

### Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1908.

Von W. MASSOT.

(Eingeg. d. 2. 1. 1909.)

Mit einem reichlichen Maße von Neuerungen, Verbesserungen und Forschungen reiht sich die Zeitspanne des vergangenen Jahres den letztverflossenen Vorläufern ebenbürtig zur Seite. War es in früheren Jahren eine wahre Hochflut von neuen Verfahren, welche, die Gewinnung von künstlichen Seiden betreffend, auf breiterem Boden im Vordergrund des Bildes standen, das uns die Geschichte eines Jahres auf diesem Spezialgebiete der Technologie darbietet, so läßt sich gegenwärtig nicht verkennen, daß gerade in dieser Richtung eine etwas ruhigere und gemäßigtere Strömung des Arbeitsflusses die Oberhand zu gewinnen scheint. Mehr und mehr sind es dagegen wissenschaftliche Forschungen, welche, die praktischen Methoden zur Verwertung des Pflanzenzellstoffs ergänzend und erklärend, wohl nicht zum geringen Teil durch das vielgestaltige Arbeitsgebiet der Kunstseidenindustrie und das Mercerisieren der Baumwolle angeregt, an die Oberfläche gelangen und darauf abzielen, die Cellulose des Geheimnisses ihrer Konstitution und ihres chemischen Verhaltens zu entkleiden. Der Komplex dieser Arbeiten möge im folgenden, soweit dadurch dem praktischen Nutzen von Faser- und Spinnstoffen neue und aussichtsreiche Perspektiven erschlossen wurden, vorübergehend berührt werden. Während neue, früher unbekannte oder nicht benutzte Rohmaterialien zur Gewinnung von Textilfasern in der letzten Zeit nicht oder in bemerkenswerter Weise nicht bekannt wurden, erblickt man allenthalben das rühmlichste Bestreben, die vorhandenen, zum unentbehrlichen Bestand der Kultur gehörigen Faserstoffe mit allen der Wissenschaft zu Gebote stehenden technischen Hilfsmitteln in erhöhtem Maße zu veredeln, den Kreis ihrer Verwendungsfähigkeit zu erweitern, unsere Kenntnis ihrer feineren Struktur und ihres Aufbaues zu vertiefen und die Unterscheidung zu erleichtern. Daneben begegnet man dem Bestreben, die Gewinnungsweisen der Faserstoffe zu vereinfachen und zu verbilligen, den Anbau von textilindustriell wichtigen Pflanzen zu begünstigen, die Konjunkturen zu verbessern und für technische, theoretisch unvollkommen klaggestellte Prozesse des weitverzweigten Gebietes befriedigende Erklärungen und genügenden Einblick zu ermöglichen.

Sichten wir im nachstehenden die Tatsachen an der Hand des vorliegenden Materials.

#### Kunstseiden und Celluloseprodukte im allgemeinen.

Faßt man unter dem Begriff der künstlichen Seiden die marktfähige Ware zusammen, so kann es sich nur um die drei längst bekannten Produkte,

Nitro-, Kupferoxydammonium- und Viscoseseide handeln, während die Glanzfaser aus Acetylcellulose auch gegenwärtig die Grenze des Versuchsgebiets noch immer nicht so weit überschritten zu haben scheint, um als ebenbürtige Ware ihren Vorläufern zur Seite treten zu können. Bemerkenswert ist es, daß in Harburg a. E. die Firma Deutsche Kunstseidenfabrik, G. m. b. H., gegründet wurde, und den Gegenstand des Unternehmens der Erwerb und die Verwertung der von dem Ingenieur Dr. Fr. Todtenhaupt gemachten Erfindung der Herstellung von künstlicher Seide und Kunststroßhaar aus Casein und ähnlichen Stoffen, bilden soll. Das Stammkapital wird mit 127 000 M angegeben<sup>1)</sup>.

Von besonderem Interesse sind ferner die Versuche, welche sich darauf richten, den Kunstseiden eine vermehrte Festigkeit auch in feuchtem Zustande zu verleihen und damit ihre Verwendungsfähigkeit zu verallgemeinern. Als Frucht derselben darf das von Eschaliere angewandte Verstärkungsverfahren angesehen werden<sup>2)</sup>, welches darin besteht, die Fäden aus Kunstseide einer Behandlung mit Formaldehyd, bei Gegenwart geeigneter Kondensationsmittel, zu unterwerfen. Obwohl die Erfindung, den Angaben der Literatur nach, in ganz erheblicher Weise Vorteile zu versprechen scheint, auf alle Kunstseiden anwendbar sein und angeblich von der Société La Sthénose erworben sein soll, deren Wohnsitz nicht bekannt gegeben ist, scheint von einer praktischen Verwertung in größerem Stile nichts in die Öffentlichkeit gedrungen zu sein.

Von den neuhinzugekommenen Verfahren, welche sich auf die Nitrocellulosen, bzw. die Nitroside beziehen, mögen die folgenden hervorgehoben sein:

Zum Nitrieren der Cellulose bedient man sich nach B. Herstein, U. S. A. Pat. 879 871<sup>3)</sup> eines Gemisches von 63 Gewichtsteilen Schwefelsäure, 10 Teilen Salpetersäure und 27 Teilen Wasser oder anderer indifferenten Flüssigkeiten. Die Temperatur darf bei der Behandlung der Cellulose nicht über 20° steigen, um Lösung zu verhindern. Nach einigen Minuten gießt man die Säure ab und wäscht mit kaltem Wasser bis zur völligen Entfernung der

<sup>1)</sup> Lpz. Färberztg. 57, 24.

<sup>2)</sup> *Moniteur Scient.* 52, 1—22 (1908). Diese Z. 21, 1731 (1908). D. R. P. 197 965. X. Eschaliere, Villeurbanne (Frankreich). Erhöhung der Festigkeit von Kunstseidefäden, die aus Cellulose gewonnen wurden. Nach den Auslassungen der Patentschrift werden die Fäden in einem Bade aus 5—25 Teilen käuflicher 40%iger Formaldehydlösung, 5—15 Teilen 80%iger Milchsäure und 60—90 Teilen Wasser behandelt. Die Ware verbleibt sodann 4—5 Stunden bei 40—50° in einem luftleeren, von Feuchtigkeit befreiten Behälter, worauf gewaschen und getrocknet wird.

<sup>3)</sup> Diese Z. 21, 2233 (1908).

Säure, dann wird gepreßt. Der Stickstoffgehalt des Produkts ist geringer als bei der Mononitrocellulose und übersteigt nicht 4,5%. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose unlöslich, gelatiniert jedoch in inniger Berührung mit Ätzalkalien sehr schnell und bildet eine plastische Masse, die geformt und nach dem Trocknen beliebig bearbeitet werden kann. Mit Wasser verdünnt kann die Masse auch durch enge Öffnungen gepreßt und durch Säuren koaguliert oder gehärtet werden.

Um beim Auspressen der Spinnflüssigkeiten für Kunstseide mit möglichst geringem Druck auszukommen, ist es nötig, möglichst dünnflüssige, dabei aber doch möglichst an Nitrocellulose reiche Flüssigkeiten herzustellen. Nach dem D. R. P. 199 885 von E. Berl<sup>4)</sup> lassen sich hochkonzentrierte und doch dünnflüssige Lösungen erhalten, wenn man die Cellulose vor der Nitrierung und nach der Entfernung des Wassers längere Zeit bei Gegenwart von inerten, sauerstofffreien Gasen, wie beispielsweise Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserstoff oder abgekühlten Feuergasen, auch mit Wasserdampf auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei eine Depolymerisation der Cellulose eintreten könnte. Die später zu erzielende Viscosität läßt sich durch Abänderung der Temperatur und Dauer des Erhitzens innerhalb gewisser Grenzen variieren, ohne daß sich das Ausgangsmaterial oder die Ausbeute beim Nitrieren in nachhaltiger Weise ungünstig verändert.

Nach den Angaben des D. R. P. 200 265 und anschließend des französischen Patentes 382 718<sup>5)</sup> läßt die Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière & ses fils, Lyon, Monplaisir, den aus den Düsen beim Verspinnen austretenden Nitrocellulosefäden, ehe er die seine Erstarrung bewirkende Flüssigkeit erreicht, in senkrechter Richtung ein Rohr von beträchtlicher Länge durchwandern, in welchem starker Alkohol verdampft wird, der das vorzeitige Trockenwerden des Fadens verhindern soll. Die Innenwandung des Rohres wird zu diesem Zwecke am besten mit einem Gewebe ausgekleidet, dem beständig Alkohol zugeführt werden kann. Das Verfahren soll also das Zusammenschrumpfen des Fadens, infolge der großen Flüchtigkeit des Lösungsmittels, ehe er das Koagulationsmedium erreicht, verhüten. Aus dem mit Alkoholdämpfen erfüllten Rohre gelangen die Fäden alsdann in die koagulierende Flüssigkeit. Diese befindet sich in einem Rezipienten, welcher aus einem zylindrischen, oben offenen Gefäße besteht und ein in der Flüssigkeit befindliches, weitmaschiges Sieb enthält, in welches der Faden exzentrisch hineinfällt. Während des Prozesses dreht sich der Rezipient um seine Achse, damit die Windungen des eintretenden Fadens sich nicht direkt aufeinanderlegen können, und er als Ganzes in Gestalt eines Kegelstumpfes aus dem Sieb herausgenommen werden kann. Der Faden läßt sich gut abhaspeln. Das Bleichen und Denitrieren kann in dem Siebe selbst vorgenommen werden<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> Herstellung von zur Fabrikation künstlicher Seide, Schieß- und Sprengmaterialien besonders geeigneter Nitrocellulose; diese Z. 21, 2233 (1908).

<sup>5)</sup> Diese Z. 21, 2234 (1908).

<sup>6)</sup> Vgl. auch Franz. Pat. 361 960/1905.

Dem Verfahren, dessen Prinzip sich auch in dem U. S. A. Pat. 888 260 von V. Planchon, Apparat zur Herstellung von Kollodiumfäden, wiederfindet, dürfte wohl der Gedanke zugrunde liegen, die Fäden beim Passieren der vertikalen, mit Alkohol erfüllten Röhre durch ihre eigene Schwere, ehe sie zur Koagulation kommen, noch weiter ausziehen und dadurch zu feineren Gebilden zu gelangen, wie dies ja auch im Prinzip ähnlich bei der Kupferoxydammonseide nach dem Thiele'schen Spinnverfahren ermöglicht wird<sup>7)</sup>.

Die Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seiden verwendeten flüchtigen Lösungsmittels strebt das D. R. P. 196 699 von O. Bucchuet an. Als Apparat kann jede Vorrichtung dienen, mit Hilfe deren die Dämpfe des flüchtigen Lösungsmittels mit Luft oder anderen indifferenten Gasen gemengt dem Absorptionsmittel zugeführt werden können. Als solches wird ein flüssiges Fett oder eine Fettsäure in Vorschlag gebracht. Für möglichst innige Mischung der letzteren mit dem Gasdampfgemisch ist Sorge zu tragen, worauf das flüchtige Lösungsmittel durch Destillation wieder getrennt und zurückgewonnen werden kann<sup>8)</sup>.

Die Wiedergewinnung des Gemisches von Alkohol und Äther, welches in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten Gespinsten enthalten ist, sucht die Société pour la Fabrication en Italie de la soie artificielle par la Procédé de Chardonnnet mit dem D. R. P. 203 649<sup>9)</sup> zu erreichen. Man wäscht die Gespinste usw. beim Ausspülen mit reinem Wasser oder mit Wasser, in welchem ein Kalium-, Magnesium- oder ein anderes Metallsalz gelöst ist. Die Waschflüssigkeit wird mit Hilfe einer mit kleinen Ansatzrohren versehenen Leitung zugeführt. Die Rohre münden oberhalb der Spulen oder Walzen, auf welchen die Fäden aufgewickelt werden. Die ablaufende Flüssigkeit sammelt man in einem unterhalb der Aufwickelvorrichtung aufgestellten Behälter und bringt sie zur Destillation. Als Waschflüssigkeit können Metallsalzlösungen dienen, welche die Fäden gleichzeitig mit Stoffen imprägnieren, die ihre Entzündung beim Drehen und Zwirnen verhindern.

Um die beim Nitrieren entstehende Belästigung der Arbeiter durch Auftreten nitroser Dämpfe zu umgehen, bedient man sich nach G. Ch. Briailles, Paris, U. S. A. Pat. 874 564, folgender Einrichtung: Der Apparat besteht aus einem Glasgefäße, welches durch einen in halber Höhe befindlichen, nach innen einspringenden, kreisförmigen Wulst und eine daraufliegende Siebplatte aus Porzellan in zwei Kammern geteilt wird.

Unterhalb der Siebplatte befindet sich ein Platindraht, der in die Glaswände eingelassen ist, und ein solcher ebenso am Boden, um dem elektrischen Strom den Eintritt zu ermöglichen. In der

<sup>7)</sup> Siehe diese Z. 19, 738 (1906); siehe auch Franz. Pat. 369 170 der Société Anonyme pour l'Etude Ind. de la soie Serret, Herstellung von Kunstseide; diese Z. 21, 1193 (1908). Ferner: Vorrichtung zur Regelung der Fadenspannung bei der Herstellung von Kunstseide, D. R. P. 200 824; diese Z. 21, 2234 (1908).

<sup>8)</sup> Diese Z. 21, 1194 (1908).

<sup>9)</sup> Diese Z. 21, 2334 (1908).

oberen Kammer wird die zu nitrierende Cellulose, von einer Porzellanscheibe bedeckt, untergebracht. Der Apparat ist verschließbar. Sobald die Baumwolle von der zugeleiteten Nitriersäure durchdrungen ist, wird der Strom eingeschaltet, welchem die Aufgabe zufallen soll, das beim Nitrieren entstehende Wasser zu zersetzen und gleichzeitig eine mäßige Temperatursteigerung zu bewerkstelligen. Nach dem Ablassen der Säure und Abquetschen der Nitrocellulose mittels eines im Apparat angebrachten Stempels wird gleichfalls im Apparat gewaschen.

Seideneffekte auf Stückwaren erzielt man nach dem französischen Patente 379 589 von K r ä m e r und v o n E l s b e r g durch eine imprägnierende Behandlung von Pflanzenfasern, mit oder ohne vorausgegangene Mercerisation, mit Hilfe einer Mischung, welche aus 100 Teilen Kollodium, gelöst in 450 Teilen Aceton und 360 Teilen Alkohol unter Zusatz von 50—60 Teilen Dichlorhydrin, und 25—35 Teilen eines Sulfonsäurederivats, wie Paratoluolsulfochlorid, besteht. Eine ähnliche Composition verwenden die Patentnehmer zur Herstellung eines für Feuchtigkeit undurchlässigen, hochglänzenden, durchsichtig und geschmeidig bleibenden Überzuges auf Papier (D. R. P. 193 146). Die relative Sprödigkeit der Chlorhydrincelluloselösungen soll sich durch die Beimischung des aromatischen Sulfonsäurederivats kompensieren lassen.

Eine detaillierte Beschreibung der Reinigung der zum Nitrieren bestimmten Cellulose findet sich in einer Abhandlung der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen vom 1./12. 1906<sup>10)</sup>.

Die Einwirkung von wasserfreier Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose wurde von B. R a s s o w und W. v. B o n g é untersucht. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit, welche den Lesern dieser Zeitschrift bekannt ist<sup>11)</sup>, geht hervor, daß unter dem Einfluß überschüssiger, wasserfreier Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose erst dann die Bildung von in Wasser unlöslichen Salpetersäureestern eintritt, wenn auf 7 Teile Schwefelsäure mindestens 1 Teil Salpetersäure zur Anwendung kommt. Dabei erhält man eine kurzfasrige Nitrocellulose von hohem Gehalt an unveränderter Cellulose. Die höchst nitrierten Cellulosen, welche bei der Verwendung von technischen, wasserhaltigen Nitriersäuren entstehen, lassen sich bei Ausschluß von Wasser nicht darstellen. Auch ist die Löslichkeit der unter Wasserausschluß gewonnenen Salpetersäureester in Ätheralkohol im allgemeinen gering.

Nach den Auslassungen von S a p o s c h n i k o w<sup>12)</sup> liegt die Hauptbedingung für eine starke Nitrierwirkung darin, daß die Salpetersäure als Monohydrat vorhanden ist, während ihre Menge im

Verhältnis zur Schwefelsäure als von untergeordneter Bedeutung gelten kann; nur wird eine längere Zeit erforderlich sein, wenn die Salpetersäuremenge gering ist. Zieht man in Betracht, daß die Schwefelsäure nur  $\frac{1}{6}$  soviel kostet wie die Salpetersäure, so dürfte es beim Nitrieren von Baumwolle geboten erscheinen, viel Schwefelsäure und wenig Salpetersäure zu verwenden.

Bei der Einwirkung von Säuremischungen, die Essigsäureanhydrid und Salpetersäure enthielten, ohne und mit Zusatz von konz. Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel, wurden reine Nitrocellulosen und Acetonitrocellulosen dargestellt<sup>13)</sup>. Reines Acetylnitrat reagiert mit Cellulose unter Bildung von Nitrocellulose mit einem hohen Prozentsatz von Stickstoff. Acetylnitrocellulosen wurden erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Nitrocellulosen. Diese Körper gaben wohl charakterisierte Verbindungen mit Phenylhydrazin. Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf die Nitroderivate von Cellulose und Stärke usw. konnten Produkte der teilweisen Denitrierung isoliert werden. Aus Schießbaumwolle wurde Tetranitrocellulose erhalten, von welcher sich die Acetyl- und Phenylhydrazinderivate darstellen ließen.

Wenn man ein Gemisch von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid auf Cellulose einwirken läßt, so kommt man auch in Gegenwart von Eisessig nur zu Nitrocellulosen<sup>14)</sup>. Das Anhydrid übt demnach nur dieselben Funktionen aus wie die Schwefelsäure in der Salpeterschwefelsäure. Ein Gemisch von geringem Gehalt an Essigsäureanhydrid wirkt gar nicht auf Cellulose veresternd ein, vermutlich wegen eintretender Bildung von Nitroessigsäure.

Entgegen der Auffassung von J u s t i n M ü l l e r<sup>15)</sup>, der die Nitrocellulosen als durch Adsorptionsvorgänge von Salpetersäure durch die kolloidale gelartige Cellulose entstanden, aufgefaßt sehen will, schließt A. M ü l l e r aus seinen Untersuchungen, daß dies nicht als zutreffend zu betrachten sei<sup>16)</sup>.

Nicht allzugroß ist die Zahl der Neuerungen, welche sich in der Literatur über das Verfahren zur Herstellung der K u p f e r o x y d a m m o n i u m s e i d e n finden. Die österreichische Patentanmeldung A. 781/1905, Kl. 29, der Ersten österreichischen Glanzstoffabrik, A.-G., Wien, erstrebt die Gewinnung von Kunstfäden, durchsichtigen Geweben, Films usw. durch Auspressen der in Kupferoxydammonium gelösten Cellulose in Schwefelsäure und Aufwickeln der so erhaltenen Gebilde auf einer in konz. Natronlauge rotierenden Walze, Waschen und Trocknen unter Spannung.

Nach der österreichischen Patentanmeldung A.

<sup>10)</sup> Über nitrierte Cellulosen. Über ein Verfahren zum Entsäuern von nitrierten Geweben siehe D. R. P. 191 656 von E. C a l l e n b e r g.

<sup>11)</sup> Diese Z. **21**, 732 (1908).

<sup>12)</sup> C. K u l l g r e e n, Neuere Ansichten über die Einwirkung der Schwefelsäure beim Nitrieren, besonders der Cellulose. Chemische Gesellschaft zu Stockholm, Sitzung vom 22. /11. 1907. Siehe auch C. P i e s t, Über Nitration der Baumwolle; diese Z. **21**, 2498 (1908).

<sup>13)</sup> W a t s o n S m i t h j r., Über einige einfache und gemischte Ester der Cellulose. Die alkalische Zersetzung von Nitroderivaten der Cellulose und anderer Kohlenhydrate. Society of Chemical Industry, London Section, Sitzung vom 4./5. 1908.

<sup>14)</sup> E. B e r l u. S m i t h j r., Berl. Berichte **41**. 1837 (1908); diese Z. **21**, 1185, 2427 (1908). Über ein Verfahren zur Darstellung acetylierter Nitrocellulosen siehe diese Z. **21**, 2047 (1908).

<sup>15)</sup> Diese Z. **21**, 343 (1908).

<sup>16)</sup> A. M ü l l e r, Z. f. Kolloide **2**, 173—175.

756/1905, Kl. 29, derselben Firma zur Herstellung von künstlichem Roßhaar werden die durch Einpressung von Kupfercelluloselösungen in Basen erhaltenen Gebilde längere Zeit in ammoniakalischer Natronlauge belassen.

Als Fällungsmittel für die Cellulose-Kupferoxydammoniumlösung dient nach dem Franz. Pat. 383 413 von C. Cuntz (Darstellung von Cellulosekörpern durch direkte Fällung der Cellulose aus ihren Lösungen mit Hilfe präparierter Salzlösungen) ein Bad, welches 30 kg Kochsalz, 3 kg Ätznatron in 100 l Wasser enthält, oder eine Flüssigkeit, die aus 160 l Wasser, 1 kg calcinierter Soda und 3 kg Kalk besteht und nach dem Aufkochen noch mit 30 kg Chlorcalcium versetzt, dann dekantiert, bzw. filtriert wurde.

Um die Festigkeit der Kunstfäden zu erhöhen, läßt man nach dem D. R. P. 201 915 von E. Crumière in Paris nach der Formung, ehe man in das koagulierende Bad bringt, vollkommen austrocknen. Dann erst folgt das Säurebad zur Entfernung des Kupfers. Zur Bildung von Häuten breitet man auf der Oberfläche eines festen Körpers aus und säuert alsdann<sup>17)</sup>.

Die Gewinnung einer ammoniakalischen Kupferhydroxydlösung liegt dem U. S. A. Pat. 884 298<sup>18)</sup> von G. L. Schäfer, New-York, und A. Schäfer, Basel, zugrunde. Kupferspäne werden wie gewöhnlich der Einwirkung von Ammoniakwasser und einem Luft- oder Sauerstoffstrome ausgesetzt. Neue Wirkungen sollen indessen durch alternierenden Wechsel in der Temperatur zwischen  $-4$  bis  $+8^{\circ}$  erzielt werden. Kupferspäne und Ammoniakwasser befinden sich in einem Turme, der mit einem Kühlmantel versehen ist. Die mit Ammoniakdämpfen durchsetzte Luft entweicht aus dem Turme und gelangt in eine Anzahl Holzbottiche mit Kupfersulfatlösung, welche durch Kühlschlangen auf einer Temperatur von  $0$  bis  $6^{\circ}$  gehalten wird. Das Einleiten von Ammoniak dauert so lange, bis die Flüssigkeit etwa 4% absorbiert hat. Die abgezogene Flüssigkeit mischt man mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd, welche aus dem Turme abgelaufen ist. Nach Zusatz einer entsprechenden Menge Natronlauge soll die Lösung etwa 45—50 g Kupfer im Liter enthalten, bei einem Gehalt von 8—12% Ammoniak. Auf ein Teil Cellulose kommen 8—8,5 Teile der Mischung<sup>19)</sup>.

Eine zusammenfassende Abhandlung über den gegenwärtigen Stand der Industrie der Kupferammoniumseiden findet sich in der Zeitschrift *Répertoire Général de Chimie pure et appliquée*<sup>20)</sup>.

<sup>17)</sup> Diese Z. **21**, 2334 (1908). Siehe ferner: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, E. Thiele u. R. Linkmeyer, Engl. Pat. 16 088; diese Z. **21**, 1193 (1908). Amer. Pat. 836 620, J. Vermeesch, diese Z. **21**, 1193. (1908) Verfahren zur Herstellung von zähem, elastischem und durchscheinendem Kunsthaar, E. Crumière, Franz. Pat. 377 118, diese Z. **21**, 1194 (1908).

<sup>18)</sup> Diese Z. **21**, 2427 (1908).

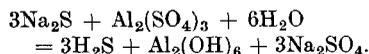
<sup>19)</sup> Siehe auch: Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen Metallammoniumcelluloselösungen D. R. P. 189 359, E. W. Friedrich in Bleton (Belgien), diese Z. **21**, 1194 (1908).

<sup>20)</sup> A. Châplet, Jetziger Stand der Industrie der aus ammoniakalischer Kupferlösung her-

Auf die Herstellung von Viscoseseide beziehen sich folgende Angaben:

Wird zu einer Lösung von Viscose in 5%iger Natronlauge eine Säure oder ein saures Salz hinzugesetzt, um das Alkali zum Teil abzusättigen, so bleibt die Lösung mehrere Tage klar, obgleich sie weniger Alkali enthält als zur ursprünglichen Lösung der Viscose erforderlich war. Läßt man die Flüssigkeit in diesem Zustande in das koagulierende Bad einfließen, so tritt sofort Fadenbildung ein. Als Zusätze kommen in Betracht Essigsäure, Natriumbisulfit, schweflige Säure, Milchsäure oder Oxalsäure<sup>21)</sup>.

Nach dem D. R. P. 200 023 der Vereinigten Kunstseidefabriken, A.-G. in Kellsterbach a. M. (Frankfurter A.-G.)<sup>22)</sup> machten die Schwierigkeiten, welche bei der Fadenbildung durch Ausspritzen von Viscoselösungen in konz. Salzlösungen zu überwinden sind und auf die unvollkommene Koagulierungsfähigkeit der Viscose durch Salzlösungen zurückgeführt werden, die Gewinnung einer Viscoseflüssigkeit wünschenswert, die die Abscheidung eines festen glänzenden Fadens beim Spinnen in Mineralsäuren erlaubt. Für diese Zwecke kann die Rohviscose nicht in Betracht kommen, da die Gegenwart von an Alkali gebundenen Schwefelverbindungen bei dem Zusammentreffen mit Säuren die Entwicklung von Schwefelwasserstoff, sowie die Abscheidung von Schwefel herbeiführt. Die Zerstörung dieser Sulfidverbindungen läßt sich nun in verd. Viscoselösungen besonders vorteilhaft und ohne Beeinflussung des Xanthogenats durchführen, wenn man Aluminium- oder Chromsalze unmittelbar auf die nicht koagulierte Viscoselösung einwirken läßt. Die Umsetzung dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Das Produkt, welches auf diesem Wege erhalten wird, soll für die Erzeugung von Glanzfäden sehr gut geeignet sein, nicht minder wie die nach älteren bekannten Verfahren gereinigte Viscose.

Verwendet man zur Reinigung der Rohviscose wenig schweflige Säure oder Natriumbisulfit, so ist keine völlige Zersetzung der Nebenprodukte zu erreichen, bei Anwendung von überschüssiger Säure ist das erhaltene Viscoseprodukt wenig haltbar<sup>23)</sup>. Gute Resultate sollen in der Weise erhältlich sein, daß man die aus 100 g Cellulose erhaltene Rohviscose ohne zuvorige Lösung in Wasser mit 1 l Natriumbisulfitlösung von  $25^{\circ}$  Bé. übergießt und 5—6 Stunden stehen läßt. Nach dem Abpressen wäscht man die nach und nach hart gewordene Viscose mit einer 1%igen Bisulfitlösung, bis sie weiß geworden ist. Das Produkt quillt in Wasser und löst sich alsdann darin. (Über eine Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide siehe diese Z. **21**, 1193 [1908].)

Die Anwendung der Viscose zum Leimen von vorgegangenen Kunstseiden. R. G. Chim. pure et appl. **11**, 289 (1908).

<sup>21)</sup> Herstellung von Fäden aus Viscose oder ähnlichen Stoffen, V. St. Am. Pat. 896 715.

<sup>22)</sup> Diese Z. **21**, 2234 (1908).

<sup>23)</sup> D. R. P. 197 086, J. P. Bemberg, A.-G., diese Z. **21**, 1195 (1908).

Papier soll bisher von dem gewünschten Erfolge noch nicht begleitet gewesen sein<sup>24)</sup>.

Zu den Neuerungen, welche sich auf die Acetylcellulose und die daraus herstellbaren Produkte beziehen, mögen die nachfolgenden Angaben als Anhaltspunkte dienen.

Auf Veranlassung von Cross, Bevan und Briggs hat es Douglas J. Law<sup>25)</sup> unternommen, ein Verfahren zur Acetylierung von Cellulose auszuarbeiten. Der Reaktionsverlauf unterscheidet sich von den vorhergehenden Methoden dadurch, daß die Überführung von Cellulose in Hydrocellulose vermieden wird. Aus den experimentellen Ergebnissen seiner Untersuchungen glaubt der Verf. der Originalarbeit den Schluß ziehen zu dürfen, daß die gewonnenen Acetate normale Celluloseacetate sind. Die zu den Versuchen verwendete Acetylierungsflüssigkeit bestand aus 100 g Eisessig, in dem 30 g Chlorzink gelöst wurden. Das Gemisch bekam dann noch einen Zusatz von 100 g Essigsäureanhydrid. Das Reagens ermöglicht es, die Acetylierung der Cellulose schrittweise durchzuführen. Das physikalische Verhalten der dabei entstehenden Substanzen bestätigt die Ansicht, daß normale Reihen der Celluloseacetate vorliegen.

Auf die Verwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel bei der Herstellung von Acetylcellulose läuft auch die Methode des Franz. Pat. 385 179 der Société anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques hinaus<sup>26)</sup>. Die Kondensation erfolgt bei Temperaturen unter 100°, am besten zwischen 65 und 70°, um die nachteilige Wirkung des Kondensationsmittels auf die Cellulose abzuschwächen. Die entstehende Acetylcellulose wird als in Chloroform unlöslich, löslich aber zum Teil in Aceton, Phenol, Kresol und Dichlorhydrin geschilbert.

Zersetzende Wirkungen der Schwefelsäure bei den Celluloseacetatkondensationen sind nach dem Franz. Pat. 385 180 derselben Gesellschaft durch Anwendung von Sulfoessigsäure zu vermeiden. Auch hier wird 65–70° als die günstigste Temperatur für den Reaktionsverlauf angegeben.

Läßt man die Acetylierung der Cellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure vor sich gehen, so erhält man je nach der Temperatur und der Menge der Agenzien Lösungen von Acetylcellulose, die nach Tagen oder Wochen einer erheblichen Veränderung unterliegen<sup>27)</sup>. Äußerlich tritt dies dadurch in Erscheinung, daß die zuerst zähen Lösungen dünnflüssig werden. Bei Ausführung der Arbeit in Gegenwart anorganischer Salze, besonders von Sulfiten und Sulfaten, entstehen dagegen viscose, sofort verspinnbare Lösungen von hervorragender Haltbarkeit.

Nach den Ausführungen des D. R. P. 196 730

<sup>24)</sup> V. Possanner, Viscose und deren Anwendung in der Papierfabrikation, Papierfabrikant 1908, 1557.

<sup>25)</sup> Douglas, Untersuchungen über Acetylierung, Chem.-Ztg. 32, 365 (1908); diese Z. 21, 1377 (1908).

<sup>26)</sup> Esterifizierung der Cellulose mittels Säuren der Fettreihe.

<sup>27)</sup> E. Knoevenagel, Tagung südwestdeutscher Chemiker zu Heidelberg am 3./8. 1908.

hat es sich gezeigt, daß man die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darstellung von Acetylcellulose gebräuchlicher Zusatzmittel beseitigen kann, wenn man gleich nach der Acetylierung starke Basen oder deren Salze mit schwachen Säuren dem Acetylierungsgemisch hinzusetzt. Auch Nitrate sind nach den Ausführungen eines neuen Patentes geeignet, diesem Zwecke zu dienen, wobei die Salpetersäure nicht nur nicht schädlich wirkt, sondern durch Bleichung das Aussehen der Reaktionsmasse verbessert. Die so gewonnenen Lösungen sollen monatelang unverändert bleiben und sich gut zur unmittelbaren Verarbeitung auf Fäden, Films, Celluloid usw. eignen. Das Nitrat kann in Form von 0,2 Teilen feingepulvertem Ammoniumnitrat auf 1 Teil Cellulose verwendet werden<sup>28)</sup>. (D. Z. 21, 2333, 1908).

Baumwolle läßt sich widerstandsfähiger gegen direkte Baumwollfarbstoffe und Mercerisierungsmittel machen, wenn man sie mit acetylierend wirkenden Reagenzien behandelt<sup>29)</sup>. Am besten verwendet man ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Chlorzink, das auf die Faser fast gar nicht einwirkt. Auch Zinkoxyd oder Zinkacetat mit Acetylchlorid können Verwendung finden. Nach der Behandlung kommt die Cellulose eine Zeitlang in einen Thermostaten, wo sie bei 35–40° erwärmt und dann gut mit Wasser gewaschen wird. Das entstandene Produkt soll in Chloroform, Nitrobenzol und Essigsäure unlöslich sein.

Als gemeinsames Lösungsmittel für Acetyl- und Nitrocellulosen dient Nitromethan<sup>30)</sup>.

Die Schwierigkeiten beim Färben der Gespinste aus Acetatcellulosen tragen wohl nicht zum geringen Teile mit die Schuld an den Hindernissen, welche der Einführung in die Praxis im Wege stehen. Auf die Versuche zum Färben der Acetatseide in alkoholischer Lösung wurde schon früher hingewiesen<sup>31)</sup>. Nach dem D. R. P. 198 008<sup>32)</sup> werden Kunstfäden aus Acetylcellulose 3 Stunden lang in einer 2%igen wässrigen Anilinlösung belassen, kurz mit Wasser gespült und etwa 3 Minuten in einer 2%igen Nitritlösung diazotiert. Auf den so behandelten Fäden erhält man mit Anilin Anilingelb, mit  $\beta$ -Naphtholnatriumlösung Sudan I, mit

<sup>28)</sup> Knoll & Co., Ludwigshafen, Darstellung haltbarer Cellulosederivate und deren Lösungen. D. R. P. 201 910. Siehe auch: D. R. P. 201 233, 203 178 u. 203 642 derselben Firma, Darstellung von Celluloseestern u. Franz. Pat. 369 123, diese Z. 21, 1193, 2233 u. 2426. Siehe auch: diese Z. 21, 1760, Ester der Cellulose mit Fettsäuren.

<sup>29)</sup> C. F. Cross u. J. F. Briggs, London, Darstellung von Celluloseprodukten, Engl. Pat. 5016. Siehe auch: Verfahren um Baumwolle gegen das Anfärben mit substantiven Farbstoffen zu reservieren, Färber-Ztg. (Lehne) 19, 402; nach J. Dyers & Col. 24, 189. Ferner: William H. Walker, Ein neuerlicher Fortschritt in der Cellulosechemie, diese Z. 21, 1186. Emil R. v. Harardt-Stremayr, Über Acetylterivate der Cellulose, diese Z. 21, 1186 (1908).

<sup>30)</sup> Siehe D. R. P. 201 907 v. Emil Fischer, diese Z. 21, 2427 (1908).

<sup>31)</sup> Diese Z. 20, 441 (1907). A.-G. für Anilinfabrikation, D. R. P. 193 135; diese Z. 21, 1266.

<sup>32)</sup> Knoll & Co., Ludwigshafen, Färben von Acetylcellulose.

Kaliumbichromat Anilinschwarz. In analoger Weise lassen sich Färbungen mit p-Nitranilin, Amidoazobenzol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin usw. herstellen.

Daß sich Acetylcellulose nach geeigneter Vorbehandlung mit Alkohol genau wie andere Gespinnstfasern färben läßt, wurde von K n ö v e n a g e l in einem oben erwähnten Vortrage gezeigt.

Das D. R. P. 199 559 von K n o l l & C o. in Ludwigshafen, Verfahren zum Färben von Acetylcellulose stützt sich auf diese Beobachtung. In 50%igem, wässrigem Alkohol läßt man die Ware etwa 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur verweilen. Zu gleichem Zweck eignet sich auch ein Bad aus verd. Eisessig. Das Färben läßt sich alsdann in rein wässriger Lösung durchführen. Über die Verwendung der Acetylcellulose zur Herstellung von Films (Cellitfilms) wurde schon in dieser Zeitschrift berichtet<sup>33</sup>).

Mit Hilfe eines Verfahrens zur Darstellung von Sulfonsäureestern der Cellulose, D. R. P. 200 334, wurde eine neue Gruppe von Estern der Cellulose zugänglich<sup>34</sup>).

Mit der Gewinnung künstlicher Fäden aus Caseinlösungen beschäftigt sich das D. R. P. 203 820 von F r. T o d t e n h a u p t<sup>35</sup>). Nach dem früheren Patente des gleichen Inhabers sollen bekanntlich aus alkalischen Caseinlösungen durch Fällen mit Säuren künstliche Fäden verschiedener Stärke als Ersatz für Naturseide und Naturhaare gewonnen werden. Bis jetzt war es nur bei wässrigen Lösungen möglich gewesen, den notwendigen Grad von Viscosität für die Spinnzwecke zu erreichen. Da die damit erhaltenen Fäden jedoch aneinanderkleben, erwies sich der Wassergehalt als nachteilig. Den Angaben der Patentschrift nach konnten nun mit den reinen in Wasser mehr oder weniger klar löslichen Handelscaseinen mit Basen oder basischen Salzen und Wasser, bei Zusatz von Alkoholen, dickflüssige Lösungen erhalten werden, die sich gut verspinnen ließen, da sie beträchtlich viscoser sind als die rein wässrigen Lösungen. Mit einem Gemisch von 80 Teilen Alkohol und 20 Teilen Wasser lassen sich Lösungen herstellen, die auf 1 Teil Casein nur 1,5 Teile Flüssigkeit enthalten. Die durch Fällen mit Säuren gewonnenen Fäden werden bündelweise vereinigt und lassen sich unmittelbar auf der Walze trocknen, ohne aneinander zu kleben. Auf die Gründung einer Firma in Harburg, deren Aufgabe es sein soll, die Erfindungen zur Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gegenständen praktisch auszunutzen, wurde bereits oben hingewiesen. Über die Eigenschaften der Caseinseide sind Veröffentlichungen in der neueren Literatur nicht zu finden.

Durchsichtige Massen aus Casein erhält man nach dem D. R. P. 198 473 von C. W. B e t z, wenn man Caseinlösungen mit einer wässrigen Lösung basischer Salze der Phosphorsäure, Borsäure oder schwefligen Säure von solcher Konzentration versetzt, daß eine Abscheidung der die Trübung der Caseinlösung bedingenden Stoffe erfolgt.

Plastische Massen aus Casein

sind nach dem D. R. P. 200 139 von T. V o i g t auf folgendem Wege erhältlich: Der durch Fällen der Milch mit Salzsäure gewonnene saure Caseinbrei wird in der Wärme mit Calciumcarbonat neutralisiert, im Wasserbade bis zur Gummikonsistenz eingedampft und in Knetmaschinen ev. unter Zusatz von Farbstoffen gemischt. Nach dem Walzen, Pressen oder Formen der noch weichen Masse folgt eine 24stündige Behandlung mit Formalin<sup>36</sup>).

Bemerkenswert ist ferner die Herstellung von künstlichen Fasern, Platten, Formstücken, plastischen Gegenständen usw. aus Lösungen von mit Alkalien behandeltem Ossein nach dem D. R. P. 202 265 von A. H e i l b r o n n e r und E. V a l l é e<sup>37</sup>).

Von Interesse ist ein der Société H. P e r v i l l a c & C o. in Villeurbanne in Frankreich patentiertes Verfahren, welches sich auf Nachbildungen von Tüllgeweben, Musselinen, Spitzen und Stickereien bezieht, und zu dessen praktischer Ausführung sowohl Kollodium, Viscose als auch Kupferoxydammoniumcelluloselösungen verwendbar sind. Man läßt dieselben auf eine rotierende Walze laufen, deren Oberfläche die Gravur des Musters enthält. Dieses findet sich in getreuer Wiedergabe auf der blattförmig erstarrten Masse, welche auf mechanischem Wege von der Walze abgenommen und aufgerollt wird. Das Auffließenlassen der Celluloseflüssigkeit auf die Walze wird mit Hilfe einer rakelartigen Vorrichtung reguliert, welche den Überschub der Masse abstreicht und die Gewinnung eines gleichmäßig dicken Blattes ermöglicht. Die Walze passiert die Mündung eines Rohres, welches die zur Koagulation der Celluloselösungen erforderliche Flüssigkeit abgibt. Während bei Kollodiumlösungen kaltes Wasser Verwendung findet, kommt bei Viscose Chlorzinklösung, bei Kupferoxydammonium wie gewöhnlich Schwefelsäure oder Natronlauge in Betracht<sup>38</sup>).

In dieser Richtung noch weitergehend, hat man Gewebeimitationen dadurch herzustellen gewußt, daß man die in dünne Blattform verwandelte Kunstseidenmasse mit Hilfe entsprechender Vorrichtungen ausstanzte und durch Anbringung feiner, regelmäßig verteilter, maschenartiger Öffnungen, den Eindruck eines Tüllgewebes hervorbrachte, wie es zur Anfertigung von Schleiern gebräuchlich ist.

Für diezeugung von seideähnlichen, glänzenden Effekten auf Geweben, Papier usw. nach dem D. R. P. 195 315, Zusatz zu D. R. P. 175 664 von L. L i l i e n f e l d lassen sich ebenfalls Viscose und alle Celluloseester verwenden. Das Gewebe wird vor dem Aufbringen derselben zunächst mit Fettkörpern, Paraffin, Harz oder Wachs usw. behandelt. Nach dem D. R. P. 195 456 desselben

<sup>36</sup>) Siehe auch: Franz. Pat. 374 883, diese Z. **21**, 1194 (1908). Ferner: Diese Z. **21**, 1195, 1761 u. 2047 (1908). Siehe auch D. R. P. 201 214, Herstellung plastischer Massen aus Casein, J. K a t t e, diese Z. **21**, 2234 (1908). Außerdem: F. J. B e l t z e r, Gegenwärtige Lage der Industrie künstlicher plastischer Stoffe, *Moniteur Scient.* **22**, 529 (1908).

<sup>37</sup>) Siehe auch D. R. P. 197 250, Herstellung von löslichem Ossein u. D. R. P. 197 257, Herstellung eines Stoffes von faseriger Struktur aus Knochen, diese Z. **21**, 1194, 2334 (1908).

<sup>38</sup>) Appret.-Ztg. 1908, 325.

<sup>33</sup>) Siehe diese Z. **21**, 1354, 1729 (1908).

<sup>34</sup>) Siehe diese Z. **21**, 2233 (1908).

<sup>35</sup>) Zusatz zu D. R. P. 170 051.

Patentnehmers bieten die Verbindungen der Viscose mit den Metallen der Magnesiumgruppe, insbesondere aber das Zinksalz der Viscose bei der Verwendung zu den gleichen Zwecken, gegenüber der freien Viscose gewisse Vorteile. Dieselben sollen in dem Fortfall eines Waschprozesses der mit den Schichten versehenen Unterlage und ferner in der geringeren alkalischen Reaktion der Masse bestehen, ein Umstand, der beim Färben derselben von Belang sein kann.

Zur Erzeugung eines dampf- und wasserechten Seidendrizes (D. R. P. 198 480 J. P. B e m b e r g) überzieht man die Gewebe zunächst mit gewöhnlichem Preßglanz und bedruckt alsdann die ganze Fläche oder stellenweise mit groben oder mikroskopisch feinen Mustern mit einer Lösung von Celluloseacetat in Chloroform oder Phenol. Ebenso können zum gleichen Zweck auch Anwendung finden Nitrocellulose in Aceton gelöst unter Zusatz von Fetten usw.

Um seidenglänzende schwarze oder tiefblaue Waren herzustellen, färbt man die Gewebe grau oder hellblau und bedruckt sie dann mit einer Fettmasse, der in Wasser unlösliche jedoch in Fett oder besonderen Lösungsmitteln lösliche schwarze Farbstoffe, wie Indulin, Nigrosin usw. zugesetzt sind

Zum Bleichen von Kunstseide wird dieselbe nach dem Netzen in ein  $1-1\frac{1}{2}$ ° Bé. starkes Chlorkalkbad von 30° gebracht und kommt nach 20—30 Minuten zum Absäuern. Nach dem Spülen behandelt man in einem 30° warmen Bade mit 3%iger Natriumthiosulfatlösung oder mit 50 cem Wasserstoffsuperoxydlösung pro Liter Flotte<sup>39</sup>).

Zusammenfassende Arbeiten über das Färben von Kunstseide finden sich in einer Abhandlung von Ernst Jentsch<sup>40</sup>) und in sehr eingehender Weise in einer längeren Arbeit von S. Francis, und G. Beltzer<sup>41</sup>). Bei den Kunstseiden prägen sich die Eigenschaften, die wie bei der mercerisierten Baumwolle eine Verminderung des Farbstoffzusatzes beim Färben gestatten, am weit-aus stärksten aus. Es läßt sich daher auf solchen Fasern mit den relativ geringsten Farbstoffmengen, bzw. den kleinsten Quantitäten von Chemikalien ein schönes Oxydationsanilinschwarz erzielen. Die Entstehung der grünen Färbung auf mercerisierter Baumwolle und namentlich auf Kunstseide vollzieht sich sehr wesentlich leichter und bei weit niedrigerer Temperatur als auf der gewöhnlichen Baumwolle, bei Kunstseiden etwa in der Hälfte der Zeit. Die Grünfärbung ist außerdem viel dunkler und intensiver als auf Baumwolle und geht meistens ohne Chromierung in ein vollkommenes Schwarz über. Die mercerisierte Baumwolle steht in dieser Beziehung zwischen der gewöhnlichen Baumwolle und der Kunstseide. Zur Erzeugung von Oxydations-schwarz wird folgendes Verfahren für Kunstseide empfohlen: Die Seide wird  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde in das Anilinbad eingelegt, dann geschleudert und ausgebreitet in der Oxydationskammer bei höchstens

30—35° belassen. Nachdem die Grünfärbung genügend hervorgetreten ist, bringt man die Ware in ein kaltes, mit Kalium- oder Natriumbichromat beschicktes Bad und läßt etwa 20 bis 30 Minuten darin. Nach dem Spülen, Schleudern und Trocknen erhält man auf diesem Wege ein ebenso tiefes Oxydations-schwarz wie auf Baumwolle, auch soll sich nach den Angaben von Beltzer die Zerreißfestigkeit nicht ändern, die Elastizität aber etwas abnehmen, was fast stets beim Färben von Kunstseide bemerkbar ist. Sehr wesentlich erscheint es bei der Vornahme der Festigkeitsprüfungen von Kunstseiden, dem Feuchtigkeitsgehalt derselben Rechnung zu tragen. Es empfiehlt sich, die Proben in derselben Trockenkammer längere Zeit, ein bis zwei Tage bei 30 bis 35° zu trocknen. Nach gleichzeitiger Entfernung aus dem warmen Raume bleiben die Strängchen noch einige Zeit in dem Zimmer, in welchem die Zerreißproben ausgeführt werden sollen, hängen, damit die Fäden den normalen Feuchtigkeitsgehalt wieder aufnehmen können. Geht man von diesem Brauche ab, so können leicht abweichende Resultate erhalten werden, die sich besonders hinsichtlich der Elastizitätsprüfungen äußern können. Beim Vergleich gefärbter Garne sofort nach dem Verlassen der Trockenkammer mit den luftfeuchten Rohgarnen, die ihren normalen Wassergehalt besaßen, ließ sich ersehen, daß die Festigkeit der gefärbten Garne etwas größer war als die der Rohgarne, während die Elastizität auch hier etwas niedrigere Zahlen aufwies. Die Unterschiede sind jedenfalls auf den verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt zurückzuführen.

Noch an einer anderen Stelle begegnet man einer Äußerung über Oxydations-schwarz auf Kunstseide<sup>42</sup>). Der Verf. bestätigte zunächst die Beltzerschen Angaben insofern, als auch er konstatieren konnte, daß der Faden direkt nach der Fertigstellung der Färbung an Festigkeit nichts einbüßt, er machte aber weiterhin die Beobachtung, daß beim längeren Lagern auf der Spule, selbst bei Abschluß von Sonnenlicht eine Abnahme der Festigkeit schon nach einigen Monaten festzustellen war, die so weit gehen kann, daß an eine praktische Verwertung der Ware überhaupt nicht mehr zu denken ist. Unter Umständen verhalten sich die verschiedenen Kunstseiden in dieser Hinsicht nicht gleichmäßig. Jedenfalls liegt eine genügende Anzahl von Farbstoffen vor, die es ermöglicht, ein gutes Schwarz auf Kunstseide in kurzer Zeit herzustellen, so daß man auf das Oxydations-schwarz nicht angewiesen ist<sup>43</sup>).

Mikroskopische Untersuchungen von gefärbten Fasern des Glanzstoffes wurden von Minajeff durchgeführt<sup>44</sup>). Es wurden Versuche angestellt, den Einfluß aufzuklären, welchen die Abwesenheit der Bestandteile der Baumwollfaser bei der künstlichen Cellulosefaser ausübt. Der Zweck lag ferner vor, durch Vergleich die Beurteilung der Rolle der inneren Struktur der Baumwollfaser bei den Färbeprozessen klarzulegen. Die mikroskopische Untersuchung wurde zunächst mit 7 typischen Ausfärbungen des Glanzstoffes durchgeführt,

<sup>39</sup>) M. Schneider, Das Bleichen der Kunstseide, Lpz. Färberztg. 57, 171 (1908).

<sup>40</sup>) Färber-Ztg. (Lehne) 19, 36.

<sup>41</sup>) Studien über das Färben künstlicher Spinnfasern, Moniteur Scient. u. Färber-Ztg. (Lehne) 19, 27.

<sup>42</sup>) S. Kulp, Färber-Ztg. (Lehne) 19, 332.

<sup>43</sup>) Über das Trocknen von Garnsträhnen aus Kunstseide vgl. F. r. H a a s, D. R. P. 196 338.

mit substantiven, Schwefel-, basischen und Beizenfarbstoffen, dann mit Indigo, Pararot und Anilinschwarz. Der Vergleich der Glanzstofffärbungen mit solchen der Baumwollfasern zeigte dem Wesen nach eine volle Analogie, jedoch machte sich die Tatsache bemerkbar, daß die Glanzstofffasern leichter durchdringbar waren als die Baumwollfasern mit ihrer natürlichen Struktur. Die außerordentlich schnell vor sich gehende Quellung der Fasern der Handelskunstseiden bei der Berührung mit Wasser läßt diese Beobachtung als sehr verständlich erscheinen.

Über die Einwirkung von Ammoniumpersulfatlösungen auf Cellulose berichtet H. Ditz<sup>45)</sup>. Als verhältnismäßig beständiges Zwischenprodukt der Oxydation entsteht Oxycellulose. Der Verf. der angeführten Arbeit konnte feststellen, daß Oxycellulose und Hydrocellulose Neßlers Reagens gegenüber ein verschiedenes Verhalten zeigen. Oxycellulose führt schon nach wenigen Sekunden zu einer intensiven, mehr oder minder dunklen, grauen Ausscheidung, während Hydrocellulose keine oder erst nach längerer Zeit nur eine ganz schwache Graufärbung zeigt. Ob bei der Einwirkung von Oxycellulose auf Neßlers Reagens ein einfacher Reduktionsprozeß erfolgt, oder gleichzeitig ähnliche Vorgänge stattfinden, wie dies unter Umständen bei der Einwirkung von Aldehyden auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Alkali der Fall ist, wurde noch nicht festgestellt<sup>46)</sup>.

Durch konz. Alkalien und konz. Säuren wird die Baumwollcellulose in der Kälte hydratisiert, wobei man kaum oder nur in untergeordnetem Maße mit einer Änderung des Reduktionsvermögens zu rechnen hat. Verdünnte Säuren hydrolysieren die Cellulose sowohl kalt als auch heiß. Die Umwandlung ist von einer beträchtlichen Erhöhung des Reduktionsvermögens begleitet. Demnach wäre zwischen Hydraten z. B. mercerisierter Baumwolle, Kupferoxydammonium-, Viscoseseiden und Hydrocellulosen zu unterscheiden. In die Zwischenstellung würden Pergament- und Nitrocelluloseiden einzureihen sein. Die Salpetersäure bewirkt bei der Darstellung der Chardonnetseide die Bildung wechselnder Mengen von Oxycellulose. Die Hydrocellulosen erweisen sich nicht identisch mit den Oxycellulosen, denn erstere werden von basischen Farb-

stoffen nur wenig, die letzteren sehr stark angefärbt. Durch Destillation mit trockenem Toluol läßt sich der Nachweis für eine Hydratisierung der Cellulose erbringen. Wenn man die hygroskopische Feuchtigkeit abzieht, so erhält man in der Vorlage bei der Behandlung von mercerisierter Baumwolle eine beträchtliche Feuchtigkeitsmenge, welche dem Molekularverhältnis  $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$  entspricht. Gewöhnliche Baumwolle spaltet dabei kaum mehr Wasser ab als bei 100°. In der Mitte steht die Hydrocellulose mit dem Molekularverhältnis  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ .

Das Reduktionsvermögen der Cellulosen kann zur Unterscheidung der Kunstseidearten herangezogen werden. Nur die Nitrocelluloseseide bewirkt eine Reduktion der Fehling'schen Lösung in beträchtlicher Weise<sup>47)</sup>.

Eine größere Anzahl von Veröffentlichungen haben das Studium der Erscheinungen bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose, bzw. auf Baumwolle beim Mercerisieren zum Gegenstand.

Nach den Angaben von Miller<sup>48)</sup> ist die Wirkung der Natronlauge auf Cellulose von einer Wärmeentwicklung begleitet, wobei eine Kondensation der Cellulose einzutreten scheint, die von der Alkalikonzentration abhängt, während die Quantität des aufgenommenen Alkalis mit steigender Temperatur abnimmt.

Von W. Viegeweg<sup>49)</sup> wurde festgestellt, daß Cellulose aus Natronlauge verschiedener Konzentration verschiedene Mengen Natron aufnimmt und daß ein Maximum der Natronaufnahme bei einer 16%igen Lauge erzielt wird. Die hierbei gebundene Natronlauge steht zur Cellulose in dem Verhältnis  $C_{12}H_{19}O_{10} \cdot NaOH$ . Das chemische Verhalten der mit Natronlauge behandelt gewesenen und wieder ausgewaschenen Cellulose kennzeichnet sich durch größere Reaktionsfähigkeit. Der Grad der Einwirkung der Natronlauge auf Cellulosen läßt sich dadurch messen, daß man bestimmt, wieviel Natron aus 2%iger Lauge von 100 g Cellulose aufgenommen wird. Die Veränderung der Cellulose, die durch Natronaufnahme aus 2%iger Lauge gemessen wird, nennt Viegeweg den Mercerisationsgrad.

100 g einer mit 4%iger Lauge vorbehandelten Cellulose nehmen 1,0 g NaOH auf;

100 g einer mit 12%iger Lauge vorbehandelten Cellulose nehmen 1,8 g NaOH auf;

100 g einer mit 20%iger Lauge vorbehandelten Cellulose nehmen 2,8 g NaOH auf;

100 g einer mit 24%iger Lauge vorbehandelten Cellulose nehmen 2,8 g NaOH auf.

Zur praktischen Ausführung der Bestimmung des Mercerisationsgrades werden 3 g Baumwolle mit 200 ccm einer 2%igen Natronlauge eine halbe Stunde geschüttelt. Die Lauge wird vorher und nachher durch Titration gemessen.

<sup>47)</sup> C. G. Schwalbe, Vortrag auf der 79. Vers. deutscher Naturforscher und Ärzte.

<sup>48)</sup> O. Miller, Über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge, Berl. Berichte **40**, 4903; diese Z. **21**, 1184 (1908).

<sup>49)</sup> W. Viegeweg, Neue Zellstoffkonstanten, Chem.-Ztg. **32**, 329 (1908); siehe auch: Berl. Berichte **40**, 3877 (1907).

<sup>44)</sup> Z. f. Farbenchemie **7**, 68.

<sup>45)</sup> J. prakt. Chem. **78**, 343 (1908). Siehe auch: Chem.-Ztg. **31**, 26, 833, 844, 857; diese Z. **21**, 1185 (1908).

<sup>46)</sup> Siehe auch die folgenden Veröffentlichungen über Cellulose: C. G. Schwalbe, Zur Kenntnis der Hydro- und Hydratcellulosen, diese Z. **20**, 2166 (1907). E. Berl, R. Klage, Zur Kenntnis der hochnitrierten Cellulose, Hydrocellulose u. Oxycellulose, Z. f. Schieß- u. Sprengstoffwesen **2**, 382—387 (1907). E. Grandmougin, Zur Kenntnis der Cellulose und ihrer Derivate, Chem.-Ztg. **32**, 241; Entgegnung von G. Schwalbe, Chem.-Ztg. **32**, 287. W. Viegeweg, Neue Zellstoffkonstanten, Chem.-Ztg. **32**, 330; diese Z. **21**, 87 u. 865. C. G. Schwalbe, Probleme der Zellstoff- u. Kunstseideindustrien, diese Z. **21**, 2401 (1908). C. G. Schwalbe, Bestimmung des Trockengehalts von Cellulosematerialien, diese Z. **21**, 400 (1908). Büttner u. Neumann, Über die Bildung der Hydrocellulose mittels Schwefelsäure, diese Z. **21**, 2609 (1908).

Verbandwatte zeigt den Mercerisationsgrad 1,0, die Kupferzahl 1,6;

Sulfitecellulose zeigt den Mercerisationsgrad 1,2, die Kupferzahl 3,9;

Glanzstoff zeigt den Mercerisationsgrad 4,0, die Kupferzahl 1,1.

Durch die Arbeiten *Viewegs* wurde ferner festgestellt, daß die Cellulose aus einer mit *Kochsalz* gesättigten Mercerisierlauge viel mehr Alkali aufnimmt, als aus einer Lauge gleicher Konzentration ohne *Kochsalz*<sup>50)</sup>. Diese Beobachtung liegt der D. R. P.-Anm. Nr. 2215 vom 22./6. 1907 zugrunde<sup>51)</sup>. Mit einer 16%igen Natronlauge, die mit *Chlornatrium* gesättigt ist, erzielt man denselben Effekt wie mit einer 25%igen Lauge ohne *Kochsalz*zusatz. Es lassen sich auf diesem Wege 38% des teuren *Natrons* ersparen, welches durch das viel billigere *Kochsalz* ersetzt wird.

Auf das Verfahren zur Erkennung *mercerisierter Gewebe* von *David*<sup>52)</sup> wurde schon früher hingewiesen. Ein neueres, die Unterscheidung *mercerisierter* und nicht *mercerisierter* Fasern betreffendes Verfahren, welches auf der älteren *Langeschen Methode* fußt, wurde von *Hübner*<sup>53)</sup> empfohlen. Man legt die Baumwollmuster für einige Sekunden in eine Lösung, die 20 g *Jod* in 100 ccm einer gesättigten Lösung von *Jodkalium* aufgelöst enthält. Wäscht man die Muster wiederholt mit Wasser, so wird nichtmercerisierte Baumwolle weiß, das mercerisierte Muster bleibt dagegen schwarzblau gefärbt. Verwendet man statt Wasser eine 2%ige *Jodkaliumlösung* zum Waschen, so wird bei mehrmaliger Behandlung damit die nichtmercerisierte Baumwolle bräunlich weiß, die mercerisierte dagegen braunschwarz. Bei nachfolgendem Waschen mit Wasser wird das erste Muster vollkommen weiß, die Nuance des letzteren dagegen schlägt in *Blauschwarz* um.

Auch in folgender Form läßt sich der Nachweis in einer von dem *Langeschen* Verfahren etwas abweichenden Form erbringen. 1 g *Jod*, 20 g *Jodkalium*, 100 ccm Wasser und eine Lösung von *Chlorzink*, welche 280 g *Chlorzink* in 300 ccm Wasser enthält, sind die Reagenzien. Zu 100 ccm dieser *Chlorzinklösung* setzt man 10 bis 15 Tropfen *Jodjodkaliumlösung*, benetzt die fraglichen Muster, preßt zwischen *Filterpapier* ab und legt sie in die Lösung ein. Die mercerisierte Baumwolle färbt sich bald dunkelblau an, dagegen bleibt die nichtmercerisierte ungefärbt. Es ist bemerkenswert, daß die *Jodjodkaliumlösung* der *Chlorzinklösung* erst kurz vor der Verwendung zugesetzt werden darf. Ist die Baumwolle unvollkommen mercerisiert oder mit schwächeren Laugen behandelt, als sie in der Praxis üblich sind, so erhält man eine schwächere, der Stärke der Lauge entsprechende *Blaufärbung*, so daß es möglich sein dürfte, auf diese Weise den Grad der *Merцерisierung* zu bestimmen. Bei Zusatz eines Überschusses von *Jodjodkalium* wird die nicht mer-

cerisierte Baumwolle rötlich angefärbt. Empfehlenswert bleibt es jedenfalls, mit den betreffenden Lösungen, um Zweifel zu vermeiden, zunächst bekannte Muster zu prüfen.

*E. Knecht*<sup>54)</sup> stellte beim Vergleich von *Benzopurpurin* auf mercerisierter und auf gewöhnlicher Baumwolle einen erheblichen Unterschied im Verhalten des Farbstoffes fest. Während gewöhnliche Baumwolle durch *Salzsäure* rasch blau gefärbt wird, nimmt mercerisierte Baumwolle einen rötlich-violetten Ton an, wenn nicht viel Säure zur Anwendung kommt. Erhitzt man nun und setzt vorsichtig *Titanchlorür* hinzu, so beobachtet man eine Abnahme der Intensität bei den Fasern, bis eine fast völlige Zerstörung des Farbstoffes eingetreten ist, wobei gewöhnliche Baumwolle indigoblau und mercerisierte rot aussieht. Der Unterschied soll jedoch nur dann deutlich hervortreten, wenn die Mercerisierung mit *Natronlauge* von mehr als 19° Bé. Stärke, ohne Spannung, oder 21,5 Bé. mit Spannung stattgefunden hat. An Stelle der *Titanlösung* (5 g pro Liter) läßt sich auch eine starke Lösung von *Zinnchlorid* verwenden. In diesem Falle fällt die Reaktion indessen nicht so deutlich aus<sup>55)</sup>.

Dieser von *Knecht* vorgeschlagene Nachweis läßt sich nach den Angaben von *Knaggs*<sup>56)</sup> in folgender Weise vereinfachen: Man stellt sich eine Lösung von 0,1 g *Benzopurpurin* 4 B auf 1 l Wasser her und verdünnt 5 ccm dieser Lösung auf 100 ccm. Mit dieser Farbstofflösung wird gewöhnliche und mercerisierte Baumwolle ausgefärbt. In das heiße Bad läßt man sodann etwa 2 ccm starke *Salzsäure* einfließen, bis die nicht mercerisierte Baumwolle blauschwarz erscheint. Die mercerisierte Baumwolle bleibt dann noch rot. Eine Reduktion der Farbe mit *Titanchlorür* ist unter diesen Umständen nicht nötig. In ähnlicher Weise läßt sich auch *Oxycellulose* erkennen. Zu diesem Zwecke wird Baumwolle, auf welcher stellenweise durch *Chlorkalkbehandlung Oxycellulose* erzeugt wurde, gut gewaschen und mit *Kongorot* in tiefem Tone angefärbt. Man legt alsdann in Säure ein, um das Rot in Blau zu verwandeln und wäscht so lange aus, bis die unveränderte Baumwolle wieder rot aussieht. Die *Oxycellulose* stellt sich dann schwarz dar. Mercerisierte Baumwolle soll unter diesen Umständen rot aussehen.

Zur Feststellung einer zuverlässigen Methode zwecks Unterscheidung mercerisierter von nicht mercerisierter Baumwolle durch Benutzung der unterschiedlichen Affinität beider Materialien für Farbstoffe in einem und demselben Bade wurden von *Knecht* weiterhin folgende Versuche unternommen<sup>57)</sup>: Es wurde 1. gewöhnliches

<sup>50)</sup> *W. Vieweg*, Einwirkung kalter *Natronlauge* auf *Cellulose*, Berl. Berichte 41, 3269 (1908).

<sup>51)</sup> *H. Vieweg*, Verfahren zum Verstärken der Wirkung von *Natronlauge* auf *Cellulose* beim Mercerisieren.

<sup>52)</sup> Diese Z. 21, 1184 (1908).

<sup>53)</sup> Chem.-Ztg. 32, 220; diese Z. 21, 1760 (1908).

<sup>54)</sup> *E. Knecht*, Eine qualitative Prüfungsmethode für mercerisierte Baumwolle. Vortrag vom 13./2. 1908 in der Sitzung der West Ridding Section der Society of Dyers and Colourists.

<sup>55)</sup> Über die mutmaßlichen Ursachen der Erscheinung vgl. das Referat der Z. f. Farbenchemie 7, 295.

<sup>56)</sup> *A. B. Knaggs*, Qualitativer Nachweis von mercerisierter Baumwolle und *Oxycellulose*, J. Soc. Dyers & Col. 24, 112 (1908).

<sup>57)</sup> *E. Knecht*, Vortrag vom 13./2. 1908 der Society of Dyers and Colourists (siehe oben).

Baumwollgarn unbehandelt gelassen, 2. gewöhnliches Baumwollgarn mit KOH von ca. 29° Bé. Stärke mercerisiert, 3. gewöhnliches Baumwollgarn mit NaOH von ca. 29° Bé. Stärke mercerisiert, 4. gewöhnliches Baumwollgarn mit Salpetersäure von 42,5° Bé. Stärke mercerisiert, in demselben Bade mit Farbstoffen, wie Diamingrün, Chrysophenin, Benzopurpurin 4 B, Eklipsblau usw. behandelt. Es zeigte sich dabei eine bemerkenswerte Abweichung der Affinitätseigenschaften. Die Ausfärbetiefen der vorbehandelten Garne verhielten sich wie 1 : 2 : 4 : 8 in der oben angegebenen Reihenfolge. Eine größere Anzahl von Versuchen wurde von Knecht weiterhin unternommen, um die relative Affinität von gewöhnlicher, sowie mit und ohne Spannung in Natronlauge verschiedener Stärke mercerisierter Baumwolle zu Farbstoffen festzustellen und damit einen Anhaltspunkt für den Mercerisierungsgrad zu gewinnen. Als Farbstoff diente Benzopurpurin 4 B. Die Ergebnisse waren folgende :

Material	Stärke der NaOH	Aufgenommene Farbstoffmengen
Roh	Unbehandelt	— 1,55
	mit Spannung mercer. 29° Bé.	2,90
	ohne Spannung mercer. 29° Bé.	3,39
Gebleicht	Unbehandelt	— 1,50
	mit Spannung mercer. 29° Bé.	2,86
	ohne Spannung mercer. 29° Bé.	3,54

Nach den Beträgen von Benzopurpurin 4 B, welche aus demselben Bade durch gewöhnliche und durch unter Spannung in Bädern verschiedener Grädigkeit mercerisierter Baumwolle aufgenommen werden, muß man schließen, daß die Affinität der Baumwolle für die Farbstoffe kontinuierlich mit der Stärke der Mercerisierlauge zunimmt. In tabellarischer Form wurde von Knecht die Abhängigkeit der aufgenommenen Farbstoffmenge von der Stärke der zum Mercerisieren benutzten Natronlauge dargestellt<sup>58)</sup>. Will man das Bestehen dieser Gesetzmäßigkeit praktisch zur Feststellung des Mercerisierungsgrades, oder zur Feststellung der Stärke der Natronlauge, welche zum Mercerisieren diene, verwenden, so färbt man mit 3% Benzopurpurin 4 B, 5% Soda, 10% Kochsalz in der 20fachen Wassermenge. Die aufgenommene Farbstoffmenge wird quantitativ bestimmt. (Siehe die Angaben der Originalmitteilung.)

Daß die Affinität der mercerisierten Baumwolle für Farbstoffe beim Trocknen eine starke Verminderung erleidet, wurde gleichfalls durch Versuche von Knecht bewiesen<sup>59)</sup>. Dieselben sind mit Benzopurpurin 4 B an mercerisierter gebleichter Baumwolle vorgenommen worden.

	Farbstoff
Ohne Trocknung wurden aufgenommen . . . . .	3,24%
Lufttrocken wurden aufgenommen . . . . .	3,03%
Nach dem Trocknen bei 100° wurden aufgenommen . . . . .	2,51%
Gewöhnliche, gut genetzte Baumwolle nahm auf . . . . .	1,77%

<sup>58)</sup> Siehe Z. f. Farbenchemie 7, 295.

<sup>59)</sup> E. Knecht, Über den Einfluß des Trocknens auf die Affinität der gewöhnlichen sowie der mercerisierten Baumwolle für Farbstoffe, Soc. of Dyers and Colourists 24, 107.

Bei gewöhnlicher Baumwolle sind die Differenzen unter gleichen Bedingungen außerordentlich gering. Praktisch lassen sich diese Resultate für die Beurteilung fleckiger Färbungen auf mercerisierten Geweben unter Umständen verwerten. Fleckige Stellen können zum Vorschein kommen, wenn die Ware nicht gleichmäßig getrocknet ist oder zufällig an einzelnen Stellen durch hygroskopische Substanzen imprägniert war, die eine ungleichmäßige Farbstoffaufnahme bedingen<sup>60)</sup>.

Eine patentamtlich geschützte Neuerung zum Hervorbringen von Seidenglanz auf Geweben nach dem bekannten Finishverfahren erreicht man durch Einpressen von Mustern, die aus mehreren verschiedenartigen, ineinander übergehenden Seidenglanzeffekten zusammengesetzt sind<sup>61)</sup>. Zu diesem Zweck wird der Stoff der Reihe nach mit 2 oder mehr Walzen in einem oder mehreren Kalandern gepreßt. Jede einzelne Walze besitzt eine derjenigen Gravuren, die sich auf dem Stoffe an den Übergangsstellen vermischen sollen. Auf diesem Wege lassen sich durch Kombination von Streifen, Karos, Kreis- und Arabeskenformen verschiedenartige, ineinander übergehende Muster erzeugen.

Mit dem Studium der Einwirkung des Mercerisations- und des Bleichprozesses auf die Baumwollfaser beschäftigt sich eine Arbeit von Minajeff<sup>62)</sup>. Der Verf. glaubt aus seinen Versuchen schließen zu dürfen, daß die Cuticula der Baumwolle beim Mercerisieren nicht zerstört wird. Auch an gut gebleichten Fasern wurde von Minajeff die Gegenwart der Cuticula festgestellt.

Auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen von gefärbten Fasern<sup>63)</sup> kommt Minajeff zu folgenden, für die Beurteilung des Färbeprozesses der Baumwolle bemerkenswerten Folgerungen : 1. Die Cuticula der gebleichten Fasern übt auf den Färbeprozess keinerlei Einfluß aus. 2. Die schichtartige Struktur der Faserwandung ist wahrscheinlich bedeutungslos, jedenfalls ist ihre Rolle nicht wesentlich. Von Wichtigkeit erscheint die größere Dichtigkeit der Baumwollfaser im Vergleich zu Glanzstoff, womit auch die leichtere Durchdringbarkeit der Glanzstofffasern für die Farbstofflösung in Zusammenhang gebracht werden kann. 3. Eine

<sup>60)</sup> Über moderne praktische Vorrichtungen und Verfahren zum Mercerisieren siehe : D. R. P.-Anmeld. Nr. 41 461. C. G. Haubold, Chemnitz, Vorrichtung zum Entlaugen von mercerisierten Geweben. D. R. P.-Anm. 33 244. Walter Möller, Holtkamp, Vorrichtung zum Zurückgewinnen der beim Mercerisieren von Geweben verwendeten Lauge durch Absaugen. D. R. P.-Anm. 7078. Otto Venter, Chemnitz, Verfahren zum Reinigen und Klären der durch den Mercerisationsprozeß verunreinigten Laugen durch Behandeln mit Kalk. Engl. Pat. 4528/1907. Verbessertes Mercerisationsverfahren für Pflanzenfasern und Textilmaterialien von Heberlein & Co. D. R. P.-Anm. 27 442. Leo Wallach, Mülhausen, Verfahren zum Mercerisieren, bes. von Geweben.

<sup>61)</sup> Joseph Eck & Söhne, Düsseldorf, D. R. P. 197 589, Stoff mit Seidenglanzpressung.

<sup>62)</sup> Z. f. Farbenchemie 7, 17, Zur Frage über die Einwirkung verschiedener Agenzien auf die Baumwollfaser, diese Z. 21, 1247 (1908).

<sup>63)</sup> W. Minajeff, Mikroskopische Untersuchungen von gefärbten Fasern des Glanzstoffes, Z. f. Farbenchemie 7, 36.

gewisse Bedeutung des Kanals der Baumwollfaser läßt sich in der ihm gewöhnlich zugeschriebenen Wirkungsweise nicht abweisen, andererseits ist den möglichen Ablagerungen der Beizen und Lacke im Kanal keine größere Wichtigkeit beizumessen, da dies nur in sehr beschränkter Weise und zwar lediglich von der Seite des abgebrochenen Endes her möglich ist. Daraus wäre ersichtlich, daß den physikalischen Eigenschaften der Faser, der Dicke, Dichte, Capillarität der Fasersubstanz eine höhere Bedeutung zukäme, als ihrer feineren inneren Struktur.

Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften der sogen. toten Baumwolle wurde von Haller ausgeführt<sup>64</sup>). Bei der Behandlung mit Kupferoxydammonium quellen die unreifen oder toten Baumwollfasern nur auf, ohne die charakteristischen Tonnenbildungen zu zeigen, die ihnen eigentümlichen Knickungen verschwinden, auch tritt erst nach längerer Zeit als bei der reifen Faser Lösung ein. Je jünger die Faser ist, um so länger braucht sie zur Lösung, sehr junge Samenhaare gelangen in dem Reagens überhaupt nicht zur Lösung. Durch Chlorzinkjod werden die unreifen Fasern schneller als die reifen schwarzblau gefärbt. Jodjodkaliumlösung erteilt den reifen Samenhaaren sofort ein dunkelgelbes Aussehen, während die andern nur hellgelb erscheinen. Besonders interessante Unterschiede ergeben sich bei der Behandlung mit Natronlauge von 25° Bé. Der Vorgang läßt sich am besten unter dem Mikroskop beobachten. Die normalen Fasern quellen, indem sie mercerisiert werden, auf und nehmen die bekannte stabförmige Gestalt an, wobei die Windungen verschwinden. Im Gegensatz dazu behält die unreife Faser ihre spärlichen Windungen bei, ebenso die Knickungen; doch wird sie heller und durchsichtiger, so daß das Lumen und die Inhaltskörper nur noch ganz undeutlich hervortreten. Für diagnostische Zwecke dürfte das Verhalten der beiden Faserarten im polarisierten Lichte von besonderer Bedeutung sein. Bei gekreuzten Nikols erscheint die unreife Faser im dunkeln Gesichtsfelde nichtleuchtend, demnach nicht doppelbrechend, während die reife Faser im Gegensatz dazu helleuchtend hervortritt. Färbeversuche konnten das praktisch stets beobachtete Resultat bestätigen, daß sich unreife Fasern in der Küpe fast gar nicht anfärben. Das Gegenteil trat jedoch beim Färben mit substantiven Farbstoffen ein. Beim Färben von mit Tannin-Brechweinstein gebeizten Fasergemischen in Methylenblaulösung, ließen die unreifen Fasern nur eine Färbung der Inhaltmassen erkennen. Aus einem mit Indigo gefärbten Gewebe, welches eine große Menge von unreifen, ungefärbten Fasern enthielt, ließen sich die reifen, blaugefärbten mit Hilfe von Kupferoxydammonium aus dem Verbands glatt herauslösen unter Bestätigung des typisch verschiedenen Verhaltens beider Faserarten gegen das genannte Reagens.

Eine Zusammenfassung der Unterscheidungsmerkmale von Baumwolle und Leinen in Geweben veröffentlichte A.

<sup>64</sup>) R. Haller, Beiträge zur Kenntnis der toten Baumwolle, Chem.-Ztg. **32**, 838, diese Z. **21**, 2556 (1908).

Herzog<sup>65</sup>). Die Unterscheidung kann mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden erfolgen. Zu den ersteren gehören die Reiß-, Aufdreh-, Licht- und Verbrennungssproben nach Stöckhardt, sowie die Ölprobe nach Frankenstein. Unter den chemischen Proben sind zu nennen die Schwefelsäureprobe nach Kindt und Lehnert, durch welche Baumwolle gelöst wird, Leinen nahezu ungelöst zurückbleibt, ferner die Färbemethoden, welche übersichtlich in drei Gruppen gebracht werden können. Die erste erstreckt sich auf das unterschiedliche Absorptionsverhalten beider Fasern gegen Metallsalze, die zweite berücksichtigt vorwiegend die geringfügigen chemischen Unterschiede der Zellwände der Baumwollen- und Flachsfasern, während sich die dritte fast ausschließlich auf die der Flachsfaser fast nie fehlenden Begleitbestandteile, wie Oberhaut- und Rindenzellen bezieht, um diese durch geeignete Färbungen besonders hervortreten zu lassen.

Um Baumwolle und Leinen ohne Mikroskop zu unterscheiden, wird eine Probe des fraglichen Materials mit Natronlauge von 40° Bé. mercerisiert<sup>66</sup>). Die Probe wird wie gewöhnlich gewaschen, getrocknet und alsdann in eine Lösung von 30 Teilen Chlorzink, 5 Teilen Jodkalium und 1 Teil Jod in 24 ccm Wasser gelegt. Nach 3 Minuten nimmt man heraus und spült in kaltem Wasser, ohne zu reiben. Die tiefblaue Färbung verschwindet dabei, falls die Probe aus Leinen besteht, dagegen bleibt die Blaufärbung für Baumwolle in der gleichen Zeit, wenn auch abgeschwächt, noch sichtbar.

In neuerer Zeit haben verschiedene Autoren auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß die vegetabilischen Zellmembranen nur unter gewissen Umständen geeignet sind, Metallsalze wie die des Eisens, Chroms, Bleis usw. aufzuspeichern<sup>67</sup>). Es zeigte sich, daß Cellulose erst nach Vorbehandlung mit Laugen die Fähigkeit erhält, minimalste Spuren von Eisen aufzuspeichern, während andererseits Pektinstoffe direkt imstande sind, Eisen- und andere Metallsalze hervorragend zu absorbieren. Der Verf. hat nun den Versuch gemacht, dieses Verhalten zur Unterscheidung der mit Pektinstoffen stark beladenen Flachsfaser und der an Pektinstoffen armen Baumwollfaser heranzuziehen. Am besten geeignet erwiesen sich Salze des Kupfers. Unter den geprüften Faserstoffen zeigte Flachs das größte Aufnahmevermögen für Kupfervitriol. In absteigendem Sinne folgen Baumwolle und Ramie. Annähernd nimmt Flachs ungefähr dreimal und Baumwolle eineinhalb mal soviel Kupfer auf als Ramie. Das gleiche Verhalten konnte auch bei Verwendung von essigsaurem und salpetersaurem Kupfer beobachtet werden. Die mit Kupfersalzen vorbehandelten und gründlich gewässerten Leinen-

<sup>65</sup>) Alois Herzog, Die Unterscheidung von Baumwolle und Leinen, Z. f. Farbenchemie **7**, 183. Siehe auch die gleichnamige Broschüre des Verf., 2. Aufl., Verlag für Textilind., Berlin 1908.

<sup>66</sup>) Unterscheidung von Baumwolle und Leinen ohne Mikroskop, Färber-Ztg. (Lehne) **19**, 148. Nach Österr. Woll- u. Lein.-Ind.

<sup>67</sup>) Molisch, Die Pflanze in ihrer Beziehung zum Eisen, Jena 1892. Molisch, Nachweis von maskiertem Eisen, Ber. d. Deutschen Bot. Gesellsch., **11** usw. (Siehe die Originalabhandlung.)

gewebe lassen schon bei gewöhnlicher Betrachtung Farbenunterschiede im Hinblick auf die den gleichen Bedingungen unterworfenen Baumwoll- und Ramiefasern erkennen. Noch deutlicher gestalten sich die Unterschiede, sobald man der Behandlung mit Kupfersalzen eine solche mit Ferrocyankalium folgend läßt.

Der Stickstoffgehalt der ägyptischen Baumwolle wurde von Schindler<sup>68)</sup> bestimmt. In der rohen Baumwolle konnten nach der Kjeldahl'schen Methode 0,253% Stickstoff nachgewiesen werden. Nach achtstündigem Kochen mit Natronlauge von 1,01 spez. Gew. waren es nur 0,065% und nach achtstündigem Kochen mit einer Natronlauge von 1,05 spez. Gew. nur noch 0,028%. Die letztere Probe enthielt nach vorausgegangenem Bleichen mit einer Chlorkalklösung von 1,075 spez. Gew. noch 0,002—0,003% Stickstoff. Von Knecht konnten folgende Zahlen für Stickstoff festgestellt werden: Rohe amerikanische Baumwolle 0,138% N, rohe Texasbaumwolle 0,150% N, rohe Perubaumwolle 0,280% N.

A. Schweizer<sup>69)</sup> weist darauf hin, daß man das Trocknen der Baumwolle im Konditionierapparat in üblicher Weise mit feuchter Luft der Atmosphäre bei 105—110° nur als eine relative Feuchtigkeitsbestimmung bezeichnen kann. Eine bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknete Baumwolle verliert noch bei 150° Wasser, welches sie bei weiterem Erhitzen auf nur 110° wieder aufnimmt. Konditioniert man eine Baumwollprobe einmal an feuchtem, zum andern Male an trockenem Tage, so ergeben sich Differenzen, die bisher noch nicht genügende Berücksichtigung gefunden haben.

In neuerer Zeit ist man in der mechanischen Weberei dazu übergegangen, die Luft in den Websälen durch geeignete Vorrichtungen zu befeuchten<sup>70)</sup>. Die Vorteile, welche man dadurch erzielt, bestehen nicht nur darin, die Luft reiner zu erhalten, sondern man erzielt auch einen ganz erheblichen Einfluß auf die Haltbarkeit der Garne, d. h. auf ihr Dehnungsvermögen und ihre Zerreißfestigkeit. Dabei kommen naturgemäß die Kettgarne besonders in Frage. Daß neben der guten Qualität der letzteren ein entsprechender Feuchtigkeitsgehalt in der Weberei eine große Rolle spielt, hat der Verf. der angezogenen Abhandlung durch Anstellung einer großen Anzahl von Zerreißversuchen an verschiedenen Arten von Geweben zu beweisen gesucht.

Nach den Auslassungen von H. Tamin<sup>71)</sup> erweist es sich bei der Herstellung von hydrophiler Baumwolle (Verbandwatte) nicht nötig, unter Druck abzukochen, wenn der zum Kochen ver-

wendeten Lauge nur ein Lösungsmittel für Baumwollwachs, wie z. B. Harzseife, zugesetzt wird.

Zur Prüfung von Halbwollgeweben auf ihren Baumwollgehalt wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: 5 g des Materials mit 100 ccm Natronlauge von 3° Bé. 1/4 Stunde kochen, filtrieren durch appeturfreien Kattun, waschen mit heißem Wasser, dann mit schwach salzsäurehaltigem, heißem Wasser und wieder mit heißem Wasser. Nach dem Trocknen 4% addieren. Gewicht = Baumwolle<sup>72)</sup>.

Eine Erscheinung, die sich auch anderwärts nicht selten zu zeigen pflegt, wurde in der Färberei des Cotonificio Hüsey in Creva in Italien seit längerer Zeit beobachtet. Es handelte sich um Baumwollsatins, die mit Oxydationsschwarz gefärbt und mit Seidenfinish versehen waren. Die Ware hatte nach dem Sengen auf der Plattensenge in der Kette an Stärke bedeutend verloren, während der Schuß unverändert blieb<sup>73)</sup>. Nach dem Färben des Oxydationsschwarz war die Ware bereits so morsch geworden, daß man sie kaum noch so viel Wärme und Druck aussetzen konnte, als zur Erzeugung des Finish erforderlich ist. Wie die nähere Untersuchung ergab, war auch hier, wie in den meisten ähnlichen Fällen, die anderweitig vorkamen, der Zusatz von Magnesiumsalzen, namentlich von Chlormagnesium beim Schlichten der Kette die Veranlassung dieser bedauerlichen Erscheinung. (Schluß folgt.)

## Über die Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen.

(Mitteilung aus dem Untersuchungsamt der Stadt Berlin.)

Von G. FENDLER und L. FRANK.

(Eingeg. d. 21. 12. 1908.)

Für die Beurteilung des Wertes von Seifen ist die Bestimmung ihres Gehaltes an Fettsäuren oder richtiger an „Gesamtfett“ unerlässlich. Unter Gesamtfett versteht man die Summe der in der Seife enthaltenen „fettartigen“ Bestandteile, also der Fettsäuren, des Neutralfettes, des Unverseifbaren, der Harzsäuren u. a. m. In der Regel besteht das „Gesamtfett“ aus den Fettsäuren und den geringen Mengen an „Unverseifbarem“, welche in dem für die Fabrikation der Seife verwendeten Fette enthalten waren. Die Bestimmung des Gesamtfettes ist daher in den meisten Fällen identisch mit einer Bestimmung der Fettsäuren.

Es fehlt nicht an Methoden, welche zu diesem Zweck ausgearbeitet worden sind. Die ursprünglich fast ausschließlich angewandte „Wachskuchenmethode“ genügt schließlich nicht mehr allen Anforderungen an Genauigkeit. Es wurden andere Methoden empfohlen, von denen diejenigen sich

<sup>72)</sup> Heinisch, Über die Prüfung der Halbwollgewebe auf ihren Baumwollgehalt, Brüner Monatschrift f. Textilind. 15, 330 (1908).

<sup>73)</sup> J. Donninelli, Faserschwächung bei Baumwollstückware infolge der Anwesenheit von Magnesiumsalzen im Appret. Monatschrift f. Textilind. 23, 282 (1908); nach Rev. mat. col.

<sup>68)</sup> A. Schindler, Der Stickstoffgehalt der ägyptischen Baumwolle, J. Dyers and Colourists 24, 106 (1908).

<sup>69)</sup> A. Schweizer, Die mikroskopischen Eigenschaften der Baumwolle, Monatschrift f. Textilind. 23, 139 (1908). Siehe auch: Verbesserte Konditioniermaschine von Knowles & Co., Globe Works in Bradford, Österr. Woll- u. Lein.-Ind. 28, 705 (1908).

<sup>70)</sup> Einfluß der Feuchtigkeit auf die Haltbarkeit der Garne, Österr. Woll- u. Lein.-Ind. 28, 25.

<sup>71)</sup> H. Tamin, Herstellung hydrophiler Baumwolle, Rev. mat. col. 12, 313 (1908).