer Betrachtung und Vergleichung mit der Färbung der nicht mercerisierten Fasern deutlich sichtbar¹⁰⁶⁾.

¹⁰⁵⁾ Z. f. Farben-Ind. 6, 252 (1907).

¹⁰⁶⁾ Siehe auch die Abhandlung von Draper und Wilson, Reaktionen zwischen Farbstoffen und Fasern, Journ. of the Soc. of Dyers and Colour. 1906, 275.

Schneider und Kunze¹⁰⁷⁾ haben das Ultramikroskop auf Verwendbarkeit zur Untersuchung gefärbter Spinnfasern geprüft. Zunächst wurde das Verhalten ungefärbter Spinnfasern bei Anwendung von Polarisationsprismen und weiterhin dasjenige gefärbter Faserstoffe geprüft. Die Verf. weisen darauf hin, daß sich dem Studium der Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop eine große Reihe von Aufgaben bietet, zu welchen auch diejenige zu zählen sei, ein neues Licht auf die Färbetheorien zu werfen. Besonderes Interesse verdient das Spektrum, welches sich erhalten läßt, wenn man den Spalt des Spektralkulares auf den oberen Teil der Faser einstellt. Aus einem einzigen lichten Punkte läßt sich auf diese Weise ein Spektrum erhalten, welches mit dem mit konz. Farbstofflösungen erhältlichen Absorptionsspektren vergleichbar ist. Vielfach dürfte daher das ultramikroskopische Bild der gefärbten Fasern zur Erkennung der Farbstoffe auf der Faser geeignet sein, ohne daß es notwendig wäre, den Farbstoff in Lösung zu bringen und dann sein Absorptionsspektrum zu bestimmen. Im übrigen muß auf das Studium der Originalabhandlung verwiesen werden.

Über die faserähnlich gewachsene Tonerde (Fasertonerde) und ihre Oberflächenwirkungen siehe H. Wislicenus, Vortrag auf der 79. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Dresden 1907. Diese Z. 20, 1676 (1907) und Z. f. Farben-Ind. 7, 36 (1908).

Quantitative Bestimmung der Pikrinsäure.

Von M. BUSCH und G. BLUME.

(Eingeg. d. 20./1. 1908.)

Für die quantitative Bestimmung von Pikrinsäure sind bisher zwei Methoden in Vorschlag gebracht worden. A n s c h ü t z¹⁾ hat schon vor längerer Zeit, als er die Schwerlöslichkeit des Acridin-pikrats beobachtete, dieses Salz für die Analyse der Pikrinsäureverbindungen von Kohlenwasserstoffen benutzt, indem er letztere in Benzol löste und Acridin hinzufügte. Obwohl Acridin-pikrat in Benzol nicht unlöslich ist, fielen die Analysenresultate etwas zu hoch aus, da der Niederschlag sich mit Benzol nur schwierig auswaschen ließ. Einer allgemeinen Verwendung des Acridins für die Analyse von Pikrinsäure und deren Salzen steht zunächst wohl die relative Unbeständigkeit des Acridin-pikrats entgegen, das in heißer wässriger Lösung zerfällt. Beim Lösen vieler Pikrate wird man aber die Anwendung höherer Temperatur nicht umgehen können. Neuerdings hat E. Feder²⁾ Pikrinsäure volumetrisch bestimmt, indem er in bekannter Weise das aus Jodid-Jodatlösung durch die Säure ab-

¹⁰⁷⁾ Spinnfasern und Färbungen im Ultramikroskop, Z. f. wissenschaftliche Mikroskopie und mikroskopische Technik 23, 393—409.

¹⁾ Berl. Berichte 17, 438.

²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 216 (1906). Die Säure kann ferner auch mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser titriert werden (K ü s t e r, Berl. Berichte 27, 1102).