

Dehnung in der Längsrichtung, noch eine Wölbung in der Querrichtung eintrat, daß eine Verletzung durch die Zähne der Trommel, ein Reißen der Perforation, ein Verkratzen der Oberfläche, ein Abreißen der Klebstellen und so mancher anderer Fehler vermieden wurde, der beim Celluloid infolge seiner größeren Härte kaum auftritt. Dazu kommen die bedeutenden fabrikatorischen Schwierigkeiten der Verarbeitung des Materials, der Fixierung der Emulsionsschicht, der Vermeidung von Trübungen der Folien und manches andere mehr, so daß es ein Jahr intensivster Arbeit bedeutet, wenn ich das, was ich bei der vorigen Versammlung als Hoffnung ausgesprochen habe, heute als Tatsache demonstrieren kann.

Wie Sie sehen, ist eine Cellitfolie für Kinematographenzwecke, was Durchsichtigkeit, Glanz, Festigkeit, Gleichmäßigkeit usw. betrifft kaum von einer Celluloidfolie zu unterscheiden. Sehr deutlich aber wird der Unterschied, wenn man den beiden Materialien eine Flamme nähert. Das Celluloid entzündet sich im Bruchteile einer Sekunde, es bildet sich eine hochaufschlagende, zischende Flamme, die sich so schnell über die ganze Fläche verbreitet, daß ein Auslöschen kaum möglich erscheint. Die Cellitfolie dagegen nimmt die Flamme des Streichholzes zuerst überhaupt nicht an, nach kurzer Zeit zeigt sich an ihrem Rande ein kleines kurzes Flämmchen, das, je nachdem man die Folie horizontal hält, langsam sich ausbreitet, etwa so wie bei Gummi, aber im Gegensatz hierzu frisst die Flamme im allgemeinen nicht weiter, sondern der Cellitfilm schmilzt ab, die geschmolzene Masse tropft wie farbloser Siegelack herunter und die Flamme erlischt. Ist Cellit demnach in Berührung mit einer Flamme als kaum brennbar zu bezeichnen, so erweist er sich im Kinematographenapparat selbst als tatsächlich nicht brennbar. Man kann das Lichtbündel der stärksten Bogenlampe durch den Kondensor auf den eingespannten Cellitfilm senden, ohne daß eine Entzündung stattfindet. Wie man in der Projektion leicht beobachten kann, fängt nach einigen Sekunden der Film an, sich zu verändern, indem durch Ablösung der Emulsion durch die Wärme Blasen auftreten, welche sich allmählich über die Bildfläche verteilen, es findet ein geringes Schrumpfen des Films statt, bei längerer Einwirkung beginnt er zu schmelzen und an Stelle des Bildes bildet sich ein Loch. Das ist die einzige Wirkung, den die Hitze auf den Cellitfilm ausübt und selbst nach einem halbstündigen Aufenthalte in dem Apparate unter dem Einfluß des Lichtbündels tritt eine weitere Veränderung nicht auf. Ganz anders der Celluloidfilm. Bekanntlich ist es gar nicht möglich, ihn bei angezündeter Lampe einzuspannen, denn kaum hat das Lichtbündel den Celluloidfilm getroffen, so beginnt er zu rauchen und je nach der Stärke der Lampe, oft nach dem Bruchteile einer Sekunde, spätestens aber nach Verlauf von 3—4 Sekunden steht der Film in hellen Flammen. Gerade dieser Umstand ist die Quelle so vieler Unglücksfälle geworden, da ja nur ein momentanes Stillstehen des Apparates genügt, um den Film zur Entzündung zu bringen. Hat doch beispielsweise vor kurzem in Glasgow ein Operateur das Leben verloren, weil er einen Film, der sich lediglich durch Ausreißen der Perforation

an einer kleinen Stelle entzündet hatte, noch hatte retten wollen und selbst dabei in Brand geriet. Derartige Unglücksfälle, wie vor allem die tragischen Brände von Kinematographentheatern, bei denen schon so oft Hunderte von Menschen das Leben verloren haben, dürften nicht mehr vorkommen, sobald der Celluloidfilm durch den Cellitfilm ersetzt ist. Ebenso werden die vielfachen lästigen Beschränkungen hinwegfallen können, welche die Kinematographenindustrie in Form von polizeilich angeordneten Vorsichtsmaßregeln fesseln.

Ich will meine Mitteilung beschließen mit der kinematographischen Vorführung einer Anzahl Cellitkinofilms, vor allem eines solchen, der den Brand von Celluloidfilmen in einer Kinematographen-Asbestzelle darstellt, aus der dichte Rauchwolken herausquellen und die Intensität des in ihr wütenden Feuers verraten. Es handelt sich um vergeblich verlaufende Löschversuche, die vor kurzem angestellt und von Herrn Buderus kinematographisch aufgenommen sind, der mir die Aufnahme, auf Cellitfilm kopiert, frdl. zur Verfügung gestellt hat. „Der Brand eines Celluloidkinofilms, dargestellt auf dem nicht brennbaren Cellitkinofilm, ein eigenartiger Kontrast. Gegenwart und Zukunft, eine Zukunft, in der Filmbände der Vergessenheit angehören werden und der Kinematograph sich als ungefährliches Lehrmittel in Haus und Schule wird eingebürgert haben!“

Der gegenwärtige Stand der Kunstseideindustrie.

Nach FRANCIS J. G. BELTZER.

(Eingeg. d. 29./4. 1908.)

Der Verf., welcher in einem früher erschienenen Artikel¹⁾ bereits die Nitrocellulose und die Kupferoxydammoniakseiden einer ausführlichen Besprechung unterzogen hatte, wendet sich in der vorliegenden Abhandlung nun denjenigen Kunstseiden zu, welche Abkömmlinge des Cellulosexanthogenats darbieten und bekanntlich als Viscoseseiden bezeichnet werden, macht aber auch einige bemerkenswerte Angaben über verschiedene Kunstseiden, die sich noch im Versuchsstadium befinden und industriell noch keine Verwertung gefunden haben.

Seitdem diese Produkte als Textilfasern anfangen, Handelsartikel zu werden, hat sich ihr Konsum fortgesetzt vergrößert. Unstreitig besitzen sie für gewisse Industriezweige eine hervorragende Bedeutung, so für die Herstellung von Posamenten, von Spitzen, von Bändern und Besatzartikeln usw. Mühsame Versuche erstreckten sich darauf, Gewebe aus reiner Kunstseide mit Hilfe der verschiedenen Handelssorten darzustellen. Es läßt sich nicht leugnen, daß die Produktion an Kunstseide gegenwärtig noch nicht in stande ist, eine gewisse Grenze zu überschreiten. Eigentlich müßten ja der schöne Glanz und das hervorragende Lichtreflexionsvermögen, mit welchen sie die Naturseide übertrifft, dazu noch der geringere Preis, der Kunstseide zur

¹⁾ Moniteur Scient. September 1907.

allgemeinen Aufnahme verhelfen, aber leider raubt ihr bekanntlich jede Berührung mit Wasser die notwendige Festigkeit.

Eine große Anzahl von Versuchen sind in dieser Richtung unternommen worden, um diesen Hauptfehler zu beseitigen, so z. B. von E s c h a l i e r in Lyon²⁾.

Um eine Parallele ziehen zu können hinsichtlich des Verbrauches an Naturseide und Kunstseide sind folgende Angaben bemerkenswert, welche dem Bulletin des Soies entnommen sind: Man nimmt an, daß der jährliche Weltverbrauch an Naturseide, bzw. Kokonseide ungefähr 50 000 000 kg beträgt, die sich in folgender Weise verteilen:

Europa	24 000 000 kg
Asien	18 000 000 „
Amerika	7 000 000 „
Afrika	1 000 000 „

Frankreich verbraucht für seinen Teil ungefähr 9 000 000 kg. Zieht man weiter in Betracht, daß der mittlere Preis der Seide ca. 35 Frs. pro Kilogramm beträgt, so erreicht der Gesamtwert die imponierende Zahl von 1 750 000 000 Frs.

Im Hinblick auf einen so gewaltigen Konsum ist es nun von großem Interesse, festzustellen, bis zu welcher Höhe der Verbrauch an Kunstseide angewachsen ist.

Mit Berücksichtigung des neuesten Produktionszuwachses läßt sich der Verbrauch auf 5 000 000 Kilogramm einschätzen, die sich in folgender Art auf die einzelnen Handelssorten verteilen lassen:

Nitrocelluloseseiden	2 200 000 kg
Kupferoxydammoniakseiden	2 000 000 „
Viscoseseiden	800 000 „

Unter den verschiedenen Werken, welche Kunstseiden produzieren, seien die folgenden genannt.

1. Nitrocelluloseseiden fabrizieren:

In Frankreich: Chardonnet in Besançon ca. 800 000 kg (Beaulieu).

In Belgien: Chardonnet in Tubize ca. 800 000 Kilogramm.

In Deutschland: Chardonnet in Frankfurt a. M. Rußland, Ungarn (Lehner Seide).

In Italien: Chardonnet in Padua.

2. Kupferoxydammoniakseiden erzeugen:

In Deutschland: Die vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld mit Fabriken in Oberbruch und Niedermorschweiler 1 100 000 kg.

In Frankreich: Les soies de Givet in Givet und Izieux 500 000 kg.

In Belgien: Les soies Linkmeyer.

3. Kunstseide aus Cellulosexanthogenat, Viscoseseide, produzieren:

Englische Viscoseseide (Courtland und Tetley) ca. 200 000 kg.

La Viscose française (Arques-la-Bataille) 100 000 kg.

Deutsche Viscoseseide (Sydowsaue) 60 000 kg.

Dazu kommen belgische Viscoseseide (Alost), spanische Viscoseseide (Barcelona), ferner schweizer und amerikanische Viscoseseide.

²⁾ X. E s c h a l i e r, Pranz. Pat. 374 724 vom 21./6. 1907, Verfahren zum Verstärken von Cellulose und Albuminkörpern.

Berechnet man 20 Franken als mittleren Verkaufspreis pro Kilogramm, so würde die Produktion an Kunstseide jährlich einen Wert von 100 000 000 Franken repräsentieren.

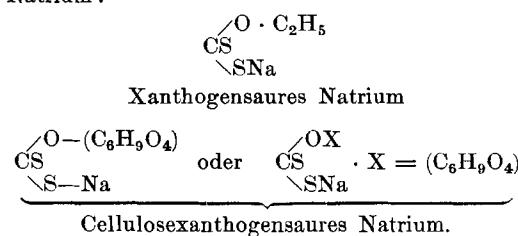
Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der Erzeugung von Kunstseide noch ein weites Gebiet offensteht, wenn man die Produktion der natürlichen Seide in Parallel setzt. Die Möglichkeit einer breiten Ausdehnung auf dem Markt ist ihr sicher. Der Verbrauch macht beständig Fortschritte, und muß sich notgedrungen vergrößern. Gegenwärtig überbietet der Konsum die Produktion, und die großen Werke können die Nachfrage nicht befriedigen, ihre Fabrikate sind im voraus verkauft. Unter diesen Umständen schwankt der Verkaufspreis oft in unnormaler Weise, es entstehen nachteilige Schwankungen im Handel, alles Folgen des ungünstigen Verhältnisses zwischen Angebot und Nachfrage. Sobald sich Produktion und Verbrauch im Einklang befinden, wird sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, und die Kurse werden nicht mehr unter dem Einfluß der nachteiligen Schwankungen stehen. Hinsichtlich der Gestehungskosten liegen die Verhältnisse für die Seiden aus Cellulosexanthogenat, die Viscoseseiden, sehr günstig und der Erfolg, welchen E s c h a l i e r erreichte, ihnen die nötige Festigkeit auch in feuchtem Zustande zu verleihen, dürfte sehr dazu beitragen, die kommerzielle Entwicklung dieser Seiden auf breiterer Grundlage zu ermöglichen.

Seiden aus Cellulosexanthogenat, Viscoseseiden.

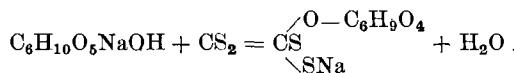
Mit diesem Namen bezeichnet man bekanntlich die künstlich hergestellten Seidenfasern, welche mit Hilfe eines Spinnprozesses durch Koagulation von Viscoselösungen erhalten wurden. Die Angaben von C r o s s und B e v a n sind so bekannt, daß es überflüssig erscheinen dürfte, auf die Herstellung der Viscose näher einzugehen, auch sind über diesen Gegenstand sehr genaue Angaben in einer Abhandlung von R. B e r n a r d im Moniteur Scientifique vom Mai 1905 enthalten. Die auf die Verspinnung und Koagulation von Viscoselösungen bezüglichen Erfindungen von S t e a r n und T o p h a n waren dazu angetan, eine Industrie in dieser Richtung zu begründen.

Ehe der Verf. dazu übergeht, die Fortschritte aufzuzählen, welche in der letzten Zeit auf diesem Gebiete zu verzeichnen waren, lenkt er die Aufmerksamkeit zuvor auf die Hauptreaktion, welche bei der Bildung der Viscose in Frage kommt.

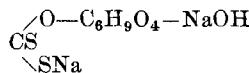
C r o s s und B e v a n stellten unter Voraussetzung der alkoholischen Natur der Cellulose ein Cellulosenatriumdisulfocarbonat oder eine Natrium-cellulosexanthogenverbindung dar, ganz analog dem Äthynatriumdisulfocarbonat oder xanthogensauren Natrium:



Der Xanthogencelluloserest $C_6H_9O_4$ (Cellulosyl), welcher der Cellulose $C_6H_{10}O_5$ entspricht, ist dem Äthylrest C_2H_5 ganz analog, welcher sich von dem Äthylalkohol C_2H_6O ableitet. Für Cellulose sei die Formel $C_6H_{10}O_5$ angenommen. Natroncellulose gewinnt man durch Einwirkung von Ätznatron und gelangte so zu dem Körper $C_6H_{10}O_5NaOH$, welcher sich mit Schwefelkohlenstoff in Alkalicellulosexanthogenat umsetzt:

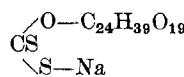


Praktisch bedarf man für ein Cellulosemolekül 2 Mol. Ätznatron, 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 30 bis 40 Mol. Wasser. Das so gewonnene Natriumxanthat der Cellulose ist in Wasser löslich. Die Bindung des zweiten Moleküls der Natronlauge angenommen, würde sich die Formel des entstandenen Xanthats folgendermaßen darstellen:



Das Xanthat löst sich in Wasser, aber es zersetzt sich bei der Verdünnung der Lösung, die Cellulose fällt aus.

Bei dem Vorhandensein mehrerer alkoholischer Gruppen in der Cellulose lässt sich die Möglichkeit der Bildung einer größeren Anzahl von Xanthogenverbindungen erwarten. So ist die Verbindung, welche der Formel:



entspricht, in Wasser unlöslich, löst sich aber in kaustischen Alkalien. Es existiert eine ganze Menge von Xanthogencellulosen sehr verschiedener Art, welche mehr oder weniger in den gebräuchlichen Reagenzien oder in Wasser löslich sind und sich mehr oder weniger unter physikalischen Einwirkungen zersetzen. Die so entstehenden Auflösungen von Cellulose variieren stets in ihrer Zusammensetzung je nach den physikalischen Konstanten, Druck, Temperatur, Feuchtigkeitsgehalt, Zeitdauer usw. Aus der Unbeständigkeit der Viscoselösungen ergeben sich aber auch große Schwierigkeiten für die praktische Verwendung im Großen, sowohl hinsichtlich der Herstellung der Lösungen selbst, als auch in bezug auf den Spinnprozeß und die Koagulation der Fäden. Die spontane Zersetzung der Lösungen des Cellulosexanthats führt zur Bildung von Hydrocellulose, Alkali, Schwefelkohlenstoff und zu Reaktionsprodukten dieser Körper unter sich. Es bildet sich eine Gallerie oder eine koagulierte Masse, welche sich nach und nach unter Wasserverlust zusammenzieht. Die Geschwindigkeit, mit welcher dieses Zusammenschrumpfen stattfindet, ist verschieden, sie richtet sich nach der Konzentration der cellulosehaltigen Lösung. Ein Gehalt von mehr als 1% bis zu 8 und 10% Cellulose bewirkt eine langsame und regelmäßige Kontraktion, bei mehr als 10% schrumpft die koagulierte Masse viel weniger zusammen, und von 15% ab kann die

Gallerie als beständiges Cellulosehydrat angesehen werden³⁾.

Nach Cross und Bevan koagulierte eine Lösung, welche 5% Cellulose enthält, nach dem achten Tage von selbst, das Volumen des Gefäßes, in welchem sie enthalten war, vollständig ausfüllend. Nach dem 16. Tage begann die Kontraktion, das Volumen des Koagulums betrug 98% des Gesamtvolumens. Nach 47 Tagen war das Volumen der gelatinösen Masse zurückgegangen auf 38% der ursprünglichen Ausdehnung, es hatten sich ungefähr 62% Flüssigkeit abgeschieden.

Die senach und nach auftretenden Volumenverschiebungen der Hydrocellulosen veranlassen mancherlei Schwierigkeiten bei der Herstellung von plastischen Materialien aus Viscoid, in dem sie diese selbst nach ihrer Fertigstellung noch beeinflussen können.

Die Koagulation der Viscoselösungen kann ferner unter dem Einfluß von Wärme vor sich gehen⁴⁾. Durch Verdampfen bei niederer Temperatur erhält man ein Koagulum, welches sich in Wasser löst. Bei 70—80° und 90° ist die Gerinnung eine sehr rasche. Bei diesen Temperaturen erhält man dünne, an der Oberfläche klebende Häutchen. Die so erhaltenen Cellulose bildet ein Hydrationsprodukt mit 2,7% Wasser mehr als es der gewöhnlichen Cellulose zukommt.

Nach den Resultaten der Analyse würde als Formel aufzustellen sein $4C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$.

$$C = 43,3\% \quad H = 6,4\% \quad O = 50,3\%.$$

Diese abgeschiedene Cellulose zeichnet sich durch viel größere Reaktionsfähigkeit aus als die ursprüngliche Cellulose, sie acetyliert sich beispielsweise beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, während es zum Acetylieren der gewöhnlichen Cellulose einer Temperatur von 180° bedarf.

Wenn man die Lösungen von Salzen der Schwermetalle Cellulosexanthatlösungen hinzufügt, so werden entsprechende Metallxanthate gefällt. Die Säuren und die Salze der Alkalien, Sulfate des Ammoniaks von Natrium und Kalium, Bisulfate von Kalium, Natrium und Ammonium fallen eins wie das andere die Cellulose aus der Viscoselösung aus.

Das Verfahren von Stearn zur Herstellung von Fäden aus Viscose durch Koagulation gründet sich dementsprechend auf die Anwendung von Ammoniumsulfat, das Verfahren von Müller dagegen beruht auf dem Gebrauch von Bisulfaten usw.⁵⁾. Durch die Lösungen von Sulfaten oder Bisulfaten des Ammoniums fallen saure, in Wasser unlösliche Salze der Cellulosexanthogensäure aus von gelatinöser Beschaffenheit.

³⁾ Siehe Cross u. Bevan, Die Cellulose.

⁴⁾ E. Crumière, Franz. Pat. 3/9. 1906, Herstellung einer plastischen dauerhaften Masse durch Austrocknung vor der Koagulation.

⁵⁾ S. Pisarey, Franz. Pat. 357056 29./8., 26./10., 16./12. 1905. Anwendung einer Lösung eines Salzes einer organischen Base (Anilin, Naphthylamin, Pyridin usw.) als Koagulationsmittel. C. A. Ernt in Landsdowne, Amerik. Patent 972888, 20./4., 20./6. 1905, Koagulation von Fäden aus Viscose.

Herstellung von Lösungen des Cellulosexanthats zu Spinnzwecken.

Aus ökonomischen Gründen und um die Lösungsoperationen zu erleichtern, benutzt man als Ausgangsmaterial in erster Linie Bisulfitecellulose-paste, wie sie sehr schön weiß in Gestalt von Platten im Handel zu haben ist. Im Interesse der Dauerhaftigkeit würde es indessen vorzuziehen sein, weniger Holzcellulosen zu verwenden, als vielmehr gekochte und gebleichte Baumwollfasern^{6).}

Mercerisation. Überführung der Cellulose in Viscose.

Die Platten der Rohcellulose oder die gereinigten Baumwollfasern werden in besonderen Trögen mit der Natronlauge behandelt. Nach den Angaben von Stearn imprägniert man 50 kg schön weißer, gut gereinigter Holzpaste mit einer kalten Natronlauge von 24—25° Bé. im Überschuss und überlässt das Ganze sich selbst im Laufe von etwa 24 Stunden den^{7).} Die Masse quillt dabei beträchtlich auf, sie wird mit Hilfe hydraulischer Vorrichtungen gepreßt, bis das Gewicht 150 kg Alkalicellulose beträgt. Man beläßt die Paste alsdann ungefähr 48 Stunden im geschlossenen Gefäß, um eine möglichst innige Durchdringung zu ermöglichen, und zerteilt dann das Ganze mit Hilfe einer Feile. Darauf folgt die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in geschlossenem, doppelwandigem Gefäß während einer Zeitspanne von 5 Stunden. Auf 150 kg mercerisierter Cellulose kommen 38—40 kg Schwefelkohlenstoff. Dabei ist mit fließendem Wasser zu kühlen. Nach Verlauf dieser Zeit kann die Reaktion als vollendet betrachtet werden. Man setzt das entstandene Produkt der Luft aus, häufig in speziell dazu konstruierten Apparaten, um die überschüssigen Anteile von Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Die viscose Masse wird alsdann in kalter Natronlauge, die 27 kg NaOH auf 150 l Wasser enthält, gelöst und die ganze Masse gut durchmischt, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist. Diese gelangt in einen Filterapparat, wo sie von Fäden und Cellulosefasern befreit wird, welche der Umsetzung entgangen sind. Die Masse besitzt eine gelblichbraune Färbung, welche auf die Bildung von Nebenprodukten bei der Reaktion zurückzuführen ist. (Thiocarbonate.)

Mehrere Verfahren sind zur Reinigung und Entfärbung dieser Lösungen vorgeschlagen worden.

1. Man löst 100 kg der in Viscose umgewandelten Cellulose in 1800 kg einer Natronlauge von 25—26° Bé. und erhitzt unter beständigem Um-

⁶⁾ A. Haeck, Franz. Pat. 351 088., 28./1., 29./4., 3./7. 1905, Behandlung von Textilfasern mit Sulfocyanaten zwecks Reinigung durch Waschen. Hatvany-Dutsch, Franz. Pat. 358 828, 24./10., 29./12. 1905. E. Crumière, Franz. Pat. 361 048 und Zusatz 6629, 1./9. 1906, Apparat für Ozon oder ozonisierte Luft, um Baumwolle oder spinnbare Cellulose gleichmäßiger vorzurichten.

⁷⁾ Anstatt die Baumwolle einfach einzutrocknen, wird sie zur Erzielung einer gleichmäßigeren Mercerisation zerschnitten und in einer Mühle zermahlen, dann gelangt sie unter ein Spritzwerk von Natronlauge. Die Imprägnierung ist sehr vollständig, und die Mercerisierung durchgreifender. Diese vollzieht sich alsdann ruhig von selbst.

röhren auf 60—80°. Bei der Fällung mit Ammoniumchlorid oder -sulfat entstehen unter diesen Umständen Fäden oder klare ungefärbte Häutchen.

2. Man behandelt die Lösung mit Alkohol oder einer gesättigten Lösung von Kochsalz, welche eine weiße flockige Masse niederschlägt. Durch Lösung derselben in Wasser entsteht eine ungefärbte oder schwach gelbliche Flüssigkeit.

3. Die „Société Française La Viscose“ verfährt nach ihren Patenten folgendermaßen:

a) Man mischt 100 kg Viscose mit 10% Cellulosegehalt mit 10%igen Lösungen von Chlornatrium und Natriumbicarbonat in 100 l Wasser.

Das abgeschiedene Produkt wird zentrifugiert und in der Trommel der Zentrifuge mit einer neuen 5%igen Kochsalzlösung gewaschen^{8).}

b) Die Viscose läßt sich auch durch Koagulation bei genau begrenzter Temperatur reinigen. Die Operation wird zweckmäßig in flachen, mit mechanischem Rührwerk versehenen, im Wasserbad angeheizten Kesseln durchgeführt.

Aber auch durch Behandlung mit einer Säure, z. B. mit Essigsäure, läßt sich die Viscose reinigen. Man bindet auf diese Weise die vorhandenen Alkalien und Thioalkalien ohne die Alkalixanthogen-cellulose anzugreifen. Die Einwirkung vollzieht sich bei Gegenwart von Salzwasser oder Alkohol. Die Abscheidung erfolgt in Gestalt des Alkalosalzes der Celluloseverbindung, welche man mit Salzwasser wäscht, preßt, schleudert und trocknet.

Auf diese Weise erhält man eine wohlgeréinigte Viscose, in alkalischen Lösungen zu einer gleichmäßigen, durchsichtigen und farblosen Flüssigkeit löslich und verwendungsfähig für die Herstellung von Fäden, Häutchen und von plastischen Produkten im allgemeinen.

Auf dieselben Prinzipien haben Cross und Bevan eine alkalimetrische Bestimmung der Viscose gegründet.

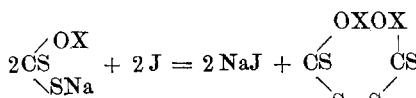
1. Man fällt das Cellulosexanthat zu diesem Zwecke aus seiner alkalischen Lösung mit einem Überschuß von Essigsäure und wäscht gründlich mit Salzwasser aus. Im Filtrat titriert man den Überschuss von Essigsäure, welcher bei der Fällung verwendet wurde, zurück und erhält auf diesem Wege das freie, nicht an das Xanthat gebundene Alkali.

2. In einem anderen Teile der Viscose bestimmt man das Gesamtalkali, indem man der Lösung einen kleinen, gemessenen Überschuss an Schwefelsäure hinzfügt, um eine völlige Zersetzung der Xanthogenverbindung zu bewerkstelligen. Die alsdann erfolgende Rücktitration führt zur Feststellung des Gesamtalkalis. Aus der Differenz dieser beiden Bestimmungen läßt sich das im Xanthatmolekül gebundene Natrium berechnen.

Die Reduktion des Cellulosexanthats mit Jod liefert eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des in dem Xanthat gebundenen Alkalais. Diese Methode kann dann zur Kontrolle der Titrationen dienen.

Ohne Zweifel spielt das Jod in diesem Falle eine ähnliche Rolle wie die Schwefelsäure.

⁸⁾ Franz. Pat. 340 563, 10./2., 9./7. 1904.



Während der Ausführung der oben beschriebenen Reinigungsoperationen wird die zähflüssige Masse gemischt, durchgearbeitet und mit 10 l einer 5%igen Kochsalzlösung, auf 100 l Viscose berechnet, versetzt. Die zerteilte Masse wird gesammelt, geschleudert und auf der Zentrifuge gewaschen, auf welcher sich der Prozeß am besten ausführen läßt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt.

Auf diese Weise gelangt man zu einer gereinigten koagulierten Masse, welche sich zur Auflösung in Natronlauge oder in Wasser eignet.

Außerdem läßt sich die gewonnene Viscose durch Waschen mit Lösungen der Sulfite oder Bisulfite der Alkalien oder alkalischen Erden reinigen. Man gewinnt so ein entfärbtes Produkt, das sich vorteilhaft verwerten läßt⁹⁾).

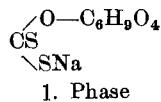
4. Indem man sich schließlich auf die vorausgehend angeführten Reaktionen stützt, läßt sich eine Reinigung der Viscose auch mit Hilfe gewisser organischer Säuren oder einiger schwachen Säuren durchführen. Es ist bekannt, daß die gewöhnlichen Alkoholxanthate, z. B. das Äthylxanthat, durch schwach organische Säuren nicht zersetzt werden, sogar nicht einmal durch verd. Salzsäure. Sollte sich da das Cellulosexanthogenat nicht ganz ähnlich verhalten?

Allgemein werden die alkalischen Salze der Xanthogenabkömmlinge der Cellulose durch die einbasischen Fettsäuren nicht zersetzt, auch nicht durch die einbasischen Oxsäuren. Diese Säuren zersetzen jedoch mit Leichtigkeit die Nebenprodukte, welche aus Schwefelkohlenstoff und Alkalien entstehen.

Hat man die Viscoselösungen hergestellt, so ist es erforderlich, diese vor der Verwendung zu dem Spinnprozeß einige Zeit der Ruhe zu überlassen. Während dieser Zeitspanne vollzieht sich der Reifungsprozeß, die Lösung wird flüssiger, sie reift. Im Viscosimeter bringt man zu gleichmäßigem Ausfluß und kann alsdann zum Verspinnen übergehen, nachdem man vorher noch die Entfernung von Luft und Gasblasen, welche die Masse durchsetzen, bewirkt hat.

Die Lösung der Viscose in reinem Wasser, in salzhaltigem Wasser oder auch in alkalischem Wasser hält sich bei einer Temperatur von 16° ungefähr 7 Tage lang ohne Zersetzung. Danach aber zeigt das Präparat die Neigung zum Zerfall. Schwefelkohlenstoff und Natronlauge spalten sich ab, und es entsteht gelatinöses Cellulosehydrat.

Die anfangs lösliche Viscose:

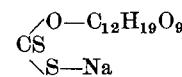


1. Phase

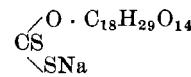
⁹⁾ Franz. Pat. der „Société française de la Viscose“ Nr. 334 636, Reinigung des Cellulosexanthogenats. 1. Zusatz 2445, 2. Zusatz 3366 14./8. u. 28./12. 1903, 7./4. 1904, 16./6. u. 27./10. 1904.

¹⁰⁾ Franz. Pat. der „Société Française de la Viscose“ 339 564 vom 13./1. u. 13./6. 1904. Apparat zur Behandlung und Reinigung der Viscose durch Koagulation bei bestimmter Temperatur.

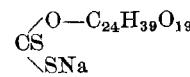
kondensiert sich nach und nach zu:



2. Phase



3. Phase



4. Phase

dabei vermindert sich die Löslichkeit.

In der zweiten Phase ist die Verbindung in den genannten Lösungsmitteln wie vorher löslich, mit Ausnahme von Salzwasser, welches sie in eine gelatinöse Masse verwandelt. In der vierten Phase erweist sich das Produkt unlöslich in Wasser und in Säuren, löslich jedoch in genügend konz. Natronlauge. Neutralisiert man die Natronlauge, so fällt man die Cellulose wiederum in Gestalt einer gequollenen Masse aus. Gerade diese vierte Phase ist es nun, in welcher die Viscose sich in dem geeignetesten Zustande für die Fadenbildung befindet.

Um diesen Zeitpunkt soll eine Analyse der Spinnflüssigkeit bei einer Temperatur von 16—20° ungefähr 6% Cellulose und 8% Natronlauge anzeigen. Man überläßt die viscose Flüssigkeit bis zu diesem Stadium dem Reifeprozeß, so daß die Masse einen Grad von Flüssigkeit annimmt, welcher es gestattet, sie unter leichtem Druck durch die Capillaröffnungen der Spinndüsen hindurchzupressen. Alsdann ist es erforderlich, daß die Flüssigkeit vollständig mit Hilfe von Ammoniumsulfat- oder Ammoniumbisulfatlösung koaguliert wird. Zur Orientierung angestellte Versuche und das Verhalten im Viscosimeter geben einen Anhalt, wie weit das gewünschte Resultat erreicht ist. Darauf sucht man die Lösung haltbar zu machen und sie vor Veränderungen zu bewahren, indem man die Gefäße, welche sie aufnehmen, auf 0° abkühlt und bei dieser Temperatur bis zu dem Gebrauch beläßt.

Vor dem Spinnprozeß wird die reife Viscoselösung filtriert und in einem evakuierten Apparate von den letzten Luftblasen befreit, da in Suspension befindliche Gasblasen ein Zerreissen des Fadens bewirken könnten und den Spinnprozeß überhaupt ungünstig beeinflussen würden. Die „Société française de la Viscose“ besitzt ein Patent für einen in dieser Beziehung sehr praktischen Apparat¹¹⁾. Die Flüssigkeit fließt in dünner Schicht, so daß sie sich vollständig ausbreiten kann über einen aufwärts gerichteten, sich langsam bewegenden Kegel. Dieser befindet sich im Innern eines luftleeren Gefäßes. Die Flüssigkeit wird beständig mit Spateln bearbeitet, welche die viscose Masse durcheinandermischen. Dadurch kommt sie in allen Partien mit dem Vakuum in Berührung. Die gereinigte Viscose sammelt sich schließlich in einer rings um den Zapfen verlaufenden Rinne und fließt nach einem luftleeren Gefäß, wo der Reinigungsprozeß sein Ende erreicht. Von da aus gelangen die Flüssigkeiten zu den Spinnapparaten.

¹¹⁾ Franz. Pat. 340 690/1904. Entfernung von Luft- und Gasblasen aus Viscose.

Das Verspinnen der Viscoselösungen.

In den Fabriken zeigen die Spinnapparate eine doppelreihige Anordnung zu ungefähr 25 Einzelvorrichtungen.

Zu ihnen gehört eine kleine Regulierpumpe, welche die Lösung durch ein poröses Filter hindurchdrängt und den Druck zum Hindurchtreten durch ein kleines Platinsieb vermittelt. Das Sieb ist von mikroskopisch kleinen Löchern durchbrochen, deren Zahl verschieden zu sein pflegt, und die sich nach der Dichte des Fadens richten, welchen man zu erzeugen wünscht. In der Regel verwendet man siebartige Vorrichtungen mit 18 Löchern. Jedes Loch entspricht etwa einer täglichen Produktion von 27—28 g feiner Fäden, das macht also im ganzen 490—500 g Faden. Selbstverständlich ist die Fadenerzeugung der Anzahl der Austrittsöffnungen proportional, sie vermindert sich bei der Herstellung feiner Nummern und vergrößert sich bei der Fabrikation starker Nummern. Die Austrittsvorrichtungen befinden sich innerhalb einer konz. Lösung von Ammoniumsulfat oder -bisulfat, so daß der austretende Flüssigkeitsstrahl unmittelbar mit der Lösung in Berührung kommt, welche ihn zum Gerinnen bringt. Die verschiedenen Einzelfasern, welche so entstehen, werden zu einem einzigen Faden vereinigt.

Zunächst durchlaufen die Einzelfäden eine Eisensulfatlösung, welche sie von Verunreinigungen mit welchen sie beladen sind, befreit, sie verhindert die Verklebung vor der Torsion des Hauptfadens. Endlich läuft der Faden durch eine weitere Lösung, wo er seines Eisengehaltes beraubt wird.

Die Société française de la Viscose (Franz. Patent 361 319 vom 3./4. 1905, 15./6. 1906) hat diese Operation wesentlich vereinfacht, indem sie die Einzelfasern in freiem Zustande völlig zur Ge- rinnung brachte. Das Verfahren ist folgendes: Man löst oder verteilt in der Viscose im Augenblick der Verspinnung oder einige Zeit vorher ein Aluminat oder ein alkalisches Silicat. Im Augenblick der Fadenbildung und Koagulation durch die Sulfate oder Bisulfate des Natriums oder Ammoniums sind die Einzelfasern durch Aluminiumhydroxyd oder Kieselsäurehydrat unmittelbar umhüllt, welche die Verklebung der gelatinösen Cellulosemasse verhindern. Der aus den Einzelfasern zusammengesetzte Faden besitzt die erforderliche Geschmeidigkeit und Homogenität und färbt sich ohne Fleckenbildung und Ungleichmäßigkeiten.

Nach einem Hauptverfahren lassen sich zur Verhinderung des Verklebens der Einzelfasern hydratische anorganische Oxyde von kolloidem Charakter und gleichzeitig sauren und basischen Eigenschaften verwenden. Natürlich ist es nötig, daß das umhüllende Oxyd sich im Augenblick der Berührung mit der Viscose nicht in ein in Alkalien unlösliches Sulfid verwandelt. Die alkalischen Salze lassen sich an Stelle von Eisensulfat auch nach der Koagulation des Fadens verwenden.

Die alkalischen Vanadinate veranlassen, in dieser Absicht verwendet, eine katalytische Wirkung während des Spinnprozesses und während der folgenden Operationen, hinsichtlich der Polymerisation der regenerierten Cellulose. Das Vanadiumoxyhydrat reagiert als langsames Oxydations-

mittel und bewirkt eine Kondensation der Cellulosemoleküle. Die Hydrocellulosen oxydieren und deshydratisieren sich unter dem Einflusse dieses Reagens oder eines metallischen Oxydationsmittels. Nach dem Trocknen erweisen sich die so hergestellten Fäden weniger durchlässig für Wasser und infolge davon in feuchtem Zustand dauerhafter.

Die nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnenen Fäden¹²⁾ werden aufgespult, gleichzeitig erhalten sie den erforderlichen Grad von Drehung. Als dann werden sie abgehaspelt und in Strähne verwandelt. In diesem Stadium sind die Fäden mit einem gewissen Quantum Schwefel durchsetzt, welches ihnen ein starres Ansehen und eine strohgelbe Farbe verleiht. Auch zeigen sie durchaus keinen Glanz. Um sie von eingeschlossenem Schwefel zu reinigen und ihnen seidenartigen Glanz zu verleihen, unterwirft man sie noch folgenden Behandlungen:

1. Man nimmt die Strähne durch lauwarme Lösungen von Schwefelnatrium, welche den Schwefel lösen, spült in Wasser und zentrifugiert.

2. Man unterwirft dieselben Strähne einer Mercerisation mit leichter Überspannung, wodurch der Glanz verstärkt wird. Die Strähne werden in bekannter Weise auf den Zylindern der Mercerisiermaschinen befestigt und die Mercerisation mit Hilfe von Natronlauge unter Spannung bewirkt. (La Grande Industrie Tinctoriale von F. Beltzer, Seite 89—147.) Nach dem Waschen unter Spannung nimmt man von den Walzen, wäscht in angesäuertem Wasser und zuletzt in reinem Wasser. Die von Natronlauge befreiten Fäden werden geschleudert und zum Austrocknen in einem Trockenraume bei 30—35° während 24 oder 48 Stunden belassen. Nach dem Wägen wird nach Nummer und Sorte klassifiziert.

Verfahren zum Bleichen der Kunstseidefäden¹³⁾.

Der Bleichprozeß bietet keine Umständlichkeiten, er läßt sich mit Chlorkalklösung von 1,5 bis 2% Chlorgehalt durchführen. Mit Erfolg läßt sich auch die elektrische Bleiche verwenden. (Verfahren von „The British Hosiery and Electrolytic Bleaching Co.“) Die Stränge werden auf einer eigens dazu konstruierten Maschine (System Corron oder Dehaitre) nacheinander der Einwirkung des Chlorkalkbades und eines mit Salzsäure angesäuerten Wasserbades ausgesetzt. Man wäscht mit reinem Wasser, gibt ein Marseiller Seifenbad, 5 g Seife pro Liter weiches Wasser, spült gründlich in reinem Wasser und trocknet¹⁴⁾.

Alle diese Operationen vollziehen sich der Reihe nach auf der Maschine, ohne daß es nötig ist, die Strähne anzufassen, sie bleiben auf den Walzen. Nur die Gefäße, welche die Bleichflüssigkeit, die Säure, das Wasser und die Seifenlösung enthalten, werden verschoben. Auf diese Art wird

¹²⁾ S. W. Pettit, Amerik. Pat. 816 404 3./5. 1904, 27./3. 1906; 849 823, 9./4. 1907; 855 213, 28./5. 1907.

¹³⁾ S. W. Pettit, Amerik. Pat. 805 456, 8./7. 28./11. 1905, Bleichen von Kunstseide.

¹⁴⁾ J. Folzter, Franz. Pat. 353 973, 4./5. 1905, Maschine zum Waschen von Kunstseide.

ein ununterbrochener Arbeitsgang ermöglicht. Schließlich wird die weiße Seide geschleudert und getrocknet¹⁵⁾). Die frisch produzierte Viscoseseide besteht nicht aus wieder gefällter Cellulose, nach der Behandlung mit so verschiedenartigen Körpern und nach Vollzug des Bleichprozesses. Die fertige Viscoseseide besteht hauptsächlich aus einem Cellulosehydrat, und das ist der Grund, warum sie mit so großer Leichtigkeit Wasser aufnimmt.

Man nimmt gewöhnlich an, daß eine gute Seide in trockenem Zustande nur ein Fünftel oder ein Drittel der Bruchfestigkeit einer besseren chinesischen Seide, im Maximum, aufzuweisen hat. In feuchtem Zustande verhält sich die Viscoseseide genau wie die anderen Kunstseiden, d. h. sie verliert ihre Festigkeit. Ein durchgeschnittener und in Wasser eingetauchter Seidenfaden zerteilt sich in seine Einzelfasern. Darin kann man ein Mittel erblicken, diese letzteren ihrer Zahl nach zu bestimmen.

Schon in einem früheren Artikel (*Moniteur Scientifique*, Februar 1907, Studien über das Färben von Seiden und künstlichen Fasern) hat der Verf. eine vergleichende Zusammenstellung der dynamometrischen Festigkeit und der Elastizitätserscheinungen der verschiedenen Kunstseiden und besonders der Viscoseseide in trockenem Zustande gegeben.

Aus dieser Übersicht geht hervor, daß die Viscoseseide im Vergleich zu Nitrocelluloseseide oder Kupferoxydammoniakseiden nichts zu wünschen übrig läßt. Auch in feuchtem Zustande steht sie den anderen Seiden hinsichtlich ihrer Festigkeit nicht nach. In diesem Punkte glaubt der Verf. die früher ausgesprochene Ansicht, daß der Viscoseseide eine gewisse Löslichkeit eigen wäre, rektifizieren zu müssen. Die Viscoseseide ist in Wasser bei jeder Temperatur unlöslich, sie läßt sich in kochenden Bädern färben. Bei der mit großer Energie stattfindenden Farbstoffaufnahme, ähnlich wie bei der mercerisierten Baumwolle, tritt jedoch ein Aufquellen der Seide ein. Versuche, welche sich auf die Bestimmung der Feuchtigkeit erstreckten, ergaben für die nicht gebleichte Viscoseseide beim Trocknen bei 98° einen Gewichtsverlust von 11,44%, für gebleichte Seide 11%. Bei zweitägiger Berührung mit der atmosphärischen Luft nahmen dieselben Proben etwa 88% des Wassers, welches sie beim Trocknen verloren hatten, wieder auf. Die Analyse der nicht gebleichten Seide ergab einen Aschengehalt von 0,46%, bei der gebleichten Seide wurden 0,58% Asche festgestellt. Die Lösung der Aschen zeigte alkalische Reaktion. Die Asche der nicht gebleichten Seide enthielt ein wenig Chlor, Schwefelsäure, Spuren von Eisen, von Aluminium und Kalk in relativ großer Menge. Bei der gebleichten Seide konnte in der Asche mehr Chlor, aber keine Schwefelsäure festgestellt werden, daneben sehr wenig Eisen, Aluminium und Kalk. Konz. kaustische Lösungen wirken auf die Seiden unter leichter Aufquellung ein, sie bewirken eine Mercerisation ohne Nebenerscheinungen, selbst beim Aufkochen. Bei einer Temperatur von 160°

beobachtet man unter der Einwirkung einer Kalilauge von 40% nichts anderes als Mercerisation. Chlorzink von 38% Gehalt wirkt in der Kälte nicht ein. Die gebleichte Seide löst sich dann in der Hitze bei 145°, die nicht gebleichte bei 147°. Konz. Kupferoxydammoniakflüssigkeit löst die gebleichte und die nicht gebleichte Seide schon in der Kälte ohne Rückstand. Dasselbe Reagens bringt in verd. Zustände die Fasern zum Aufquellen und greift sie nur oberflächlich an. In derselben Weise verhält sich auch eine Nickeloxydammonirolösung.

Ebenso wie bei den Nitrocellulose- und Kupferoxydammoniakseiden gibt es auch bei den aus Viscose bestehenden Kunstseiden verschiedene Produkte. Den Lösungen der Viscose lassen sich gewisse Körper einverleiben, welche zur selben Zeit wie die Viscose koagulieren und die Fäden umhüllen. Solche Zusätze bedingen oft Qualitäten, welche die Handelswerte mehr oder weniger günstig beeinflussen¹⁶⁾¹⁷⁾.

Der Verf. hat kürzlich verschiedene solcher Seiden untersucht, namentlich die neue sog. S t h e n o s e i d e , welche als Zeichen bedeutenden Fortschrittes auf diesem Industriegebiete gelten kann, da sie zur Lösung des Problems, den Seiden in feuchtem Zustande Widerstandsfähigkeit zu erteilen, berufen zu sein scheint.

Mehrere Autoren, sowie die Société de Chardonnet haben sich Patente auf Verfahren erteilen lassen, welche diesen Punkt betrafen. Wenn man beispielsweise Terpentinöl auf die Nitrocellulose im Augenblick der Fadenbildung einwirken läßt, so bewirkt dieses den doppelten Effekt zu denitrieren und zu kondensieren oder langsam zu oxydieren und dabei Polymerisationserscheinungen herbeizuführen.

Die so behandelten Fasern erweisen sich viel widerstandsfähiger in Wasser als die nicht präparierten.

Andere Verfahren sind fortgesetzt in Vorschlag gebracht worden¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾, aber das wichtigste unter ihnen ist ohne Zweifel das Verfahren von E s c h a l i e r , die sog. S t h é n o s a g e , von der S o c i é t é La S t h é n o s e erworben. Die Methode liefert einwandfreie Resultate, welche sich am besten aus einer die Einzelheiten zusammenfassenden Übersicht ersehen lassen.

D a s S t h e n o s i e r e n d e r K u n s t s e i d e n (S t h e n o s e i d e).

Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß es zu den wichtigsten Bestrebungen der Kunstseide-industrie gehört, der Faser die nötige Widerstandsfähigkeit unter Wasser zu erteilen, so daß sie sich

¹⁵⁾ E. Schramm, Franz. Pat. 364 225, 13./3. 1906, Bestreuen mit Glas, um seidene Gewebe nachzuahmen.

¹⁶⁾ G. Boucquey, Franz. Pat. 368 706, 8./8. 1906, Versilberte Fäden aus künstlicher Seide.

¹⁷⁾ Société de la Soie artificielle Serret, Franz. Pat. 363 949, 7./3., 18./5., 10./8. 1906.

¹⁸⁾ E. W. Friedrich, Franz. Pat. 369 957, 22./9. 1906.

²⁰⁾ Verfahren zum Dehydratisieren und Polymerisieren von Fasern aus Cellulose mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von wasser-abspaltenden Mineralsäuren (Autor ungenannt).

¹⁵⁾ E. W. Friedrich, Franz. Pat. 366 793, 2./6. 1906, Waschen und Trocknen von Kunstfäden.

in trockenem und feuchtem Zustande gleich stark erweist. Dieses Problem dürfte in günstiger Weise gelöst sein, wenigstens besitzt die neue „Sthenoseseide“ Eigenschaften in bezug auf Festigkeit in feuchtem Zustande, wie sie bis jetzt noch nicht erzielt werden konnten. Das Verfahren selbst ist in der Ausführung sehr einfach und liefert ganz bestimmt zuverlässige Resultate. Der Fabrikpreis dieser neuen Seide übersteigt gegenwärtig nicht 8 Frs. pro Kilogramm. Das ist auch der Fabrikpreis der Viscoseseide, welche als Ausgangsmaterial dient. Der Glanz übertrifft an Intensität und Lichtreflex denjenigen der schönsten Seiden. Die Eigenschaften in bezug auf Geschmeidigkeit, krachenden Griff beim Anfassen sind außerordentliche. Der Verf. war in der angenehmen Lage, sich von allen diesen Eigenschaften durch vergleichende Versuche überzeugen zu können. Die Ergebnisse dürften unbestreitbare Beweise für das Vorausgeschickte liefern.

Die dynamometrischen Versuche hinsichtlich der Festigkeit in feuchtem Zustande wurden in Lyon ausgeführt, sie folgen zunächst.

Vergleichende dynamometrische Resultate, welche mit den verschiedenen Arten von Kunstseiden in trockenem und feuchtem Zustande erhalten wurden.

1. Chardonnetseide (Rohprodukt Nitrocellulose).

	Trocken		Feucht	
	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g
Chardonnet-Kunstseide 90 Deniers	8	135	6	35
	6	135	8	35
	9	140	8	35
	9	145	8	35
	10	145	8	40
	10	145	9	40
	10	145	9	40
	11	145	10	45
	11	150	10	45
	11	155	10	45
Mittelwerte	In trockenem Zustande	Dehnbarkeit 9,8%	Zugfestigkeit 144 g	
	In feuchtem Zustande	Dehnbarkeit 7,6%	Zugfestigkeit 39,6 g	

2. Seide von Givet (Kupferoxydammoneide).

	Trocken		Feucht	
	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g
Seide von Givet (Soi de Givet) 120 Deniers	13	125	7	25
	14	125	8	25
	14	125	8	35
	14	130	9	35
	14	130	9	35
	15	130	10	40
	15	130	10	40
	15	130	10	40
	15	140	10	40
	15	140	11	40

Mittelwerte	In trockenem Zustande	Dehnbarkeit 14,4%	Zugfestigkeit 130,5 g
	In feuchtem Zustande	Dehnbarkeit 9,2%	Zugfestigkeit 39,5 g

3. Viscoseseide.

	Trocken		Feucht	
	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g
Viscoseseide 130 Deniers	8	135	10	35
	9	145	12	35
	11	145	13	40
	11	150	14	40
	12	155	14	40

Mittelwerte	In trockenem Zustande	Dehnbarkeit 10,2%	Zugfestigkeit 146 g
	In feuchtem Zustande	Dehnbarkeit 12,6%	Zugfestigkeit 38 g

4. Sthenoseseide.

	Trocken		Feucht	
	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g	Dehnbarkeit %	Zugfestigkeit g
Sthenoseseide 130 Deniers	7	200	7	130
	7	200	7	130
	8	210	8	140
	8	210	8	150
	9	220	8	150

Mittelwerte	In trockenem Zustande	Dehnbarkeit 7,8%	Zugfestigkeit 208 g
	In feuchtem Zustande	Dehnbarkeit 7,6%	Zugfestigkeit 140 g

Die vorstehenden Werte stellen die Ergebnisse (Mittelwerte) einer großen Reihe öfters wiederholter Versuche dar und ermöglichen in sehr genauem Maße eine annähernde Schätzung.

Bezüglich der Herstellungskosten ist daran zu erinnern, daß nach den bis jetzt vorliegenden technischen Ergebnissen der Preis 8 Frs. pro Kilogramm beträgt. Wenn man nun die Preise der übrigen Kunstseiden in Betracht zieht:

Frances pro Kilo

Chardonnetseide, ungefähr	15
Kupferoxydammoneide, ungefähr	12
Viscoseseide, ungefähr	8

so ergibt es sich, daß nur allein die Viscoseseide, welche das Ausgangsmaterial für diese Seide stellt, in dieser Hinsicht zur Konkurrenz geeignet ist.

Hinsichtlich des Konsums wird die Verwendung von Sthenoseseide nicht mehr auf solche Artikel beschränkt sein, welche von Wasser nicht mehr benetzt werden dürfen. In verschiedenen Fällen sind schon sthenosierte Viscoseseiden verarbeitet worden, und die Gewebe erwiesen sich widerstandsfähig genug bei der Berührung mit Wasser. Je nachdem die Mode diese oder jene Artikel begünstigte, war der Verbrauch an Kunstseide ein ganz unbestimmbarer; bei der Anwendungsfähigkeit der neuen Kunstfaser für alle Modeartikel ist jedoch eine Stetigkeit im Absatz vorauszusehen.

Es ist bekannt, daß der Verkaufspreis der verschiedenen Kunstseiden oft in sehr beträchtlicher Weise schwankt. Die Hauptfabrikanten sind oft nicht imstande, die gewünschten Mengen für den laufenden Konsum zu decken, daraus ergeben sich oft bedauerliche Stockungen. Der Verbrauch muß im richtigen Verhältnis zur Produktion stehen, so daß zwischen Angebot und Nachfrage ein Gleichgewichtszustand besteht. Dies ist eine ökonomische Frage von großer Bedeutung, welche sich nur ganz allmählich mit zunehmendem Alter der Fabriken regeln läßt, wenn die Spekulation keine Verwirrungen mehr hervorbringt. Bei modernen Erzeugnissen wie im vorliegenden Falle, vergeht oft lange Zeit, bis sich der erforderliche normale Gleichgewichtszustand zwischen Produktion und Nachfrage einfindet.

Der Verbrauch nimmt fortgesetzt größeren Umfang an, und ungeachtet der Vergrößerung der Produktion kann diese nicht folgen. Daraus ergibt sich eine Erhöhung des Verkaufspreises durch die Fabrikanten, um Vorrat halten zu können. Wächst nun in dieser Zeit die Nachfrage und findet die Preise erhöht, so wirft sie sich auf andere Artikel, welche die Mode hervorbringt. Dadurch fangen die Vorräte von Kunstseide an, sich zu häufen. Nun erblicken die Fabrikanten eine ihren Interessen ungünstige Stauung und setzen die Preise herab, der Konsument wendet sich der Kunstseide wieder zu und findet dabei seinen Vorteil. Wiederum findet sie Aufnahme in der Mode, und so spielen sich periodisch abwechselnde Steigerungen des Gebrauchs und Depressionen ab.

Es ist klar, daß es im Interesse der jungen Industrie liegt, ähnliche Stauungen nach Möglichkeit zu beseitigen, da sie nach jeder Richtung hin nachteilig wirken. Eine haushälterische Situation wird sich dann einstellen, wenn die Kunstseide einmal für die Herstellung von Geweben in der ganzen Industrie Eingang gefunden hat, denn dadurch wird sich der Verbrauch sehr wesentlich regulieren und wird nicht mehr unausgesetzt von der jeweiligen Mode abhängig sein.

Gegenwärtig verwendet man Kunstseide hauptsächlich in solchen Fällen, wo der Glanzeffekt ausschlaggebend sein soll. Sie dient hauptsächlich mit anderen Fasern in Mischung (mit Baumwolle, mercerisierte Baumwolle, Naturseide usw.) zur Herstellung von Phantasiegeweben, Borden, Posamenten, Spitzten, Bändern usw. Die Unbeständigkeit in feuchtem Zustande war bisher der Hauptgrund für ein nur beschränktes Anwendungsgebiet. Das Sthenosageverfahren von E s c h a l i e r wird es indessen von jetzt an ermöglichen, diese Textilfasern für alle Gebrauchsarten zu verwenden, und es eröffnet für die Kunstseide Aussichten, welche ihr bis jetzt verschlossen waren.

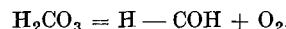
Die Sthenosage ist bei allen Kunstseiden anwendbar, speziell aber bei den Seiden aus Cellulose-xanthat, also bei den Viscoseseiden. Man kann daran denken, daß unter diesen Umständen vielleicht die Seide aus Gelatine, die Vanduraseide, aufs neue in Aufnahme kommen könnte.

Das Verfahren selbst besteht nun darin, die Fäden oder Gewebe aus Kunstseide unter bestimmten mechanischen Bedingungen mit Formaldehyd

bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel zu behandeln. Die Gruppen H — COH des Formaldehyds begünstigen die Bindung zwischen den Celluloseketten und zwingen diese zur Kondensation. Der Vorgang ist vermutlich derselbe wie der bei der Einwirkung des Formaldehyds auf die ursprüngliche kolloidale Cellulose und ähnlich demjenigen, der sich auf die Gelatine bezieht; die Wirkung ist katalytisch. Die Erscheinung dürfte endlich viel Ähnlichkeit mit derjenigen haben, die sich in der Natur abspielt.

Allgemein ist die zulässige Anschauung für die Bildung der Cellulose folgende:

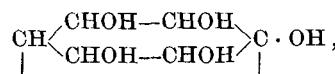
Die atmosphärische Kohlensäure könnte imstande sein, Formaldehyd unter Abspaltung von Sauerstoff nach folgender Reaktion zu bilden:



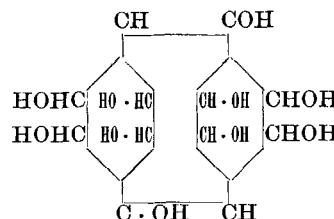
Dieser Formaldehyd würde dann das erste Element zur Bildung der Kohlehydrate in der Pflanzenwelt darstellen. Er könnte als Faktor der Kondensation die Entstehung der Cellulosen bewerkstelligen und ihre Entwicklung bedingen. In der Tat läßt sich Formaldehyd in den verschiedenen Phasen der Pflanzenentwicklung nachweisen.

Vergleicht man diese physiologischen Erscheinungen der Wirkung des Formaldehyds mit dem verstärkenden Einfluß auf die Kunstseiden, so dürfte sich die Kondensation der Cellulosen in beiden Fällen nach demselben Prinzip durch Kondensation der Moleküle vollziehen.

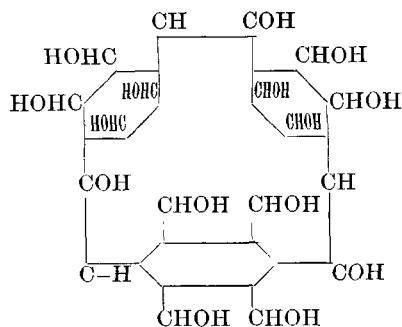
Wird die ursprüngliche Cellulose mit sechs Kohlenstoffatomen durch das folgende Schema veranschaulicht:



so lassen sich mindestens vier sekundäre Alkoholgruppen konstatieren. Läßt man nun den Formaldehyd bei Gegenwart kondensierend wirkender Agentien auf diese kolloidale Cellulose einwirken, so werden die in Frage kommenden Gruppen zur Vereinigung unter sich angeregt. Die Reaktion scheint eine durch die bloße Gegenwart des Aldehyds veranlaßte zu sein, denn die Kondensation der Cellulosen vollzieht sich ohne Gewichtsvermehrung oder Verminderung. Die Gegenwart von Kondensationsmitteln und physikalische Bedingungen bewirken also die Polymerisation der ursprünglichen Cellulosekette, welche sich in Gestalt cyclischer Kerne mit 12, 18, 24, 30 usw. Kohlenstoffatomen kondensieren dürfte, etwa nach Art der folgenden Schemata:

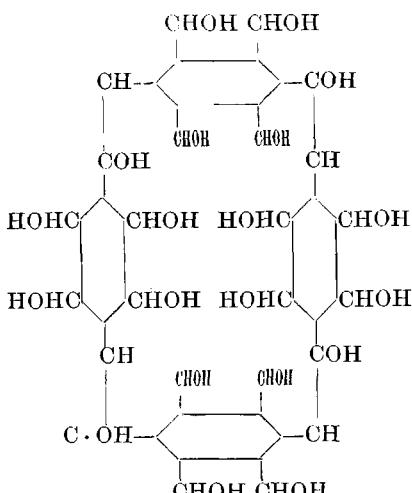


Kondensiertes Cellulosemolekül mit
12 Kohlenstoffatomen.



Kondensiertes Cellulosemolekül mit
18 Kohlenstoffatomen.

Dreifacher cyclischer Kern.



Kondensiertes Cellulosemolekül mit
24 Kohlenstoffatomen.

Vierfacher cyklischer Kern.

Die Cellulose mit 30 Kohlenstoffatomen würde eine pentagonale Form, die mit 36 Kohlenstoffatomen eine hexagonale Formel erhalten, wobei die ursprünglichen, in dieser Weise nun cyclisch vereinigten Kerne einen höheren Grad von Dauerhaftigkeit erhalten. Die so durch die feste Verbindung der Kerne zustande gekommenen Cellulosen würden in Gestalt fester ausgedehnter Massen für die Bildung der Zellstaaten oder der verspinnbaren faserförmigen Zellen in Betracht zu ziehen sein. Der Einfluß von Kondensationsmitteln dürfte die ursprünglichen einfacheren Moleküle zwingen, sich der Reihe nach um einen geeigneten Mittelpunkt zu gruppieren. Auf diese Weise kondensierte Cellulose wird viel widerstandsfähiger sein und infolge davon auch bei der Behandlung mit Wasser mehr aushalten können.

Das Sthenosieren der Kunstseide.

Man kann die Bedingungen, unter welchen die Verstärkung der Kunstseiden in trocknem und besonders in feuchtem Zustande stattfindet, wie folgt zusammenfassen.

Einwirkung von Aldehyden und ganz besonders von Formaldehyd:

1. In saurem Medium.

2. In Anwesenheit deshydratisierender Agentien.

3. Unter Kombination von 1 und 2.

Ohne diese Bedingungen erhält man weder mit Formaldehyd, noch mit anderen Aldehyden brauchbare Resultate. Die unter 3. angeführte Kombination ist es gerade, welche die industriell am besten brauchbaren Ergebnisse zeitigte.

Die Strähne von Viscoseseide werden mit folgendem Bade behandelt, und zwar in gleicher Weise, wie dies in einem früheren Artikel des Verf. „Oxydationsschwarz auf Seiden und künstlichen Fasern“, Moniteur scientifique, Februar 1907, 91—101, beschrieben wurde.

Formaldehyd, 40%ig	15 g
Kalialaun	5 g
Milchsäure, 80%ig	5 g
Wasser.	75 g
Im ganzen	100 g

Die imprägnierten Fäden werden zunächst oberflächlich getrocknet (zentrifugiert), alsdann werden sie in einem Trockenraume oder in einem auf 30—40° erwärmt Trockenapparat, welcher Schwefelsäure als wasseranziehende Substanz enthält, ausgebreitet. Man hält sie bei dieser Temperatur, bis sie trocken geworden sind, und erhitzt sie dann noch weiter 5 Stunden lang auf ca. 55°. Dann wird mit Wasser tüchtig gewaschen und getrocknet.

Die dynamometrischen Versuche, welche vergleichsweise angestellt wurden, ergaben folgende Zahlen:

Zugfestigk.	V. d. Behandl.	{ Trockn. Faden 146 g
	Feucht. Faden	38 g
N. d. Behandl.	Trockn. Faden	208 g
	Feucht. Faden	140 g

Die aus dieser Behandlungsweise hervorgehenden Fäden zeigen hervorragenden Glanz und besitzen einen durchaus seidenartigen, krachenden Griff.

Die vorstehenden Zahlen sind überzeugend genug. Die Reaktion führt also zu unwiderlegbaren Resultaten.

Im Großen werden die imprägnierten Fäden einem gleichen Modus unterworfen, wie er für das Trocknen der in den Anilinsalzbädern vorbehandelten Waren üblich ist. (Vgl. „La grande Industrie Tinctoriale“, S. 465—499, Fig. 48.) Man arbeitet wie bei dem Ausfärben von Anilinschwarz (Oxydationsschwarz) mit Berücksichtigung der Notwendigkeit, den Trockenraum oder Oxydationsraum mit einer Schwefelsäure von 66° Bé. enthaltenden Bleibarke zu versehen, zum Zwecke der Wasseranziehung.

Der Oxydationsraum muß mit gut schließenden Vorrichtungen versehen sein, um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit von außen unmöglich zu machen. Der Vorgang der Wasserabspaltung und Polymerisation spielt sich besonders zur Zeit der energischen Austrocknung gegen 50—55° ab.

Der Kostenpreis der Sthenosage übersteigt nicht 0,5 Frs. pro Kilo der behandelten Seide. Er ergibt sich aus den Kosten der Rohprodukte für 100 kg der behandelten Seide.

Formaldehyd 40%ig : 15 kg zu 100 Frs.
 für 100 kg = 15 Frs.
 Kalialaun : 5 kg zu 20 Frs. für 100 kg = 1 Frs.
 Milchsäure 80%ig : 5 kg zu 110 Frs.
 für 100 kg = 5 Frs.
 Zusammen : = 21 Frs.

Die Verwendung findende Schwefeläure ist das Monohydrat, ihre Stärke hält sich fast unverändert. Die Handarbeit ist dieselbe wie bei dem Oxydationschwarz und folglich nicht teuer.

Sthenoseseide.

Abgesehen von den Verfahren der Sthenosierung, welche bei fertigen Fäden und Handelsartikeln der Kunstseide Anwendung finden können, ist es gelungen, eine Sthenoseseide aus Cellulosexanthat oder Viscose herzustellen, wobei die Fäden vollkommen widerstandsfähig gegen Wasser aus der Fabrikation schon hervorgehen. Das Verfahren bedingt einerseits mehrere Vervollkommnungen hinsichtlich der fabrikatorischen Gewinnung der Viscoseseide, andererseits aber auch das Sthenosieren der Fäden im Gange der Fabrikation.

Wie bei der Herstellung der Viscoseseide findet als Ausgangsmaterial fast reine Cellulose²¹⁾ oder die mit Bisulfit gewonnene Holzpasta Verwendung. Das Material ist hinsichtlich des Kostenpunktes sehr geeignet, der Preis beträgt etwa 0,3 Frs. pro Kilogramm, und es löst sich leicht in den gebräuchlichen Mitteln. Vor dem Gebrauch wird zerschnitten und von allen Verunreinigungen befreit. Nach der mechanischen Reinigung wird die Holzpasta mit einer Natronlauge von entsprechender Stärke gemischt. Die Kaustifikation (Behandlung mit Natronlauge) der Cellulose vollzieht sich unter der Mitwirkung von Mühlsteinen, welche die Paste in sehr vollständiger Weise mischen und zerkleinern, so daß eine mechanische Zerteilung in der Natronlauge ermöglicht wird. Die so gewonnene Paste zeigt sich sodann vollkommen zur Auflösung in folgenden Mitteln geeignet:

Nach der Entfernung des Laugenüberschusses durch Abpressen unterwirft man die Paste der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs, wie bei der Xanthat- oder Viscosereaktion. Die Lösung findet bei diesem Verfahren viel schneller und vollständiger statt, da die mechanisch zerteilte Paste unmittelbar in Reaktion tritt, während die nur einfach imprägnierte und nicht mechanisch vorbehandelte Cellulose außerordentlich viel längere Zeit bis zur Lösung beanspruchte. Die Lösung war dabei niemals eine ganz vollständige, man mußte daher filtrieren, außerdem reifen lassen und die Entfernung von eingeschlossenen Luftblasen bewerkstelligen usw., mit einem Worte, es waren viele Operationen nötig, welche nun durch die vervollkommen Methoden beseitigt werden konnten, und dementsprechend ließ sich der Fabrikationspreis herabsetzen. Bei dem neuen, verbesserten Verfahren geht die Lösung schnell und vollständig mit einem Minimum von Apparaten vor sich, während es zuvor sehr umständlich und sehr unsicher war, eine

homogene Lösung zu erzielen. Die Ausführungsarbeiten waren sehr mühsam zu beaufsichtigen, unsicherer und empirischer Art, und es ließ sich kaum mit Sicherheit der Zeitpunkt angeben, wo die viscose Flüssigkeit für den Spinnprozeß geeignet schien. Daraus ergaben sich bei letzterem Unregelmäßigkeiten.

Die erhaltenen Seiden wurden klassifiziert. Man unterschied die erste Auswahl, d. h. regelmäßige ausgefallene Seiden von einwandfreier Darstellung, zweite, dritte Auswahl und den Abfall aus mißlungenen Fäden.

Diese Abgänge waren sehr beträchtlich und beeinflußten die Höhe des Fabrikpreises. Die verbesserten Verfahren sind nicht mehr von solchen Zufälligkeiten abhängig. Die zur Verwendung gelangenden mechanischen Verfahren liefern schnell vollständige Lösungen, die Vorgänge bei der Reifung sind sehr einfach, man umgeht fast alles Unvorhergesehene. Das Verspinnen geht in regelmäßiger Weise vor sich, und man erhält dabei nur brauchbare Fäden, so daß im Gegensatz zu früher eine große Masse kostspieligen Materials gespart werden kann. Gegenwärtig ist es mit verhältnismäßig geringem Kapital möglich, eine Fabrik zur Herstellung von Sthenoseseide zu gründen und die Anlage mit Erfolg zu leiten.

Die klare Lösung bleibt zur Vorbereitung für den Spinnprozeß in einem luftleeren Apparate und wird alsdann mit den verbesserten Vorrichtungen von T o p h a n versponnen. Die erhaltenen Fäden werden im Fabrikationsgang nach dem Verfahren von Eschalié verstärkt.

Verschiedene Kunstseiden.

Außer den im vorstehenden genannten Seiden, welche in der Industrie Aufnahme gefunden haben, gibt es auf diesen Gegenstand bezügliche Arbeiten und Originalverfahren, welche zu einer laufenden Verwendung noch nicht gelangt sind, sie sollen einfach übersichtsweise angeführt werden.

1. Celluloseacetat oder Seiden aus Celluloseacetat.

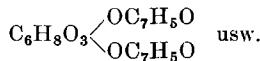
(Siehe den Artikel von R. Bernard, *Monsieur scientifique*, Mai 1905²²⁾). Die Seiden aus Celluloseacetat haben sich in der Industrie noch nicht zu behaupten gewußt. Unter denselben Gesichtspunkten lassen sich Seiden aus Celluloseestern der anderen Fettsäuren herstellen. Theoretisch betrachtet, dürften diese Seiden in feuchtem Zustande

²²⁾ Farbenfabriken Friedrich Bayer & Co., Franz. Pat. 350 442, 30./12. 1906, Herstellung von glänzenden Fäden aus Celluloseacetat. A. Corti (Dubendorf), Amerik. Pat. 826 229, 20./5. 1905, 17./2. 1906, Celluloseacetat. G. W. Miles, Franz. Pat. 358 079, 27./9. 1905. Belmont, Mass., Amerik. Pat. 838 350, 23./4. 1907, Darstellung von Celluloseestern aus Fettsäuren. M. S. Mork, W. H. Walker u. A. D. Little, Boston, Mass., Amerik. Pat. 729 149, 3./10. 1902, 13./6. 1905, Seide aus Celluloseacetat. Lederer, D. R. P. 163 316, Franz. Pat. 368 766, 10./8. 1906, Seide aus Celluloseacetat. Knoll & Co., Franz. Pat. 369 123, 10./8. 1906, Celluloseacetate. Chemical Products Co. in Boston, Amerik. Pat. 854 374, 21./5. 1907, Celluloseacetat für Faserstoffe.

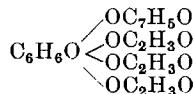
²¹⁾ F. L. Steward in Murrysville (Pa.), Amerik. Pat. 845 378, 26./2. 1907, Cellulose aus Maisstengel. A. Gageoos, Amerik. Pat. 848 361 26./3. 1907, Papierpasta.

ebenso widerstandsfähig sein wie die Acetatseiden. Die veresterte Cellulose besitzt im allgemeinen, wie schon gezeigt wurde, eine größere Widerstandsfähigkeit wie die Hydrocellulose. Es bedarf noch eines sehr eingehenden Studiums der Cellulosematerialien, bis man es zu idealen Kunstfasern bringen wird.

Cross und Bevan haben die Behauptung aufgestellt, daß die Cellulose Eigenschaften besitzt, welche wechselweise eine Änderung erleiden können. Abwechselnd verbindet sich die Cellulose mit Säuren oder mit Alkalien; ihre Eigenschaften nehmen in Abhängigkeit von der Umgebung oder der Masse positiven oder negativen Charakter an. Im einen oder im anderen Falle wird die Cellulose depolymerisiert, die Gruppierung $(C_6H_{10}O_5)_n$ spaltet sich, das Hydratationswasser tritt zwischen die Moleküle, und die Dissoziation erreicht ihren Höhepunkt. In diesem Zustande tritt sie am leichtesten in Reaktion. Sie geht mit Essigsäureanhydrid die Bildung von Celluloseacetat ein, mit Benzoylchlorid die entsprechenden Benzocester:



Sie kann aber auch gemischte Ester bilden:



Triacetylbenzoylcelluloseester.

Sie löst sich leicht in Alkalihydraten, sobald sie sich in gelatinösem Zustande befindet. In den Kunstseidefabriken lassen sich die sehr beträchtlichen aus hydrolysiertem Cellulose bestehenden Abfälle nutzbringend verwerten, indem man dieselben in Celluloseester, und zwar in Essigsäure oder Benzoesäureester umwandelt.

Obgleich die organischen Ester der Cellulose, speziell die Acetatcellulose in der Industrie, soweit die Herstellung von Kunstseide in Frage kommt, noch nicht Fuß fassen konnten, so sind in dieser Richtung doch große Fortschritte zu verzeichnen. Die Zeit läßt sich wohl voraussehen, wo diese Körper mit in den Vordergrund treten.

Das Celluloseacetat besitzt bekanntlich im Verhältnis zu den übrigen Kunstseiden größere Widerstandsfähigkeit. Namentlich aber in feuchtem Zustande besitzt die Acetatfaser einen Festigkeitsgrad, welcher den aller anderen Glanzfasern weit übertrifft. Unglücklicherweise bietet der gegenwärtige Herstellungspreis Konkurrenzschwierigkeiten. In bezug auf Isolationswirkung ist das Material und seine Verwendung jedoch sehr geschätzt, nur die Feinheit der Fasern läßt noch zu wünschen übrig. Isolierende Schichten und Überzüge befinden sich bereits im Handel, nicht aber die Fäden.

Die Celluloseacetate entstehen im allgemeinen bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder von Acetylchlorid auf Cellulose oder Hydrocellulose bei Gegenwart eines Kondensationsmittels²³⁾.

Die Methoden sind zahlreich, und je nach den physikalischen Bedingungen, unter welchen sich

die Reaktionen vollziehen, weichen die acetylierten Produkte in ihren Eigenschaften voneinander ab. Teilweise lösen sie sich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, teilweise in einer Mischung von Phenol und Aceton oder auch in reinem Aceton, in Chloroform, Epichlorhydrin, Benzoësäureäthylester usw., jedoch sind dies kostspielige Lösungsmittel, und dieser Punkt beeinflußt den Herstellungspreis der Fasern.

Die Buttersäureester verhalten sich in ganz gleicher Weise, finden aber keine praktische Anwendung.

Das Cellulosebenzoat erhält man leicht ($C_6H_9O - O - C_7H_5O$), wenn man Benzoylchlorid auf Natroncellulose in molekularen Mengen einwirken läßt.

Bei Verwendung von Baumwollcellulose erhält man ein Benzoat von fibröser Struktur. Diese verändert sich auch beim Lösen nicht, und dieser Umstand ist von Wichtigkeit, denn er bestätigt das schon früher in dieser Beziehung hinsichtlich der Verwendung von Cellulosetextilfasern Gesagte, daß diese der Anwendung von Cellulose aus Holzpaste zur Erzielung wirklich einwandfreier und dauerhafter Kunstfasern vorzuziehen sind.

Um das Maximum der Benzoylierung zu erreichen, empfiehlt sich nach Skraup die Verwendung von 1 Mol. Cellulose auf 7 Mol. Natronlauge ($NaOH$) und 5 Mol. Benzoylchlorid C_6H_5COCl .

In dem Maße, in welchem die Benzoylierung fortschreitet, beobachtet man ein Verschwinden der Struktur. Unter dem Mikroskop zeigt sich die Struktur noch bei dem Monobenzoat, aber schon das Dibenzoat besteht aus einer amorphen Masse.

Gegenwärtig sind diese Celluloseester, obwohl sie hervorragende Eigenschaften in bezug auf Widerstandsfähigkeit beim Gebrauch bekunden, wie schon hervorgehoben wurde, industriell noch nicht verwertet worden, soweit es sich wenigstens um die Gewinnung seidenartiger Fasern handelt. Der Herstellungspreis und die Dauerhaftigkeit der Fasern bilden die Hauptschwierigkeiten. Die Fortschritte der Technik haben es indessen ermöglicht, die Festigkeit der Kunstseiden in feuchtem Zustande zu erhöhen.

2. Chlorzinkcelluloseseiden. — Folzter — Franz. Patent 345 687 vom 15./7., 8./12. 1904. In Betracht kommt eine Auflösung von Cellulose in Chlorzink und in Kupfersulfat.

3. Sulfat- und Phosphatecelluloseseiden.

4. Natroncelluloseseiden. Es wurde früher hervorgehoben (S. 98, Mercrisage „La grande Industrie Tinctoriale“ von F. Beltzer), daß die stark chlorierten Baumwollen sich teilweise in den Mercerisierungsläugen lösen, die entstandene Oxycellulose löst sich in Natronlauge unter Bildung eines Alkalicellulosats. Die alkoholische Natur gewisser OH-Gruppen in der Cellulose dürfte man dadurch bestätigt sehen.

Es war möglich, die Cellulose, wenn dieselbe in fein zerteiltem, gut gebleichtem Zustande längere Zeit mit konz. Kali- oder Natronlauge zerrieben wurde, in Lösung zu führen. Dabei bildet sich vermutlich ein Alkalicellulosat analog den Alkoholaten, löslich in einem Überschuß von Alkali. Eine solche Cellulolösung läßt sich durch entsprechende Be-

²³⁾ Francis J. G. Beltzer, Studien über Celluloseester mit Fettsäuren, R. G. C. 16./12. 1906.

handlung in durchaus exakter Weise, wie bei den übrigen Verfahren, in Kunstfäden verwandeln. Man verspinnt die klare alkalische Flüssigkeit und bewirkt die Koagulation, indem man sie saure Flüssigkeiten passieren läßt.

5. Seide mit Gelatine als Ausgangsmaterial. Vanduraseide.

6. Seide mit Casein als Grundsubstanz. — F. Tortenhaupt. — Französisches Patent 356 404 vom 25./7., 29./11. 1905.

7. Verfahren zur Gewinnung von Textilfasern mit Hilfe von Proteinsubstanzen aus Milch. — H. Timpe. — Franz. Patent 356 508 vom 28./7., 1./12. 1905.

Nach ähnlichen Verfahren ist es bekanntlich gelungen, künstliches Roßhaar, plastische Materialien usw. zu fabrizieren. Dabei blieben die Fortschritte indessen nicht stehen.

Dem Verf. lagen zur Begutachtung Muster von Kunstfasern vor, Abfallprodukte, welche, wiederum in faserige Form gebracht, zum Verspinnen fertig waren.

Das Äußere dieser Textilfasern ist mit dem der Wolle besserer Qualitäten vergleichbar. Die neue Textilfaser aus Cellulose wird durch Füllung von geeigneten Cellulolösungen mit Hilfe von Salzwasser oder selbst von Meereswasser gewonnen. Diese Umstände bestätigen das vorher über die Wiedergewinnung von faserförmigen Cellulosen, aus den Lösungen solcher Cellulosen bereits zum Ausdruck gebrachte, nämlich, daß sich die faserartige Struktur selbst in den Lösungen erhalten zeigt. Andererseits findet aber auch das Bestätigung, was in bezug auf den Reifeprozeß der Xanthogenlösungen hinsichtlich der verschiedenen Phasen gesagt wurde, daß die zweite Phase ein noch in alkalischem oder reinem Wasser lösliches Gemisch erzeugt, unlöslich aber in Salzwasser, welches die Cellulose ausfällt, wobei man sie entsprechend ihrer physikalischen Struktur, mit der sie zur Lösung kam, zurückhält.

Der Gestehungspreis dieser Faser dürfte 0,5 Frs. nicht übersteigen pro Kilogramm, und ihre Verspinnung sich etwa wie diejenige von Baumwolle oder Wolle gestalten.

Wenn sich in nicht zu ferner Zukunft die Fabrikation dieser Kunstfaser verwirklichen läßt, dürfte sie sich preiswerter stellen als die gewöhnlichen Baumwollsorten. Dabei besitzt die Faser ein schönes wollartiges und glänzendes Ansehen.

Abgesehen von diesen Textilfasern bleibt auf ein neues Verfahren zur Erzeugung plastischer Materialien hinzuweisen, welches es ermöglicht, einen neuen künstlichen Kautschuk herzustellen. Dies bekräftigt wiederum die früher vorgebrachten Angaben über die Wiedergewinnung der gelösten Cellulosen. Es ist in diesem Falle klar, daß man als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Lösung nicht Cellulosen von faseriger Struktur zu wählen hat, daß ferner der Lösung und den Phasen des Reifeprozesses besondere Beachtung zu schenken ist, um bei der Füllung amorphe und kompakte Cellulosemasse zu erhalten. Andererseits ergibt es sich als Notwendigkeit, die Elastizität der amorphen, ausgefällten Masse möglichst zu bewah-

ren, sie dementsprechend einer Austrocknung und gewissen Spezialbehandlungen zu unterwerfen.

Vergleich verschiedener Kunstseiden.

Der Vergleich kann sich auf zwei verschiedene Punkte ausdehnen:

1. Auf die erforderlichen Eigenschaften für den Gebrauch;

2. Auf den Herstellungspreis.

Nimmt man die natürliche Seide, welcher sich die Kunstseiden anpassen sollen, als Typ, so beobachtet man gleich, daß der Glanz der letzteren bedeutender, die Festigkeit aber geringer ist.

Wählt man die mercerisierte Baumwolle zum Vergleich, so ergibt sich die Widerstandsfähigkeit der Kunstseiden in feuchtem Zustande als bedeutend geringer.

Unter dem Einfluß von Hitze wird die Kunstseide zerstört. Unterwirft man daher ein aus verschiedenen Fasern hergestelltes Gewebe einer Temperatur von 200°, so werden Baumwolle, Wolle und Naturseide nicht verändert. Mit einem so behandelten Muster läßt sich daher der Gehalt eines Gewebes an Kunstseide feststellen. Nachdem diese als Staub entfernt ist, ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz das Verhältnis.

Die vegetabilischen Textilfasern halten bekanntlich auch die stärksten Behandlungen mit Alkalien aus, Waschungen, Einseifungen, Auslaugen unter Druck, Chlorieren, Färben und starke Apprets. Andererseits ertragen die animalischen Textilfasern auch die stärksten Einwirkungen von Säuren (Carbonisation). Die ideale Kunstfaser müßte sich nun soweit als möglich der einen oder anderen Naturfaser nähern.

Die Ester der Cellulose, wie das Celluloseacetat, liefern bereits Fasern, welche in bezug auf Festigkeit den natürlichen Faserprodukten nahe kommen, auch die Widerstandsfähigkeit in Wasser ist hervorragend.

Die Sthenoseseide dürfte berufen sein, sich in ihren Eigenschaften, vom praktischen Gesichtspunkte aus betrachtet, den Anforderungen einer idealen Kunstfaser anzupassen.

Vergleichen wir nun die Fabrikationspreise, so wissen wir bereits, daß die verschiedenen Kolloidumseiden ein viel teureres Ausgangsmaterial nötig haben als die Kupferoxydammoniak- und die Viscoseseiden. Die Salpetersäure, der Alkohol, der Äther sind als Rohmaterialien viel teurer als Ammoniak, Kupfercarbonat, Natronlauge, Schwefelkohlenstoff usw. Es ist wohl richtig, daß man einen großen Teil dieser Produkte wieder zurück gewinnt, jedoch vollzieht sich diese Regeneration nicht ohne Unkosten²⁴⁾. Vielleicht läßt sich der schließliche Gestehungspreis durch eine vereinfachte Fabrikationsmethode, welche nicht so viele unver-

²⁴⁾ Société anonyme de Chardonnet in Besançon, Franz. Pat. 354 398, 17./5., 4./10. 1905. J. D ouge, Franz. Pat. 356 885, 21./4. 1905. J. M. E. D erving, Franz. Pat. 350 298, 8./11. 1904, 21./12. 1905. Zusatz 5717 vom 4./5. 1905. Société de Chardonnet Italiennes Padua, Franz. Pat. 367 803, 6./7., 10./11. 1906. H. V ittentet, Villefranche a. Saone, Amerik. Pat. 842 125, 22./1. 1906.

wendbare Abfälle gibt und weniger geschulte Handarbeit bedingt usw., herabsetzen.

Die Nitrocelluloseseide ist ihrem Ursprunge nach die älteste, sie besitzt großen Handseinfluß und beträchtlichen Vorsprung vor den beiden anderen. Sie ist gegenwärtig imstande, durch ihr kommerzielles Stadium und die Anhäufung von Kapitalien den Konkurrenzkampf zu bestehen.

Die Seiden Glanzstoff und Viscose stehen hinsichtlich der Unkosten für Rohmaterialien ungefähr auf demselben Standpunkte, auch sind die Preise für Ammoniak und Kupfercarbonat einerseits und Natronlauge und Schwefelkohlenstoff andererseits die gleichen. Diese sind die Hauptmaterialien, welche Verwendung finden. Bei dem Fabrikationsverfahren gewinnt man einen Teil des Kupfersulfats und des Ammoniaks der Kupferammoniseiden zurück²⁵⁾, jedoch werden die Natronlauge und der Schwefelkohlenstoff der Viscoseseiden vollständig ausgenutzt.

Faßt man die Erfolge und die aufzuwendende Handarbeit ins Auge, so dürfte die Kupferoxyd-ammoniakseide im Vorteil sein.

Die Seide von Givet erfreut sich industriell einer laufenden Aufnahme, die Fäden besitzen gleichmäßige Beschaffenheit.

Die Viscoseseide hat bis in die letzte Zeit mit nur langsam zu besiegenden Schwierigkeiten hinsichtlich einer regelmäßigen Weiterentwicklung zu kämpfen gehabt. Bedürfe es einer Vereinfachung der Arbeitsmethode oder Beseitigung großer technischer Schwierigkeiten, um sie so weit zu bringen?

Die Seide ist ihrem Ursprung nach die jüngste, es ist verständlich, daß sie erst Schule machen und ihren Tribut für die Aufnahme in der praktischen Industrie noch entrichten muß. Aber jetzt sind diese Schwierigkeiten, welche mit allen neuen Unternehmungen verbunden sind, als beseitigt zu betrachten, und die Entwicklung ist gesichert.

Man schätzt jetzt den Fabrikpreis der Chardonnetseide auf 15 Frs. pro Kilogramm, den der Kupferoxydammoneide auf ungefähr 12 Frs., während die Viscoseseide 7 Frs. 50 kostete. Die Sthenoseseide kommt ungefähr auf 8 Frs.

Der allgemeine Verkaufspreis beträgt im Durchschnitt 20—25 Frs. pro Kilo. Daraus ist der große Gewinn, welchen diese Industrie unter Annahme eines normalen Geschäftsganges abwerfen kann, ersichtlich. In vielleicht nicht zu ferner Zukunft dürfte es im Interesse der Kunstseidefabriken liegen, sich zu einem Syndikate zu vereinigen, um die Verkaufspreise behaupten zu können²⁶⁾.

(Moniteur scientifique 52, Januar 1908, 1—22.)
Massot.

²⁵⁾ R. Linkmeyer, Franz. Pat. 353 187, 10./4. 1905. 356 402, 25./7., 29./11. 1905, Wiedergewinnung von Kupferoxyd. R. Linkmeyer, Amerik. Pat. 852 126, 30./4. 1906; 852 568, 29./1. 1907, Wiedergewinnung von Ammoniak.

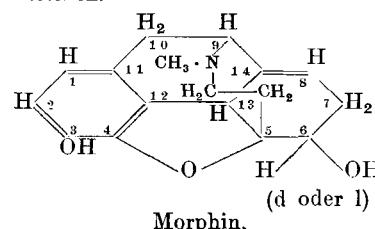
²⁶⁾ Patente aus neuerer Zeit: A. Voight, Hamm a. Sieg. Amerik. Patent 855 869, 4./6. 1907. Nitrierung der Cellulose. Fremery-Bronnert und Urban. Amerik. Pat. 856 857, 11./1. 1907. Fäden aus Kupferoxydammoneikcellulose. W. H. Perkin jun. in Manchester, Amer. Pat. 856 906.

Die pharmakologischen Wirkungen der Methylmorphimethine*).

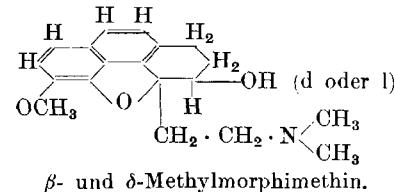
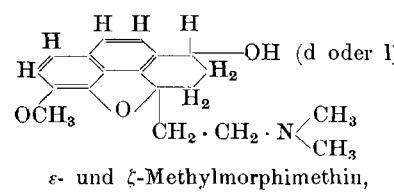
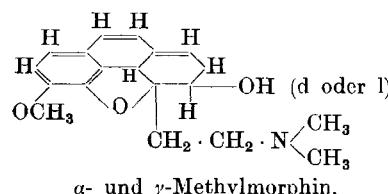
Von H. KIONKA.

(Eingeg. d. 6./7. 1908.)

Die Methylmorphimethine spielen bekanntlich eine große Rolle bei der Konstitutionsaufklärung des Morphins, wie sie von Knorr und seinen Schülern durchgeführt ist. Es sind tertiäre Basen, die aus den Kodeinjodmethylanthen durch Kochen mit Natronlauge unter Loslösung des N der Brückenkette entstehen.



Wir kennen jetzt sechs Isomere dieser Basen, die von Knorr und seinen Schülern, namentlich von Hörllein, dargestellt sind. Die Isomerie derselben ist teils Struktur-, teils Stereoisomerie und findet in den folgenden Formeln ihren Ausdruck:



Über die Wirkungen dieser Methylbasen liegen schon einige Mitteilungen vor.

11./6. 1907. Unentzündlichmachen von Fäden aus Collodium. R. Linkmeyer in Brüssel, Amerik. Pat. 857 640, 25./6. 1907. Kupferoxydammoneide. E. Crumière, Franz. Pat. 375 827, 16./3., 24./7. 1907. Verfahren zum Waschen und völligen Entkupfern von Kupferoxydammoneikseide. G. Boucquey, Franz. Pat. 375 827, 23./3., 30./7. 1907. Verfahren zum Auflösen von Cellulose, durch ein Kupfersalz.

* Vortrag, gehalten zu Jena in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie am 12./6. 1908.