

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 10.

10. März 1911.

### Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1910.

Von Dr. W. MASSOT.

(Eingeg. 3.2. 1911.)

#### 1. Faserstoffe mit Seidenglanz.

##### 1. Kunstseide a. n.

Zusammenfassende Berichte über den gegenwärtigen Stand der Kunstseidenindustrie wurden in der letzten Zeit von B e l t z e r <sup>1)</sup>, von B i l l i t <sup>2)</sup> sowie von D r e a p e r <sup>3)</sup> veröffentlicht.

Im Hinblick auf die Nitrokunstseiden sind die nachfolgenden, in der Literatur zerstreut aufzufindenden Mitteilungen von Interesse.

Über das Denitrieren von Nitrocellulosefäden bei der Herstellung von Kunstseide äußerte sich A. D u l i t z <sup>4)</sup>. Ungleichmäigkeiten im Stickstoffgehalt der Kunstseide von 0,1% geben sich beim Färben der Seide durch Auftreten von Streifen zu erkennen und können die Ware minderwertig machen. Praktisch kann eine Kunstseide mit 0,05% Stickstoffgehalt als genügend weit denitriert angesehen werden, und es ist auch bisher ohne völlige Zerstörung der Faserform noch nicht gelungen, das Entfernen der Nitrogruppen so weit durchzuführen, daß die Seide mit Diphenylamin und Schwefelsäure nicht mehr unter Blaufärbung reagierte. Für ein gleichmäiges Ausdenitrieren der Kunstseide sind die folgenden Punkte maßgebend. 1. Ein gleichmäiger Nitrocellulosefaden von stets gleichem Stickstoffgehalt, hergestellt bei gleicher Schrumpfungsart und gleicher Schrumpfungsdauer. 2. Ein gleichmäiger Wassergehalt der in die Denitrierlaugen eingehängten Fäden. 3. Eine stets gleiche Menge Denitrierflüssigkeit auf 1 kg Nitrocellulose. 4. Eine gleichmäige Zusammensetzung der Denitrierbäder. 5. Eine gleiche Anfangstemperatur derselben. 6. Eine gleichmäige Erwärmung bzw. Abkühlung der Laugen während des Prozesses und 7. eine gleiche Zeitdauer der Einwirkung der Denitrierflüssigkeit auf die Fäden. Als Denitrierungsmittel werden im Großbetriebe meist Calcium- und Natriumsulfhydratbäder mit verschiedenen Zusätzen verwandt. Um ganz sicher

zu gehen, daß die Kunstseide völlig denitriert ist, läßt man sie vielfach über den vermuteten Endpunkt der Reaktion hinaus noch einige Minuten in den Bädern, doch verläuft ein solches Verfahren stets auf Kosten der Festigkeit des Produktes. Der Vf. der zitierten Abhandlung, deren Ausführungen wir im vorstehenden gefolgt sind, spricht die Ansicht aus, daß die bei der Denitrierung austretenden  $\text{ONO}_2$ -Gruppen indirekt eine Oxydation der Cellulose hervorrufen könnten. Da eine durch Oxydation mit Salpetersäure hergestellte Oxycellulose in siedendem Ammoniak völlig löslich ist, so würde auch hier das bei der Denitrierung mit Sulfhydraten stets mitentstehende Ammoniak eine teilweise Lösung der Oxycellulose hervorrufen können und dadurch je nach der Menge der in der Faser gebildeten Oxycellulose und der Zeitdauer des Verweilens der Seiden in den Bädern die Festigkeit der Waren leiden und schwanken können.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Denitrieren von Kunstseide wurde der C o m p a g n i e d e l a s o i e B e a u l i e u patentiert <sup>5)</sup>. Die Nitrocellulosefäden werden in ungezwirntem Zustande, nachdem sie von der in ihnen enthaltenen Luft befreit worden sind, der denitrierenden Flüssigkeit unterworfen. Zur Aufnahme der ungezwirnten Cellulosefäden dienen Hohlspulen, die mit Durchlochungen für den Durchtritt der denitrierend wirkenden Flüssigkeit versehen sind. (Näheres in dieser Z. l. c.)

Nach einem Verfahren von L e d e r e r <sup>6)</sup> werden Lösungen von Nitro- und Acetylcellulose zu Fäden oder Films verarbeitet und dann denitriert. Das neue Material soll in sich die Vorteile der beiden Arten von Kunstseide vereinigen und billiger herzustellen sein als Acetatseide, auch läßt sich das Produkt im Gegensatz zur Acetatseide färben. In Betracht kommen Lösungen, welche aus sechs Teilen Trinitrocellulose, zwei Teilen Triacetatcellulose, 27 Teilen Aceton und 16 Teilen Acetylentetrachlorid bestehen. Man erhält auf diese Weise eine völlig homogene Masse, obgleich Aceton für sich Acetylcellulose nicht löst, ebensowenig wie das Acetylentetrachlorid die Nitrocellulose.

Das Hexa-, Tri- und Mononitrat der Cellulose besitzen ein voneinander ganz verschiedenes Absorptionsvermögen für basische Farbstoffe. Das Hexanitrat gibt eine blassen Färbung, das Mononitrat eine sehr dunkle Färbung, während das Trinitrat in dieser Beziehung in der Mitte steht. Auffallend ist die Beobachtung, daß eine denitrierte, für basische Farbstoffe empfängliche Kunstseide durch erneute Stickstoffzufuhr mit Hilfe noch-

<sup>1)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) 21, 54 (nach Moniteur Scient.).

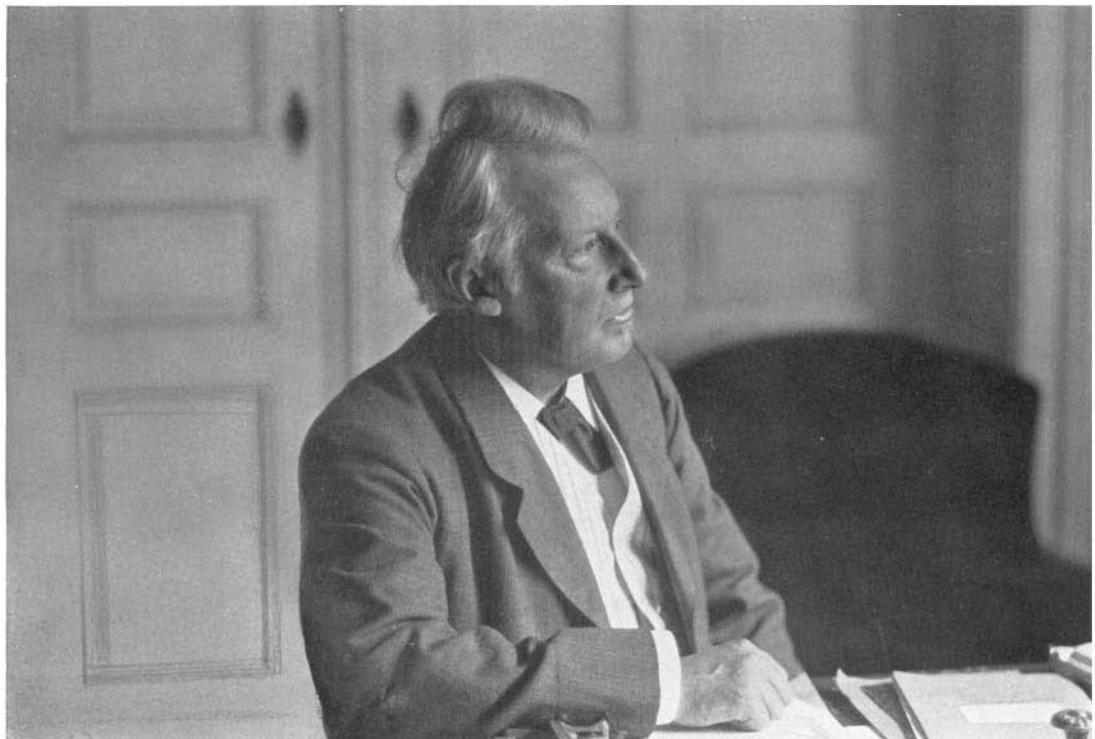
<sup>2)</sup> Génie civ. 55, 451—453. 1909. Diese Z. 23, 143. Pariser Seiden- und Kunstseidenindustrie.

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 34, 4. Diese Z. 23, 959. Kunstseidenindustrie. Vgl. auch A. Klein, Cellulose, Holz, Papier, Kunstseide. Chem.-Ztg. 34, 521, 530. Diese Z. 23, 1199 (1910).

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 34, 989. Über die Nitration der Baumwolle und Beiträge zur Kenntnis der Cellulose siehe Dr. Pies t. Diese Z. 23, 1009 (1910).

<sup>5)</sup> D. R. P. 217 128. Diese Z. 23, 384 (1910).

<sup>6)</sup> Englisches Patent 11 625. Verbesserungen bei der Herstellung von Celluloseverbindungen unbestimmter Formen.



J. K. van't Hoff.

maliger Nitrierung keine Anziehungskraft für basische Farbstoffe mehr ausübt<sup>7).</sup>

Als Lösungsmittel für Nitrocellulose oder Celluloid werden Epi- oder Dichlorhydrin in Vorschlag gebracht<sup>8).</sup>

Schäden auf Nitrokunstseiden, Nachlassen des Glanzes, der Färbung, sowie Morschwerden des Fadens sind vereinzelt beobachtet worden und konnten auf die Gegenwart von freier Schwefelsäure auf der ungefärbten Seide zurückgeführt werden<sup>9).</sup>

Verunreinigungen von Holzzellstoff mit Holzgummi, Harzen usw. erschweren die Verarbeitung auf Nitrocellulose, d. h. auf Kunstdänen und beeinträchtigen auch die Beschaffenheit der fertigen Gebilde. Es wird vorgeschlagen, den Holzzellstoff zur Beseitigung dieser Mängel mit verd. Lösungen von Alkalcarbonaten unter vorsichtigem Zusatz von Schwefelalkalien oder von ätzenden Alkalien unter Druck zu kochen<sup>10).</sup>

Zum Wiedergewinnen von Ätheralkohol bei der Herstellung von Nitroseide werden die Spindeln, welche zum Aufwickeln der Fäden dienen, durch eine mit Wasser bespülte Walze derart gedreht, daß der Ätheralkoholgehalt der Seide durch die nasse Walze, welche die aufgewickelte Seide fortwährend berührt, ausgelaugt wird. Das Zuführen des Wassers soll derart geregelt sein, daß die ablaufende Flüssigkeit etwa 14% Ätheralkohol enthält. Letzteren gewinnt man alsdann durch Abdestillieren<sup>11).</sup>

Reichliches Material liegt auf dem Gebiete der Gewinnung der Kupferoxydammnonkunstseiden vor.

E. Berlin<sup>12)</sup> hat in Gemeinschaft mit A.-G. Innes den Prozeß der Darstellung von Glanzstoffkunstseide und die Eigenschaften von Kupferoxydammnoncellulose untersucht.

Aus den vorliegenden Beobachtungen läßt sich folgern, daß in konz. Kupferoxydammnonlösungen neben Kupfertetraminhydroxyd auch noch kolloidales Kupferhydroxyd enthalten ist. Die Viscosität von Kupferoxydammnoncellulolösungen hängt von der Vorbehandlung der Cellulose, von der gelösten Menge Cellulose und vom Alter der Lösung ab. Alkalien fällen ein weniger stark abgebautes Produkt als Säuren. Neutralsalze fällen fast reine,

<sup>7)</sup> Joseph Schneider, Über die Einwirkung einiger Säuren auf Baumwolle. J. of the Soc. of Dyers 1910, 25—27. Lpz. Färberztg. 59, 182. Diese Z. 23, 1098. (1910).

<sup>8)</sup> Verfahren, den durch Gaufrage erzeugten Seidenglanz auf Geweben durch Behandlung mit Nitrocelluloseslösungen gegen schädigende Feuchtigkeitseinflüsse zu schützen. D. R. P. 222 777. Diese Z. 23, 1744 (1910).

<sup>9)</sup> S. Culp, Über fehlerhafte Kunstseide. Färber-Ztg. (Lehne) 21, 141. Diese Z. 23, 1583 (1910).

<sup>10)</sup> Reinigung und Vorbereitung von Handelsholzzellstoff für die Herstellung von Kunstdänen aus Nitrocellulose usw. D. R. P. 219 085.

<sup>11)</sup> Die Wiedergewinnung des bei Herstellung künstlicher Seide nach Chardonnet verwendeten Ätheralkohols. A. Vajdaly. Vegyeszeti Lapok, Budapest, 4, 103.

<sup>12)</sup> Über Glanzstoffkunstseide. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, München, 18.—22./5. 1910. Diese Z. 23, 987. Chem.-Ztg. 34, 532.

kupferarme Cellulose. Sauerstoff wird gierig absorbiert, ein Umstand, der ein Zurückgehen der Viscosität bedingt und die Bildung stark abgebauter Oxycellulose von geringer Festigkeit beim Verarbeiten herbeiführt. Formaldehyd fällt ein in Ammoniak lösliches, grünblaues Pulver mit 62% Cellulosegehalt. Alkohol fällt ein Gemisch von Cellulose und entwässertem, schwarzem Kupferoxyd, das nicht mehr in Ammoniak gelöst werden kann.

Die zur Auflösung von Cellulose dienenden kolloidalen Kupferoxydammnonlösungen können wesentlich nach zwei verschiedenen Arten gewonnen werden. Man behandelt z. B. Kupfersulfatlösungen mit Natronlauge und Ammoniak in bestimmter Menge und Verdünnung und dialysiert. Auflösungen dieser Art enthalten fast stets Verbindungen, jedenfalls Natriumverbindungen, welche durch Filtrieren oder Dialyse nicht beseitigt werden können, und deren Gegenwart die nachteilige Wirkung zugeschrieben wird, daß der Faden leicht zerreißt, und der Glanz vermindert wird. Im zweiten Falle leitet man kohlensäurefreie Luft durch Kupferdrehspäne, welche sich in Ammoniakwasser befinden, bei gleichzeitiger Gegenwart von Natronlauge. Während die nach dem ersten Verfahren gewonnenen Flüssigkeiten nur etwa 30 g Cellulose pro Liter zu lösen vermögen, wird die Lösungsfähigkeit für den zweiten Fall mit 120 g Cellulose auf das gleiche Flüssigkeitsvolumen angegeben. Eine für die Herstellung spinnfähiger Cellulolösungen besonders geeignete Flüssigkeit erhält man<sup>13)</sup> durch Mischen von 400 ccm Kupferoxydammnonlösung der ersten Darstellungsrichtung mit 600 ccm der Flüssigkeit der zweiten Methode. Die Auflösung der reinen Cellulose erfolgt in der Kälte.

Die Auflösung der Cellulose in Kupferoxydammnon wird durch Temperaturerniedrigung begünstigt. Die Abkühlung der Lösung wird nach dem nachfolgenden Verfahren in folgender Weise erreicht<sup>14).</sup> Die mehrmals gewaschene, mit Wasser getränkete Cellulose wird über dem Kupferoxydammnon gelagert. Beim Durchblasen von Luft durch die Lösung wird dieser ein Teil des Ammoniaks in Gasform entzogen, welches in die über der Lösung befindliche feuchte Cellulose eindringt und das dieser anhaftende Wasser damit sättigt, während die von Ammoniak befreite Luft aus dem Behälter entweicht. Durch die Entwicklung von Ammoniak aus der Lösung entsteht in dieser eine Abkühlung, welche zum guten Verlauf der Reaktion beiträgt, wenn die anfangs über der Flüssigkeit lagende Cellulose in diese gebracht wird und mit Hilfe von Rührwerken zur Lösung kommt.

Nach O. Müller<sup>15)</sup> geht man zur Herstellung einer Cellulosespinnlösung in der Art vor, daß man Kupfersalze in trockenem Zustande mit kau-

<sup>13)</sup> Amerikan. Patent 947 715. A. Leccoeur, Rouen, übertr. auf Soc. Anon. le Crinoid, Rouen.

<sup>14)</sup> D. R. P. 216 669. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammnoncellulolösungen. G. Guadagni.

<sup>15)</sup> Engl. Pat. 18 342. Verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Cellulosespinnlösung. Siehe auch Verfahren zur Herstellung verspinnbarer Kupferoxydammnoncellulolösungen. Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. Aachen. D. R. P.-Anm. R. 26 760. Diese Z. 23, 2447 (1910).

stischen Alkalilösungen behandelt. Danach gibt man Ammoniak hinzu und die trockene Cellulose oder Celluloseersatz, z. B. Baumwollsamenhülsen. Nach erfolgter Lösung kann die Flüssigkeit zu Spinnzwecken unter Benutzung von sowohl sauren als auch alkalischen Fällungsmitteln Anwendung finden. Zur Vermeidung der Abscheidung von Kupferoxydiammonverbindungen in der Spinnflüssigkeit haben sich Zusätze von Oxalsäure, Zucker, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure usw. geeignet erwiesen.

Nach R. P. a l i k o w s k y<sup>16)</sup> dient als Lösungsmittel für Cellulose Kupferoxychlorid im Verein mit Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung soll sich in der Kälte schneller vollziehen als nach anderen Methoden. Als Fällflüssigkeiten dienen verdünnte Säuren.

Um die Menge des in Lösung gehenden Kupfers bei der Behandlung mit Ammoniak und Luft zu vergrößern, bringt man 2% Zucker oder Melasse in eine 20%ige Ammoniaklösung, mischt diese Flüssigkeit wieder mit 15- bis 20%iger Ammoniaklösung und mit Kupferspänen und preßt 6-8 Stunden lang Luft ein. Auf diese Weise erhält man Lösungen mit 5% Kupfergehalt, die etwa 8% Cellulose zu lösen vermögen<sup>17)</sup>.

Um die Haltbarkeit der Spinnlösungen zu vergrößern, wird ein Zusatz von Kohlehydraten empfohlen<sup>18)</sup>. Z. B. wird in einer Knetmaschine eine Kupferoxydiammoncelluloseslösung mit 7% Cellulose bereitet, wobei man, um die Löslichkeit des Kupferoxydhydrates in Ammoniak zu erhöhen, etwas Glycerin zusetzt. Der erhaltenen Lösung fügt man etwa 35% vom Gewichte der Cellulose an Kartoffelsirup zu.

Zur Vermehrung der Haltbarkeit von ammoniakalischen Kupferoxydlösungen wird entweder während oder nach der Herstellung dieser Lösungen eine geringe Menge irgendeiner organischen Substanz, z. B. Kohlehydrate, Pflanzengummi, zugesetzt, auch Glycerin, Mannit, erweisen sich geeignet<sup>19)</sup>. Als solche die Haltbarkeit der Lösung begünstigende, die Abscheidung von Kupferoxyd beim Stehen an der Luft beseitigende Zusätze kommen ferner Natriumkaliumtartrat in Mischung mit sauerstoffreichen anorganischen Salzen wie Ammoniumper-sulfat, Ammoniumperchlorat, Kaliumpermanganat in Betracht und zwar in Mengen von 1 bis 2 Prozent<sup>20)</sup>.

Als Fällmittel für Kupferoxydiammoniakcelluloseslösungen werden neben den bekannten Hilfsmitteln saure schweflige-saure Salze vorgeschlagen<sup>21)</sup>.

<sup>16)</sup> D. R. P. 222 624.

<sup>17)</sup> H. Bernstein. V. S. A. Pat. 965 273 und 965 557.

<sup>18)</sup> Herstellung haltbarer Spinnlösungen. Glanzfäden A.-G. Berlin. D. R. P. 228 872.

<sup>19)</sup> Verfahren zur Herstellung haltbarer ammoniakalischer Kupferoxydlösungen. Engl. Pat. 4872. Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart u. Schulz.

<sup>20)</sup> Darstellung von Cuprammoniumlösungen. V. E. Mertz, Fallowfield, V. St. Am. Pat. 954 984. Siehe auch: P. Friedrich, Gewinnung beständiger Lösungen für Herstellung von Kunstseide und anderer Produkte. Franz. Pat. 404 372 und V. E. Mertz, Darstellung von Kupferoxyd-ammonverbindungen. Engl. Pat. 1148/1909.

<sup>21)</sup> Herstellung glänzender Fäden aus Kupferoxydiammoniakcelluloseslösungen. Hanauer Kunstseidenfabrik G. m. b. H. D. R. P. 221 041.

Diese ermöglichen bequemes Arbeiten, sofortiges Durchkoagulieren und die Herstellung dünner Fäden. Alles Ammoniak der Spinnflüssigkeit wird durch die Bisulfite neutralisiert, so daß keine Belästigung der Arbeiter durch Ammoniakdämpfe entstehen soll. Wiedergewinnung von Ammoniak und Auswaschen des Kupfers lassen sich ohne Schwierigkeiten bewerkstelligen.

Nach einem anderen Patente derselben Gesellschaft<sup>22)</sup> lassen sich zur Fällung der Kupfercelluloseslösungen vorteilhaft Salze des Ammoniaks in wässriger Lösung verwenden. Ihre Wirkung wird nicht allein als physikalisch aufgefaßt, sondern sie treten auch chemisch mit den zu koagulierenden viscoen Lösungen in Wechselwirkung, indem sie den Fäden bei der Koagulation sowohl das Kupfer als auch das Ammoniak entziehen unter Bildung von Kupfertetraminsalzen, die sich durch Auswaschen mit Wasser, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Essigsäure, völlig entfernen lassen. Zur Erhöhung von Glanz und Festigkeit der Fäden wird eine Nachbehandlung mit Lauge vorgenommen.

Um den Spinnflüssigkeiten beim Austreten aus den Capillaren die Neigung zur Tropfenbildung zu nehmen, kommen Druck und niedere Temperatur zur Anwendung. Um beides entbehrlich zu machen, werden Zusätze von ricinusölsaurem Natrium, von Glycerin oder von Gelatine zur Lösung empfohlen, welche dazu angetan sind, die Zähflüssigkeit der Lösung zu erhöhen<sup>23)</sup>.

Die durch Streckung der zunächst aus konz. Kupferoxydiammoncelluloseslösungen in langsam wirkenden Fällbädern erhaltenen dicken Fäden, gewonnenen feinen Fäden, kleben leicht aneinander und liefern leicht ein hartes, roßhaarähnliches Produkt. Dieser Mangel läßt sich beseitigen, wenn man die in dem langsam wirkenden Fällmittel erzeugten Fäden noch vor dem Absäuern mit konz. Alkalilauge nachbehandelt. Die aus der konz. Kupferoxydiammoncelluloseslösung zunächst erzeugten dicken Fäden werden in schwach alkalischen Bädern fein gestreckt, danach durch Natronlauge von 30% Bé. gezogen und dann entweder sofort beim Aufwickeln oder nach einiger Zeit lose im Strang angesäuert<sup>24)</sup>.

Durch eine geeignete Vorrichtung<sup>25)</sup> wird das Spinnen der Fäden von dem Eigengewichte derselben unterstützt durch ein Fließen der Fällflüssigkeit in der Bewegungsrichtung der Fäden, die, nach abwärts gezogen, die Flüssigkeitsmasse in Strömung versetzen. (Näheres siehe die Patentschrift.)

Waschung und Trocknung der Fäden lassen sich schneller beendigen, wenn die eben geförmten

<sup>22)</sup> Herstellung glänzender Cellulosegebilde aus Kupferoxydiammoncelluloseslösungen. Hanauer Kunstseidenfabrik G. m. b. H. D. R. P. 222 873. Über die Herstellung von Fäden aus Fibroin und Kupferoxydiammonak, siehe D. R. P. 223 294. P. Follett und G. Ditzler.

<sup>23)</sup> Herstellung von Kunstoffäden aus Kupferoxydiammoncelluloseslösung. Hanauer Kunstseidenfabrik. D. R. P. 220 711.

<sup>24)</sup> Herstellung von künstlichen Fäden aus Kupferoxydammonecelluloseslösungen. Gebr. Übel. D. R. P. 225 161. Herstellung künstlicher Fäden aus Celluloseslösungen. Philipp Bechtle. D. R. P.-Anm. 55 195. Diese Z. 23, 2056.

<sup>25)</sup> Apparat zur Gewinnung von Kunstoffäden. R. Linkmeyer. D. R. P. 222 131.

Gebilde, durch ein Bad von Magnesiumsulfat oder von ähnlichen Salzen, die eine in Wasser unlösliche, für die Cellulosegebilde unschädliche Base enthalten, gezogen werden. Abscheidungen von Magnesium- oder Aluminiumhydroxyd können durch Schwefelsäure wieder in Lösung geführt werden. Die völlige Entkupferung erfolgt bei feinen Fäden erst nach der Verzirnung und weiteren Verarbeitung<sup>26).</sup>

Auf die Herstellung von Viscose seide bezüglich, mögen folgende Angaben hier ihren Platz finden.

Zum Anreichern und Reifmachen wird die Viscose nach dem Filtrieren in ein Gefäß befördert, welches man auspumpen und auch unter Druck setzen kann. Dasselbe ist mit einem Rührwerk versehen. Doppelte Wandungen gestatten beliebiges Erhitzen des Inhaltes. Temperatur und Luftverdünnung werden so geregelt, daß die Verdampfung des Wassers bei 32—35° stattfindet. Durch den entweichenden Wasserdampf werden gleichzeitig Luft und schwefelhaltige flüchtige Produkte weggeführt, wobei die Masse zur Konzentration und zur Reife kommt. Nach ein bis zwei Stunden ist die Viscose so weit eingedickt, daß sie zur weiteren Verarbeitung herangezogen werden kann<sup>27).</sup>

Nach Lienfeld<sup>28)</sup> erhält man durch Behandlung von Viscose und deren Derivaten mit mangansauren Salzen, übermangansauren Salzen oder mit anderen Körpern, welche ganz dieselben Oxydationseigenschaften besitzen, Produkte von ganz besonderem Verhalten. Dieselben zeigen nämlich in trockenem Zustande Haltbarkeit und sind löslich in verd. Alkalien. Werden gewisse Bedingungen bei ihrer Herstellung beobachtet, so können dieselben auch in Ammoniak und sogar in warmem Wasser aufgelöst werden.

Sthenose seide<sup>29)</sup> wird von den Fürst Guido Donnersmärkischen Kunstseiden- und Acetatwerken in Sydowsaue als Spezialartikel hergestellt<sup>30).</sup> Die nach dem D. R. P. 197 965 behandelten Kunstfäden oder die mit einem Aldehyd und einer Säure zwecks Erhöhung der Festigkeit getränkten und dann weiter behandelten Produkte dieser Art besitzen beim Färben ein geringeres Farbstoffaufnahmevermögen. Dieses läßt sich durch Einwirkung von Alkalien und durch Oxydationsmittel unter gewissen Bedingungen wieder erhöhen, ohne daß die Festigkeit wesentlich beeinträchtigt würde. Man weicht die in Frage kommenden Fasern warm oder kalt in Ätznatron oder Ätzalkalilauge ein, ev. unter Mitwirkung eines Hypoehl-

<sup>26)</sup> Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen unmittelbar trockenbarer Cellulosegebilde in Form von gröberen oder feineren Fäden oder Films. Vereinigte Glanzstofffabriken-A.-G. Elberfeld. D. R. P. 218 490. Siehe auch E. Crumière, Entkupferung von mittels ammoniakalischer Kupferoxydcelluloseslösungen erzeugten künstlichen Gebilden. D. R. P. 228 504.

<sup>27)</sup> Anreichern und Reifmachen von Viscoselösungen. Société Française de la Viscose Paris. D. R. P. 223 736.

<sup>28)</sup> Leipz. Färberztg. 59, 67.

<sup>29)</sup> Siehe diese Z. 21, 1731 (1908). Beltzer, Gegenwärtiger Stand der Kunstseideindustrie.

<sup>30)</sup> Leipz. Färberztg. 59, 402. 426.

rites. Am besten sollen sich schwache Laugen bei verlängerter Einwirkungsdauer eignen<sup>31).</sup>

Zur Entfernung des Wollmusselingrundes, auf welchen zwecks Herstellung von Stickereien Viscoseseide aufgestickt wurde, muß die zur Verwendung gelangende kaustische Alkalilauge in möglichst geringer Konzentration angewandt werden, um den Glanz der Seide nicht zu beeinträchtigen. Mit einer Ätznatronlösung von 2½° Bé. Stärke, bei 80°, können gute Resultate erhalten werden<sup>32).</sup> Der geringe Glanzverlust der Viscoseseide kann durch Schönen in einem sauren Avivagebade wieder ausgeglichen werden. Das Material wird in drei aufeinanderfolgenden kaustischen Natronbädern behandelt. Durch gründliches Waschen entfernt man das Alkali. Von großer Wichtigkeit ist das Fernhalten von Kalksalzen aus den zu benutzenden Lösungen, um die Bildung von gelbgefärbten, unlöslichen Verbindungen aus lanuginsaurem Kalk, der den Glanz der Seide sehr beeinträchtigt, zu vermeiden.

Ausführliche Mitteilungen über die Eigenschaften der Acetate seide liegen von Herzog vor<sup>33).</sup> Durch ihre Nichtquellbarkeit in Wasser läßt sich die Acetatkunstseide von allen übrigen Produkten dieser Art unterscheiden. Im Mittel wurde die Faserbreite von Herzog zu 42,3  $\mu$  gefunden. Auffallend groß war die Gleichmäßigkeit der Breite der untersuchten Fasern, welche nur von den Einzelgebilden der Gelatineseide erreicht wird. Die Querschnitte der Fasern erwiesen sich oval bis kreisrund mit relativ groben Einkerbungen. Auch unregelmäßig rechteckige Querschnitte waren aufzufinden. Die neuere Acetatseide weicht in ihrem mikroskopischen Bilde nicht unwesentlich von den älteren Fabrikaten ab, die eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den Kollodiumseiden zeigten. Bei der ultramikroskopischen Prüfung läßt sich die Acetatkseide von den Kollodiumseiden nicht unterscheiden, in allen Fällen erscheinen lichtschwache, durch mehr oder weniger häufige Verunreinigungen gestörte Netzstrukturen. Die Maschen des Netzwerkes sind längs gestreckt. Besonders beachtenswert ist die von Herzog festgestellte Tatsache, daß die Acetatkseide in genäßtem Zustande eine erhebliche Festigkeitsabnahme erfährt. Während die Rißfestigkeit in lufttrockenem Zustande zu 226,25 g bestimmt wurde, betrug dieselbe in feuchtem Zustande nur 128,25 g. Früheren Angaben nach sollte die Festigkeit der Acetatkseide in feuchtem Zustande sich nicht wesentlich von der in trockenem Zustande ermittelten unterscheiden, und gerade in diesem Verhalten erblickte man eine sehr wertvolle Eigenschaft der neuen Seide.

Bei der Einwirkung chemischer Reagenzien ist

<sup>31)</sup> Erhöhung der Farbstoffaufnahmefähigkeit von Kunstfasern u. dgl. aus Cellulose. Fürst G. Donnersmärkische Kunstseiden- und Acetatwerke Sydowsaue. D. R. P. 219 848.

<sup>32)</sup> M. Saget, L'Ind. Textile 1909, 234.

<sup>33)</sup> Zur Kenntnis der neueren Acetatkseide. Chem.-Ztg. 34, 547. Diese Z. 23, 1390 (1910). Über die Herstellung von Celluloseacetat aus Cellulose, siehe Ch. F. Cross u. J. F. Briggs. D. R. P. 224 330. Diese Z. 23, 2056. Siehe auch C. G. Schawabe, Die Acetylierung der Baumwollcellulose. Diese Z. 23, 433 (1910).

bemerkenswert, daß Chlorzinkjod eine Gelbfärbung, nicht Blauschwarzfärbung erzeugt. Eisessig löst in der Kälte, Kupferoxydammoniak bewirkt keine Lösung. Die Acetatseide besitzt eine nur schwache spezifische Doppelbrechung. Sie steht in dieser Hinsicht zwischen der noch schwächer brechenden Gelatineseide und der stärker brechenden Celluloseseide. Zwischen gekreuzten Nikols erscheinen Polarisationsfarben, welche sich von Dunkel-bis Hellgrau erster Ordnung bewegen. Die Acetatseide unterscheidet sich also auch in diesem Punkte von den anderen Kunstseiden, welche einen lebhaften Farbenwechsel zeigen. Die Ursache liegt in der sehr geringen spezifischen Doppelbrechung der Acetatseide. Der Lichtbrechungskoeffizient ist äußerst niedrig. In Glycerin betrachtet, hebt sich die Faser unter dem Mikroskop kaum vom Gesichtsfelde ab. Im allgemeinen stimmt die Faser in ihrer mittleren Lichtbrechung mit Citronenöl überein, in welchem sie demzufolge nahezu unsichtbar wird.

Die Herstellung von künstlichen Fäden usw. aus Celluloseacetat erreicht man nach den Angaben der Fürst Guido Donnersmarck'schen Acetatwerke durch Einspritzen einer Lösung von Celluloseacetat in Ammoniaksäure in ein aus Wasser oder wässrigeren Flüssigkeiten bestehendes, ev. mit Zusätzen bestehendes Fällungsbad<sup>34)</sup>.

Zur Herstellung eines Überzuges von Acetylcellulose auf cellulosehaltigen Stoffen<sup>35)</sup> werden Garne, Gewebe, Papier usw. kurze Zeit in Essigsäureanhydrid, welches 0,5% Schwefelsäure enthält, eingetaucht, wodurch diese Materialien, je nach der Dauer der Einwirkung, mit einer dünneren oder dickeren Schicht von Acetylcellulose überzogen und dann durch Waschen mit Wasser von dem Säureüberschub befreit werden. Neben Wasserdichte entsteht eine glänzende Oberfläche.

Um Fäden, Gebilde, Überzüge, Platten usw. aus Cellulosefettsäureestern zu färben, macht man der zur Verwendung kommenden Cellulosefettsäureesterlösung oder dem zur Herstellung celluloidartiger Körper nötigen Erweichungsmittel einen Zusatz von Acetin oder von anderen wasserlöslichen Estern des Glycerins und läßt die Lösung entweder zu einer Folie verdunsten, oder man stellt Fäden daraus her. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels färbt man mit wässriger Farbstofflösung, welche nach der Menge des Acetinzusatzes eine mehr oder weniger satte Nuance erzeugt<sup>36)</sup>.

Schließlich möge noch einiger die Herstellung von Kunstseide im allgemeinen angehender Mitteilungen kurz Erwähnung getan sein. Zur Gewin-

<sup>34)</sup> D. R. P.-Anm. D. 19 113. Diese Z. 23, 2237 (1910).

<sup>35)</sup> Herstellung eines Überzuges von Acetylcellulose auf cellulosehaltigen Stoffen. L. Ledermann. V. S. A. Pat. 954 310. Siehe auch D. R. P. 227 238. [By]. Düse zum Überziehen von Fäden mit Celluloseacetat. Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetat. Charles F. Cross u. John F. Briggs. D. R. P. 224 330. Diese Z. 23, 2056. Siehe auch C. G. S. Schwalbe. Die Acetylierung der Baumwollecellulose. Diese Z. 23, 433 (1910).

<sup>36)</sup> Färben von Gebilden, Fäden, Überzügen, Platten usw. aus Cellulosefettsäureestern. Fürst G. Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke, Sydowsaue. D. R. P. 228 867. Diese Z. 23, 2398 (1910).

nung einer in Lösungsmitteln relativ leicht löslichen und leicht lösliche Derivate liefernden Cellulose<sup>37)</sup>, wird dieselbe oder Baumwolle in einem Ölbad länger als 4 Stunden lang auf 140° erhitzt. Die so vorbehandelte Cellulose erfordert zu ihrer vollständigen Lösung nur ungefähr die Hälfte der sonst nötigen Lösungsmittel. Ebenso soll für die daraus hergestellten Derivate, Nitrocellulose, Cellulose-xanthogenat, nur die Hälfte der gebräuchlichen Lösungsmittel erforderlich sein, um Lösungen von entsprechender Konsistenz zu erhalten.

Zur Herstellung von Celluloseslösungen, die zur Erzeugung künstlicher Fäden, künstlicher Röhaare oder von Films geeignet sind, bedient sich Hofmann<sup>38)</sup> konz. Phosphorsäure in Mischung mit konz. Essigsäure unter Einhaltung einer Temperatur von 220°. Acetylierung der Cellulose soll dabei nicht eingetreten sein. Aus dem entstehenden zähen Sirup können durch Wasser, Laugen, Salzlösungen, auch durch Alkohol Fäden usw. gewonnen werden, die den Glanzstoffprodukten ähnlich sind<sup>39)</sup>.

Zur Unterscheidung der Kunstseidearten wurde von P. Masschne<sup>40)</sup> kalte konz. Schwefelsäure in Vorschlag gebracht, welche nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen an den Handelspräparaten Unterschiede hervor treten läßt, sofern man sie unter gleichen Bedingungen auf die Seiden einwirken läßt. Etwa 0,2 g der Untersuchungsseide und der Vergleichsseiden (lufttrocken und möglichst gleiche Titer) bringt man in kleine trockene Erlenmeyerkölchen und übergießt sie möglichst gleichzeitig mit je 10 ccm konz. Schwefelsäure. Die Differenzierung von Farblos bzw. Gelblich über deutlich Gelblich bis Bräunlichgelblich bis Rötlichbraun ist nach 40–60 Minuten deutlich entwickelt. Zu Anfang und zu Ende der Skala stehen die Nitro- und Viscoseiden, in der Mitte die Kupferseiden.

Nach M. Richard<sup>41)</sup> hat der Verbrauch an Kunstseide im vergangenen Jahre einen so bedeutenden Umfang angenommen, daß die bestehenden Fabriken die Ansprüche nur mit Mühe bewältigen konnten. Durch die fortgesetzt zunehmende Vielseitigkeit der Verwendungsgebiete hat sich eine gewisse Stetigkeit im Verbrauch bemerkbar ge-

<sup>37)</sup> O. Glum & Co. D. R. P. 217 316. Diese Z. 23, 526 (1910).

<sup>38)</sup> D. R. P. 227 198. Verfahren zur Herstellung von farblosen Fäden aus Baumwollensamenschalen-cellulose, siehe D. R. P.-Anm. G. 25 847. Rheinische Kunstseidefabrik A.-G. Köln. Diese Z. 23, 768. Maschine zum Abspülen von künstlichen Seidenfäden. D. R. P. 218 586. D. R. P. 23, 526 (1910).

<sup>39)</sup> Siehe auch: Düse zur Herstellung künstlicher Seide usw. A. Bernstein, D. R. P. 216 391. Düse zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit am Ende nach innen kegelförmig erweiterten Öffnungen zum Austritt der Seidenfäden. W. Reents und F. Eiffeld, D. R. P. 221 572. Vorrichtung zur Erzeugung von Kunstfäden. R. Linkmeyer D. R. P. 222 131. Maschine zum Verspinnen viscoser Flüssigkeiten unter Anwendung bewegter Flüssigkeiten zur Förderung des Fadens. J. P. Bemerg, D. R. P. 220 051.

<sup>40)</sup> Über die Unterscheidung der Kunstseidearten. Färber-Ztg. (Lehne) 21, 352. Diese Z. 24, 138 (1911).

<sup>41)</sup> Z. f. Farb.-Ind. 9, 361.

macht. Indessen nimmt die Stickerei und das Spitzengewerbe immer noch die größten Mengen Kunstseide auf. Auch die Stoffweberie hat sich der Kunstseide wieder mehr zugewandt. Besonders soll in Belgien ein nicht unbeträchtlicher Verbrauch an Futterstoffen aus Kunstseide zu verzeichnen sein. Möbelstoffe und Tapetenindustrie beanspruchen ziemlich ausgiebig das Kunstmateriel, aber auch für die Herstellung von Glühkörpern<sup>42)</sup> hat sich die Aufnahme gesteigert.

Von Neugründungen in der Kunstseidenindustrie sind das Sächsische Kunstseidenwerk A.-G., sowie die Zweigstelle der Rheinischen Gunnii- und Cellulosefabrik in Mannheim zu nennen. Ferner die Glanzfäden-A.-G. in Berlin mit ihrer Fabrikationsstätte in Petersdorf in Sachsen. Aus der Hanauer Kunstseidenfabrik G. m. b. H. wurde die Hanauer Kunstseidenfabrik A.-G. In Leipzig konstituierte sich die Deutsche Viscosegesellschaft m. b. H. In den Vereinigten Staaten von Amerika regte die im Jahre 1909 in Kraft getretene erhebliche Erhöhung der Zollsätze auf Kunstseide die europäischen Fabriken zu Niederlassungen an. Die englische Firma Samuel Courteauld & Co. kaufte in der Nähe von Philadelphia Ländereien zur Errichtung eines Tochterunternehmens, das auf eine Herstellung von 1000 kg täglich berechnet ist. Auch die Fürst Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerke haben sich in Amerika angesiedelt.

In Rußland wurde ein Kunstseideunternehmen in Lodz; dem die Soie artificielle in Lodz nahesteht, und ein solches in Moskau, gegründet.

Die gesamte Welterzeugung an Kunstseide wird gegenwärtig auf etwa 5,5 Mill. Kilo geschätzt. Daran sind die Kollodiumseiden etwa mit 2 Mill. Kilo, die Kupferammonseiden mit 1,9 Mill. Kilo beteiligt. Die Viscoseseide liefert etwas über 1. Mill. Kilo Ausbeute.

Die deutsche Herstellung von Kunstseide be läuft sich ungefähr auf 1,8 Mill. Kilo im Werte von 24 Mill. Mark. Ausgeführt wurden von Deutschland 537 000 kg im Werte von 7 411 000 M, während die Einfuhr nach Deutschland sich auf 1 444 000 kg, im Werte von 21 665 000 M belief. Die größere Ein- und kleinere Ausfuhr für Deutschland findet ihre Erklärung in dem niederen Zollsatzes Deutschlands und dem hohen des Auslandes.

## 2. Natürliche Seide.

Der Einfluß der Beiz-, Beschwerungs- und Färbevorgänge auf die Volumvermehrung der Seidenfaser war Gegenstand der Untersuchungen von Heermann<sup>43)</sup>. Die Wirkung der Seidenbeschwerung auf die Fibroinfaser erstreckt sich auf das Gewicht, die Länge und das Volumen der Faser. Zur Orientierung über die Volumänderungen, welche die Faser unter dem Einfluß von Erschwerungsmitteln erleiden kann, hat schon E. Ristenpart<sup>44)</sup> Photographien von einigen Fasern, welche nach verschiedenen Methoden mit

<sup>42)</sup> C. R. Böhm, Der Kunstseideglühkörper. Prometheus **21**, 36—40. Diese Z. **23**, 426 (1910).

<sup>43)</sup> Der Einfluß der Beiz-, Beschwerungs- und Färbevorgänge auf die Volumvermehrung der Seidenfaser. Färber-Ztg. (Lehne) **21**, 386.

<sup>44)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) **18**, 294.

Beschwerungsmitteln behandelt waren, veröffentlicht. Zahlenmäßige Nachweise der Dickenzunahme bei den verschiedenen Beiz- und Beschwerungsprozessen, sowie Färbevorgängen, die noch ausstanden, wurden von Heermann erbracht. Bezüglich der festgestellten Zahlen muß auf die in der Originalabhandlung enthaltene umfangreiche Tabelle verwiesen werden<sup>45)</sup>. Nach den Angaben von Heermann<sup>46)</sup> besitzt das Blauholz außer seinen Färbeeigenschaften auch die Fähigkeit, das Gewicht der Seide beträchtlich zu vermehren. Es zeigte sich, daß reine rohe Seide eine merkliche Anziehungs Kraft für stark und schwach oxydierte Blauholzextrakte besitzt, und daß die Seide eine merkliche Zunahme des Gewichts aufweist. Damit Hand in Hand geht eine merkliche Zunahme des Umfangs und eine weniger bemerkliche Verminderung der Länge. Die Zunahme des Gewichts der Seide hängt von ihrer Beschaffenheit und vorausgehenden Behandlung, sowie von dem Grade der Oxydation des Blauholzes ab, auch von der Zusammensetzung des Bades. Seide, welche mit Tannin behandelt worden ist, besitzt weniger Anziehungs Kraft für Blauholz als unbehandelte Seide. Die größte Aufnahmefähigkeit zeigt sich, wenn die Seide mit Zinnphosphat beladen wird. In diesem Zustande ist es möglich, der Faser mehr als das eigene Gewicht an Blauholz einzuladen.

Nach H. Salvatora<sup>47)</sup> soll sich eine höhere Beschwerung der Seide mit weniger Gefahr für die Haltbarkeit der Faser in folgender Weise durchführen lassen. Man bedient sich einer Lösung, hergestellt durch Vermischen von Doppelchlorzinnlösung von 30° Bé. mit Zinksulfatlösung von 30 bis 50° Bé. Nach einstündiger Behandlung wird die Seide zentrifugiert und kommt auf eine schwache Weinsäurelösung. Alsdann wird gespült und bei 75° der Einwirkung eines Natriumphosphatbades von 5—8° Bé. ausgesetzt. Durch Wiederholungen in derselben Reihenfolge erreicht man den gewünschten Grad von Erschwerung.

Um eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der erschwerten Seide gegen Licht und Luft zu ermöglichen, empfiehlt Herzog einen Zusatz von unterschweißsaurem Natrium entweder zum Färbe- oder zum Avivierbade. Natriumthiosulfat soll imstande sein, die zu dem gleichen Zwecke verwendeten Sulfocyanide zu ersetzen. Das Thiosulfat soll die Bildung von Zinnsulfid begünstigen.

Nach einem Verfahren von Landau & Co. und Ignatz Kreid<sup>48)</sup> werden an Stelle der Zinnsalze Salze der seltenen Erden, insbesondere solche des Zirkons verwendet.

<sup>45)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 29.

<sup>46)</sup> Vortrag über Blauholzcharge, London, Internationaler Kongreß für angewandte Chemie 1909. Siehe auch diese Z. **22**, 2353. Leipz. Färber-Ztg. **59**, 252. Über moderne Arbeitsweisen bei der Seidenbeschwerung siehe A. Feubel. Diese Z. **23**, 897 (1910).

<sup>47)</sup> Beschweren der Seide mit Zink und Zinn. Leipz. Färber-Ztg. **59**, 54.

<sup>48)</sup> Beschweren von Seide. Österr. Pat.-Anm. 4737—4809. Über ein Verfahren zur Regenerierung der zur Seidenbeschwerung gebrauchten Natriumphosphatbäder siehe C. E. Sachse. D. R. P. 227 434. Diese Z. **23**, 2303 (1910).

Nach O. Meister<sup>49)</sup> erreicht man die Erhöhung der Haltbarkeit der mit Metallsalzen verschwerten Seide dadurch, daß man dem auf das Färbebad folgenden Avivagebad einen Zusatz von 1–5% Formaldehydnatriumbisulfit oder einer anderen Aldehydbisulfitverbindung macht. Auch in einem anderen früheren Stadium des Beiz- und Färbeverfahrens kann dieser Zusatz erfolgen. Die Seide soll dadurch eine größere Haltbarkeit beim Lagern und beim Gebrauch erhalten und ohne Beeinträchtigung des Griffes und Glanzes auch der Wirkung des Lichtes besser widerstehen können.

Gianoli<sup>50)</sup> stellte fest, daß man in mit Zinnoxydsalzen beschwerten und durch Lichteinwirkung veränderten Seiden Zinnoxydulsalze nicht findet, daß die Fixierung von Quecksilbersalzen in solchen Seiden mittels hydrolytischer Produkte des Fibroins erfolgt, und daß bei der Abnahme der Haltbarkeit, welche die beschwerte Seide durch Belichtung erfährt, die durch die Luft veranlaßte Veränderung eine bedeutende Rolle spielt. Nachdem sich feststellen ließ, daß die Fixierung des Quecksilbers auch auf unbeschwerten, durch geringe Kochsalzmengen veränderten Seiden möglich war, kam Gianoli zu der Überzeugung, daß es nicht der Gegenwart von Zinnoxydulsalzen bedürfe. Diese Schlußfolgerung fand ihre Bestätigung darin, daß die Waschflüssigkeit der unter dem Einfluß von Luft und Lichteinwirkung veränderten Seide zum Unterschied von der Waschflüssigkeit des nicht veränderten Fibroins mit Quecksilberacetat einen Niederschlag liefert, und daß man die Fähigkeit, Salze des Quecksilbers zu reduzieren bzw. zu fixieren auch auf nicht verschwerte Seiden übertragen kann, sobald chemische Körper eine Oxydation bzw. eine Hydrolyse vollzogen haben.

Über die Qualität der Schappeseide äußerte sich H. Fehr<sup>51)</sup>.

Beim Einsammeln der Seidenkokons, welche von der ärmlichen Landbevölkerung in China größtenteils sehr unsorgfältig gesichtet werden, entsteht viel mit Stroh und Blättern gemischter Abfall, welcher nicht direkt verspinnbar ist, aber durch Carbonisieren mit 3%iger Schwefelsäure bei 70–80° R. sehr gut brauchbar gemacht werden kann<sup>52)</sup>.

Über die Eigenschaften der neuerdings zu Spinnversuchen verwendeten afrikanischen Seide der Gattung *Anaphē* berichtete H. Zeising<sup>53)</sup>.

<sup>49)</sup> Verfahren, die mit Metallsalzen verschwerte Seide haltbarer zu machen. D. R. P. 223 883. Diese Z. 23, 2063 (1910).

<sup>50)</sup> Über Veränderungen der mit Zinnsalzen behandelten Seide unter dem Einfluß des Lichtes. Chem.-Ztg. 36, 105. Diese Z. 23, 720 (1910). Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten, siehe E. Abderhalden, Z. f. physiol. Chem. 62, 129, 131–142. Diese Z. 23, 274.

<sup>51)</sup> Monatsschr. f. Textil.-Ind. 25, 34. Diese Z. 23, 910 (1910).

<sup>52)</sup> A. A. Bietenholz, Elsässisches Textilblatt 1910, 110. Siehe auch: A. Seignol, Zerstören der Haare fremder Stoffe in Floretteide und Seidenabfällen. V. S. A.-Pat. 974 440.

<sup>53)</sup> Eine neue Gespinstfaser. Monatsschrift f. Textil-Ind. 25, 211. Diese Z. 24, 138 (1911).

Die größte Schwierigkeit bereitet die Aufschließung der Nester dieser Familienspinner, da die Fasern durch die zur Entfernung des Leimes nötigen Chemikalien leicht angegriffen werden. Die Verarbeitung des freigelegten Fasermaterials ist entsprechend der der Seidenschappe, jedoch zeigt sich eine unangenehme Erscheinung dabei. Die Raupen sind dicht mit feinen Härchen bedeckt, die mit der letzten Haut im Neste bleiben, dann bei der Verarbeitung als Staub wegfliegen und auf der Haut der Arbeiter ein starkes Jucken hervorrufen. Infolge ihrer großen Feinheit läßt sich Anapheschappe zu sehr hohen Nummern verarbeiten. Als Nachteile des neuen Seidenfasermaterials müssen die braune Farbe und der geringe Glanz gelten. Erstere läßt sich nur unvollständig beseitigen. Als Vorzug hat die neue Seide dagegen den geringen Preis für sich, der etwa um 40% geringer sein dürfte als der der Maulbeerschappe. Eine ausgeweitete Verwendung der Anapheseide dürfte im Interesse des wirtschaftlichen Aufschwunges unserer afrikanischen Kolonien sehr zu begrüßen sein.

### 3. Mercerisierte Baumwolle.

Unter den Bestrebungen des Fortschrittes stehen die Versuche zur Gewinnung von Ersparnis an kaustischem Natron, soweit dies die Behandlung von Stückware betrifft, im Vordergrunde, ebenso die Verbesserungen, die sich auf vervollkommenete mechanische Vorrichtungen zum Hervorbringen der notwendigen Streckung beziehen. Noch immer dürfte die Rahmenausträckmaschine die meiste Verwendung finden, es kommen aber allmählich auch andere Vorrichtungen in Gebrauch. Bei den Maschinen zum Mercerisieren von Strähnen sind Verbesserungen in bezug auf das automatische Regulieren des Grades der Ausdehnung gemacht worden.

Die Angaben, daß ein Zusatz von Kochsalz zu den Mercerisierlaugen den Grad des Mercerisierens relativ verbessere, sind von Hübner widerlegt worden<sup>54)</sup>.

Konzentrationen der Mercerisierlaugen von 30 und 35° Bé. erweisen sich als die besten. Erniedrigung der Temperatur zeigt nur bei Anwendung von Laugen unter 30° Bé. günstigen Einfluß. Oberhalb dieser Konzentration ist der Einfluß der Temperatur ein minimaler. In den meisten Fällen dürften die heutigen Anschaffungs- und Betriebskosten der Kühlvorrichtung den Kostenpreis der ersparten Laugenkonzentration überschreiten, so daß sich sowohl vom praktischen wie vom ökonomischen Standpunkte aus die Verwendung von Natronlauge von 30–35° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur empfehlen wird<sup>55)</sup>.

<sup>54)</sup> Leipz. Färberzg. 59, 99. Über den Materschen Laugenrückgewinnungsapparat für Stück-mercierisiermaschinen siehe Z. f. Farb.-Ind. 8, 330. Diese Z. 23, 235 (1910).

<sup>55)</sup> Armand Kirchbacher, Einfluß und Anwendung der Kälte in der Mercerisation. Vortrag auf dem 2. internationalen Kältekongreß in Wien, 6.–12.10. 1910. Diese Z. 23, 2269. Siehe auch: M. Lehmann, Neuere Mercerisierverfahren. Z. f. Farb.-Ind. 9, 157. Diese Z. 23, 1439 (1910). Über das Mercerisieren loser Baumwolle unter Druck siehe C. Ahnert, D. R. P. 225 704.

Um fertige Gegenstände aus Geweben, Ge-wirken, Geflechten, Spitzen usw. zu mercerisieren, werden dieselben schichtenweise in eine poröse, pulverförmige Masse, Sand, Glaskügelchen, Schrot, Korkabfälle usw. eingebettet und in fester Packung unter Druck mit Lauge behandelt<sup>56)</sup>. Über die mercerisierende Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Baumwolle berichtete *M i n a j e f f*<sup>57)</sup>.

Der Glanz der Leinenfaser kann durch die Mercerisation wohl erhöht werden, aber lange nicht in dem Maße, wie bei dem Baumwollgarn, denn die kleinen Fasern des Leinengarnes haben das Bestreben, sich während der ganzen Behandlung in die Höhe zu heben. Vom praktischen Standpunkte aus betrachtet, sind die Kosten des Mercerisierens von Leinengarn größer als es die erreichten Resultate wert sind, und infolgedessen wird das Mercerisieren des Leinengarnes nur sehr selten ausgeführt und auch alsdann nur für besondere Zwecke<sup>58)</sup>.

Um Stoffe, Gewebe, Leder, Papier usw. mit Seidenglanzpressung zu versehen, kann der Effekt mit zwei oder mehr Walzen in einem oder in mehreren Kalandern erreicht werden. Jede Walze besitzt eine derjenigen Gravuren, welche sich auf dem Stoffe an den Übergangsstellen vermischen sollen. Die auf mehrere Walzen verteilten Gravuren fallen sdann in ihren Abdrücken auf der Stoffbahn mit den Randteilen der gravirten Flächen übereinander. Die so erhaltenen, verschiedenartigen Glanzarten gehen ineinander über und beeinflussen sich gegenseitig. Dreh Kombination der Seidenglanzarten in Streifen, Karos, Arabesken usw. können sehr verschiedenartige, ineinander übergehende Muster erreicht werden<sup>59)</sup>.

<sup>56)</sup> *G. de K e u k e l a e r e*, D. R. P. 223 925. Siehe auch: Mercerisieren von schlauchförmiger, einseitig geschlossener, gespannt gehaltener Ware durch Eintauchen in die Mercerisierflüssigkeit. *M. W ü n s c h m a n n*, D. R. P. 220 484. Vorrichtung zum Mercerisieren schlauchförmiger Wirkwaren unter gleichzeitiger Benutzung von mehreren Spannformen. *P. H a b n*, D. R. P. 219 838. Form zum Mercerisieren schlauchförmiger Wirkwaren. *A. M a r t i n*, D. R. P. 218 774. Wagen für Strähngarnmercerisiermaschinen. *W. P. Y a t e s*, D. R. P. 224 343. Über Vorrichtung zum Entlaugen von Geweben, bei welcher diese mittels Spannketten durch einander folgende, in der Breitenrichtung der Gewebebahn wechselständig angeordnete und verstellbare Walzenpaare geleitet werden, siehe *P. K r a i s*, D. R. P. 224 806. Siehe auch: Entlaugen der zum Zwecke des Mercerisierens mit Natronlauge getränkten Gewebe mittels Dampf. *P. K r a i s*, D. R. P. 225 282, Zusatz zu 203 745. Vorrichtung zum Zurückgewinnen der beim Mercerisieren von Geweben verwendeten Lauge durch Absaugen. *W a l t h e r M ö l l e r*, D. R. P. 217 022.

<sup>57)</sup> *Z. f. Farb.-Ind.* 9, 65. Diese *Z.* 23, 1440. Über die Gegenwart von Eisen in mercerisierter Baumwolle, siehe *Léon Lefèvre*, *Rev. gen. mat. col.* 1909, 281. *Färber-Ztg.* (Lehne) 21, 265. Diese *Z.* 23, 719 (1910).

<sup>58)</sup> *Leipz. Färberzg.* 59, 26.

<sup>59)</sup> Stoff mit Seidenglanzpressung. *J. Eck und Söhne*. D. R. P. 197 589. Siehe auch: Verfahren zur Erzeugung eines wasser- und seifenbeständigen Seidenglanzes. D. R. P. 222 188. Zusatz zu D. R. P. 220 349.

## II. Verschiedene Faserstoffe.

### 1. B a u m w o l l e.

Der Baumwollenbau in unseren Kolonien hat sich während der letzten Jahre dank der außerordentlichen Bemühungen des kolonialwirtschaftlichen Komitees, der wesentlichen Propaganda auch durch Kenner der kolonialen Verhältnisse, der Unterstützung der deutschen Textilindustrie überhaupt erfreulich entwickelt.

Über die deutsch-kolonialen Baumwollunternehmungen des letzten halben Jahres hat der Vorsitzende des kolonial-wirtschaftlichen Komitees, *K a r l S u p f*, der Baumwollbaukommission einen Bericht erstattet, welchem einige Angaben entnommen seien. Die Baumwollproduktion unserer Kolonien hat 1909 eine nicht unerhebliche Steigerung erfahren. Nach amtlichen Angaben wurden aus Togo im Jahre 1909 2043 Ballen à 500 Pfd. im Werte von 417 500 M gegen 1667 Ballen im Vorjahr im Werte von 366 040 M ausgeführt. Mehr tritt der Fortschritt in Deutsch-Ostafrika zutage. Dort belief sich die Ausfuhr 1909 auf 2077 Ballen gegen 1081 Ballen im Jahre 1908. Leider lassen die Nachrichten der letzten Zeit aus Togo erkennen, daß in diesem Jahre hier ein Rückgang in der Produktionsmenge zu erwarten ist, bei dem es sich nicht nur um eine etwa durch ungünstige Witterungsverhältnisse verursachte Verminderung der Quantität, sondern auch um einen Rückgang der Qualität handelt, der voraussichtlich auf eine natürliche Sortenmischung und deren Folgen zurückzuführen sein dürfte.

Frankreich produzierte in seinen Kolonien im Jahre 1909 955 Ballen à 500 Pfd., gegen 686 Ballen im Jahre 1908. Die koloniale Baumwollproduktion Englands belief sich im Janre 1909 auf 21 429 Bln. gegen 15 929 Ballen des Jahres 1908. Nach neueren Berichten ist der Fortschritt besonders in den britischen ostafrikanischen Gebieten bemerkenswert.

Über den Rückgang der Qualität und Quantität der ägyptischen Baumwolle äußerte sich *A. H. Dixon*<sup>60)</sup>. Das mit Baumwolle kultivierte Land hat sich von 177 735 Feddans im Jahre 1895—1896 auf 1 640 415 Feddans im Jahre 1908—1909 erweitert, jedoch ist die Ernte per Feddan heutzutage eine viel geringere wie früher. Aber auch die Qualität befindet sich im Rückgang. Als Ursachen gelten Verschlechterung des Samens, Versumpfung des Bodens, allzu reichliche Zufuhr von Oberflächenwasser, Schädlinge, Verschlechterung des Bodens als Folge der Überkultur und endlich Veränderung des Klimas. Man macht die Beobachtung, daß die Einführung eines neuen Samens eine vermehrte Ernte pro Feddan bewirkte, und daß die Lebensdauer eines neuen Samens etwa 20 Jahre beträgt.

Über die im Laufe der letzten Jahre so vielfach genannte *Caravonica b a u m w o l l e* liegen nun Äußerungen vor, die sich mit den Merkmalen der neuen Baumwolle beschäftigen<sup>61)</sup>. Der Zweck der Untersuchungen war die Auffindung morphologischer Eigenschaften mit spezifischem Charakter und die Feststellung von gemeinsamem

<sup>60)</sup> *Text. Mercury*. Juni 1910.

<sup>61)</sup> *T. F. Hanau se k*, Über die Caravonica-baumwollarten. *Monatschr. f. Textil-Ind.* 25, Diese *Z.* 23, 1584 (1910).

Typus an vorliegenden Proben. In dieser Beziehung waren die erhaltenen Resultate nicht völlig befriedigend, während die Zusammenghörigkeit der verschiedenen vorliegenden Provenienzen ziemlich gut in den morphologischen Eigenschaften ausgeprägt war. Zwischen der Wool und Silk Caravonica ließen sich mikroskopisch Unterschiede feststellen, welche hauptsächlich auf der Verschiedenheit der Ausbildung der Cuticula beruhen. An den Spitzen der Baumwollhaare zeigten sich einige Eigentümlichkeiten. Sie sind häufig breit, abgerundet, oft zeigt sich schon eine Faltung oder spirale Drehung einige Mikron unterhalb des Endes. Besonders charakteristisch ist es, daß die Spitz schief abgeplattet erscheint und eine spitze und eine stumpfe Ecke bildet. Auch für die Basis der Haare konnte eine besondere Eigentümlichkeit festgestellt werden. Dieselbe endete in den meisten Fällen nicht in einer Rißstelle, sondern der ganze in der Epidermis, zwischen den konzentrisch angeordneten Epidermiszellen der Samenschale steckende Fuß ist erhalten, so daß das Baumwollhaar der Caravonica in den meisten Fällen die ganze vollständige, allseitig geschlossene Zelle darbietet. Der Umstand, daß das Haar bei der Ginnung nicht abreißt, sondern mit dem Fuße herausgezogen wird, kann als Beweis für die Zugfestigkeit und Elastizität angesehen werden. Auffallend ist das relativ häufige Vorkommen toter Haare. Die Breite der einzelnen Fasern mit durchschnittlich 23—28, im Maximum 32  $\mu$  schließt sich an die der Sea Island an. Das höchste Längenmaß der Haare wurde mit 4,5 cm gefunden. Die morphologischen Eigenschaften der Caravonica sprechen für eine gute Baumwolle, ihre Brauchbarkeit läßt sich indessen erst bei der praktischen Anwendung endgültig beurteilen<sup>62)</sup>.

Nach dem Berichte des Handelsbevollmächtigten für Australien, C. Hamilton Wickes<sup>63)</sup>, gibt es drei Arten Caravonicabaumwollen, welche sich voneinander durch die Form und Farbe ihrer Samen unterscheiden.

Das Kochen der Baumwolle mit Soda oder Natronlauge, welche durch gewisse Salze verunreinigt ist, kann je nach Umständen größere oder geringere Gewichtsverluste bedingen<sup>64)</sup>. Es zeigte sich, daß die Gewichtsabnahme durch entsprechenden Zusatz von Chlornatrium verringert werden kann<sup>65)</sup>.

Bei der Behandlung von Baumwolle mit einem Gemisch aus 4 Vol. Essigsäure von 40% und 3 Vol. Schwefelsäure von 98% bei 10—15° schrumpft die Baumwolle nicht zusammen. Eine 15—20 Minuten lange Behandlung in diesem Säuregemisch führt zu einem Garn von großer Geschmeidigkeit mit einem weichen Griff und vermehrter Festigkeit, ohne daß dabei Glahterzeugung entwickelt wird<sup>66)</sup>.

<sup>62)</sup> Zur Kenntnis der Doppelbrechung der Baumwolle, siehe H. Herzog, Z. f. Kolloide 5, 246. Diese Z. 23, 526 (1910).

<sup>63)</sup> Leipz. Färberztg. 59, 167.

<sup>64)</sup> Trotmann, Leipz. Färberztg. 59, 221.

<sup>65)</sup> Siehe auch: Die Veränderung des Gewichtes der Baumwollgarne beim Bleichen und Färben. Leipz. Färberztg. 59, 62. Nach Text. Mercury. Zur Bestimmung des Bleichgrades, siehe C. G. Schwalbe, diese Z. 23, 924 (1910).

<sup>66)</sup> Joseph Schneider, Leipz. Färberztg. 59, 182. Über die Einwirkung einiger Säuren auf Baumwolle. Nach J. of the Soc. of Dyers 1910, 25—27.

Die Verhütung der Schwächung der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Baumwolle war vielfach Gegenstand von Versuchen. Von E. Vliess<sup>67)</sup> wurde durch Versuche festgestellt, daß die Bildung von Schwefelsäure, welche als Ursache der Schwächung gelten kann, aus dem in dem Molekül des Farbstoffes gebundenen Schwefel herstammen muß, aber nicht von dem gleichzeitig anwesenden freien Schwefel.

Um die Schwächung zu verhindern, wird in Vorschlag gebracht, das Material mit Gerbsäure zu imprägnieren, auszupressen und alsdann in die Lösung irgendeines Kalksalzes oder in Kalkwasser einzubringen. Der sich bildende gerbsaure Kalk neutralisiert die auftretende freie Schwefelsäure<sup>68)</sup>. In ähnlicher Weise finden, um auch mercerisierten Waren gleichzeitig einen krachenden Griff zu erzeugen, Milchsäure oder Weinsäure und Natriumcarbonate, bzw. Ätznatron Verwendung, so daß die organischen Säuren in einem gewissen Überschuss bleiben<sup>69)</sup>.

Auf Grund vergleichender Untersuchungen der Küpenfärbung von drei ihrer chemischen Konstitution nach gleichartigen Fasern, Baumwolle, Glanzstoff, künstliches Rößhaar, die aber physikalisch sehr verschiedene Eigenschaften besitzen, stellte Minajeff<sup>70)</sup> fest, daß sich die Baumwollfaser ihres physikalischen Baues, ihrer feinen Struktur, Dictheit usw. wegen in Küpenblau homogen färbt. Die Faserdicke in Verbindung mit ihrer Dictheit und dem inneren Bau hat eine unzweifelhafte Bedeutung für die Entwicklung der Küpenfarbe in der Fasersubstanz in homogener Form oder in Gestalt von Körnchen. Daher weisen die Glanzstofffasern neben der homogenen Färbung ein Bild der Bestaubtheit auf, die Fasern des künstlichen Rößhaars ein Bild deutlich ausgesprochener Farbstoffgekörntheit in der Faserwandung.

## 2. Wolle.

L. Pinage<sup>71)</sup> wies auf die Schwierigkeiten der sicheren Erkennung der Kunstwolle hin und vertritt die Ansicht, daß nur das Vorlegen der Spinnbücher und zeugneidliche Vernehmung der in Betracht kommenden Personen allein über das Vorkommen von Kunstwolle in Wollwaren Gewißheit verschaffen kann.

<sup>67)</sup> Einige Bemerkungen über die Schwächung der mit Hilfe von Schwefelschwarz gefärbten Baumwollwaren. J. Dyers & Col. April 1910. Leipz. Färberztg. 59, 271. Diese Z. 23, 1296 (1910).

<sup>68)</sup> Ein verbessertes Verfahren zur Verhütung des Schwächens von Baumwolle, Leinwand oder gemischten Geweben, welche mit Schwefelfarbstoffen gefärbt sind. Engl. Pat. 3087, 1909.

<sup>69)</sup> Chemische Fabrik Griesheim, Engl. Pat. 11 729. Siehe auch über Verfahren zum Verhindern des Schwächens der mit Schwefelfarbstoffen gefärbten Baumwolle. Leipz. Färberztg. 59, 247. Über ein Verfahren zur Erzeugung eines Rößhaarersatzes aus Baumwollgarn durch Schlichten und Lüstrieren, siehe H. G. Ufer, D. R. P. 218 206.

<sup>70)</sup> Studien über die Eigentümlichkeiten der Indigoblaufärbungen der natürlichen und künstlichen Cellulosefasern. Z. f. Farb. Ind. 9, 297.

<sup>71)</sup> Kunstwolle oder Wolle. Monatsschrift f. Textilind. 25, 125. Diese Z. 23, 1389. Siehe auch diese Z. 23, 236. Qualitätsbestimmung des Wollhaares.

Die Bestimmung der Wolle neben Baumwolle durch Feststellung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl, welche von Ruskowsky und Schmidt<sup>72)</sup> vorgeschlagen wird, ist nicht sicher genug, weil diese Art der Analyse nur die Bestimmung von hierfür viel zu kleinen Mengen Material zuläßt, welche kaum wirkliche Durchschnittsmuster repräsentieren können<sup>73)</sup>. Am besten eignet sich immer noch die bekannte Methode des Auflösens in Natronlauge. Die vorausgehende Entschichtung wird zweckmäßig mit Diastafor bewirkt.

Studien über die Absorption von atmosphärischer Feuchtigkeit durch Wolle wurden von Wright ausgeführt<sup>74)</sup>. Proben von rohen und von gekämmten Wollenarten wurden 24—408 Std. lang der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit, in regelmäßigen Zwischenräumen, wurden sorgfältige Wägungen der Proben vorgenommen und zu gleicher Zeit der hygrometrische Zustand der atmosphärischen Luft bestimmt. Es ergab sich, daß rohe Wolle 24,38 bis 29,27% Feuchtigkeit aufnehmen kann, während die gekämmte Wolle unter ganz denselben Bedingungen nur 16,12—20,66% absorbiert und die reine von Fremdkörpern freie Wolle 18,03—19,62% Feuchtigkeit anzieht. Diese Zahlen erhöhen oder vermindern sich mit dem hygrometrischen Zustand der atmosphärischen Luft. Außerdem hängt die Absorption von Feuchtigkeit durch die Wolle von verschiedenen Faktoren, von der Oberfläche der Wolle, auch von den in derselben vorhandenen Fettstoffen ab, weil die letzteren, wenn sie isoliert werden, selbst die Eigenschaft besitzen, Feuchtigkeit aufzunehmen, und zwar bis zu 17,2%. Wollschweiß kann eine noch größere Menge Feuchtigkeit absorbieren, nach den Angaben des Autors bis zu 60—66,4%, und seine Anwesenheit trägt daher in hohem Grade zur Absorption von Feuchtigkeit durch die Wolle bei. Er bildet jedenfalls die Hauptursache der hohen Wasseraufnahmefähigkeit der rohen Schweißwolle<sup>75)</sup>.

Um Wolle direkt mit Chromverbindungen, ohne Mitverwendung von Weinstein, Milchsäure usw. beize zu können, wird dieselbe mit einer 0,05%igen kaustischen Alkalilösung ungefähr 5 bis 10 Minuten lang behandelt, wobei die Wolle nicht leidet, wohl aber ein Teil der darin enthaltenen Schwefelverbindungen entfernt wird<sup>76)</sup>.)

Zur Vergrößerung der Widerstandsfähigkeit tierischer Fasern gegen die Wirkung von Wasser, Hitze usw. behandelt man dieselben mit Chinonen.

<sup>72)</sup> Chem.-Ztg. **33**, 949.

<sup>73)</sup> A. Pinagel, Die Untersuchung halbwollener Gewebe. Elsässisches Textilblatt 1910, 90.

<sup>74)</sup> Mitteil. an die Soc. of Chem. Ind. Siehe Leipzig. Färberzg. **59**, 427. Diese Z. **23**, 717 (1910).

<sup>75)</sup> Über Versuche über den Einfluß von Kalk, Ammoniak, schwefliger Säure usw. auf die Färbungen von Wollsträhnen, siehe Vallette, Über die Aufnahmefähigkeit der Wollfaser. Textile Colorist, Dezember 1909, S. 379. Siehe auch: Joseph Schneider, Über die Einwirkung von Alkalien auf Wolle. Vortrag in der Soc. of Dyers Manchester, Leipzig. Färberzg. **59**, 161. Diese Z. **23**, 1098 (1910).

<sup>76)</sup> Verbessertes Verfahren zur Vorrichtung der Wolle oder anderer tierischer Fasern für das Beizen usw. J. Schneider, Engl. Pat. 15 828.

Wollfilze, welche für Papierfabrikation bestimmt sind, werden beispielsweise 24—48 Stunden in kaltes Wasser eingetaucht, welchem vorher 1% Chinon auf das Gewicht der Wolle berechnet, zugesetzt wurde. Der getrocknete Stoff besitzt eine erhöhte Anziehungs Kraft für Farbstoffe und größere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Wasser, von Chemikalien usw.<sup>77)</sup>.

### 3. Allgemeines.

Unter den Faserstoffen, welche in neuester Zeit mehr und mehr in Aufnahme kommen, ist die Kapokfaser von Eriodendron anfractuosum aus dem tropischen Afrika, aus Mexiko, Ost- und Westindien zu nennen. Das Material findet bekanntlich für medizinische Zwecke, namentlich für die Herstellung von Verbandstoffen, aber auch zum Polster und zum Füllen von Rettungsgürteln Anwendung. Für die letztgenannten Zwecke eignet sich die Kapokfaser namentlich ihrer großen Leichtigkeit halber. Ein Kubikfuß zusammengepreßter Kapokfasern wiegt nur  $1/40$  des Gewichts von einem Kubikfuß Wasser. Deutschland importiert jährlich etwa 4000 t dieser Faser, meist für Polsterzwecke<sup>78)</sup>. Auf der jüngsten Berliner Kolonialausstellung waren Waren und Gewebe aus Kapokfasern ausgestellt, welche unseren deutsch-afrikanischen Kolonien entstammten und dort einen günstigen Boden zu finden scheinen.

Nachdem es der Wiener Firma Kreißl und Seibert mittels eines neuen Degummierungsverfahrens gelungen ist, aus dem Baste unserer Nesselpflanzen *Urtica dioica* und *Urtica urens* die reine Faser ohne Beeinträchtigung ihrer Eigenschaften rasch und vollkommen zu isolieren, dürfte die Verwendung dieses schon in früheren Zeiten versuchsweise verarbeiteten Materials für die Zwecke der Textilindustrie nicht aussichtslos sein. Man erhält eine Ausbeute von 13% reiner gebleichter Faser, deren Kosten sich auf 67 K. für 100 kg stellen. Als Vorzüge der Faser werden ein gewisser seidenartiger Glanz, Geschmeidigkeit und Weichheit hervorgehoben. Nicht ohne Wichtigkeit sind die Nebenprodukte bei der Verarbeitung. Die Blätter sollen als Futter und Düngemittel, die Holzstengel in der Papierfabrikation verwendbar sein, eine aus dem Bast erhältliche Gummisubstanz soll sich durch Klebekraft auszeichnen<sup>79)</sup>.

Um aus Torf ein für technische Zwecke geeignetes Fasermaterial zu gewinnen, werden die Torffasern mit Asbest vermischt. Das Gemisch findet zu Isolierzwecken, zu Verpackungszwecken, auch für Bodenbeläge Verwendung<sup>80)</sup>.

Die Verwertung der Fasern des bei uns in ungeheueren Mengen wild wachsenden Ginster wird auf folgende Weise angestrebt. Die Pflanze

<sup>77)</sup> Verbessertes Verfahren zur Behandlung von Wolle, Haar usw., um ihre Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. L. Meunier, Engl. Pat. 4557, 1910. Über Entfetten und Entschweißen von Wolle nebst Apparat hierzu, siehe V. S. A.-Pat. 961 468.

<sup>78)</sup> Leipzig. Färberzg. **59**, 130, 281, 410.

<sup>79)</sup> Richard Schwarz, Ein neuer Rohstoff der Textilindustrie. Österr. Chem.-Ztg. **13**, 4.

<sup>80)</sup> Herstellung eines zu technischen Zwecken geeigneten Rohmaterials. F. Pape, D. R. P. 227 344. Diese Z. **23**, 2386 (1910).

wird in vorgetrocknetem, unzerkleinertem Zustande ein oder mehrere Male mit Wasser unter Druck gekocht, worauf die Fasern durch Bürsten von dem Holze und durch einen Faulprozeß von den Rinden- teilen getrennt werden. Nach dem Bleichen und unvollkommenen Trocknen erreicht man durch Lagern in schwach feuchtem Zustande einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit<sup>81).</sup>

Zur Gewinnung von Gespinstfasern aus stark verholzten Rohmaterialien, wie Hopfenstengeln, Sonnenblumen, auch Nesselpflanzen wird das Pflanzenmaterial zunächst mit Alkalien gekocht, hierauf der Bast von den holzigen Teilen getrennt und einmal oder wiederholt unter dazwischen vorzunehmendem Auswaschen mit Alkalien unter Druck erhitzt. Schließlich behandelt man noch mit Calciumbisulfit<sup>82).</sup>

Aus den von Fett und Haut gereinigten Muskelfasern isoliert man die Einzelfasern auf mechanische oder chemische Weise und behandelt mit Härtungsmitteln. Um bei der mechanischen Behandlung das Brechen der Fasern zu verhindern, erhält das Material einen Zusatz von Glycerin. Die Isolierung und Loslösung der Fasern kann durch die Einwirkung von schwefliger Säure oder von Pepsin erfolgen. Das Härteln und Konservieren des Faserstoffes wird durch eines der üblichen Gerbverfahren oder durch Behandlung mit einer Formalinlösung in Glycerin und Wasser erreicht. Aus solchen Muskelfasern gewonnene Gewebe erweisen sich sehr zähe, besitzen Glanz und große Isolierfähigkeit. Sie lassen sich ähnlich wie Kautschuk bei einem Druck von 4 Atmosphären innerhalb zweier Stunden vulkanisieren und eignen sich dann zu Ballonstoffen<sup>83).</sup>

Zur Gewinnung spinnbarer Fasern von Flachs, Hanf und von ähnlichen Bastfaserpflanzen ohne vorherige Röste<sup>84)</sup> werden die Pflanzenstengel durch eine Zerfaserungsmaschine in eine wergartige Masse

<sup>81)</sup> R. Lütt er lin, D. R. P. 224 593.

<sup>82)</sup> J. E. Pfiehl und K. Seibert, D. R. P. 223 177. Siehe auch: Herstellung hochalkalischer Kochlaugen für die Aufschließung von Faserstoffen, wie Holz, Stroh, Esparto u. dgl. M. Müller, D. R. P. 221 366. Diese Z. 23, 1200. Kochen und Aufschließen von harten Gräsern und von anderen Faserpflanzen R. Kron, Golzern, D. R. P. 217 371. Diese Z. 23, 384 (1910). Aufschließen der in Stroh, Gräsern, Baumbast oder dgl. enthaltenen Pflanzenfaser für Spinnerei- und Webereizwecke unter Benutzung von alkalischen Laugen und Fluorwasserstoff. Fr. Reichmann, D. R. P. 217 159. Kochen strohartiger Pflanzen. G. H. Marshall, V. St. Am. Pat. 968 864. Behandlung von Pflanzenstoffen zur Verarbeitung auf brauchbare Fasern Georg D. Burton, V. S. A.-Pat. 976 037. Die Textilfaserpflanzen der Philippinen und deren Verwendbarkeit als Rohmaterial zur Herstellung von Zellstoff. Swensk Pappers Tidning 1910, Seite 3, 23, 27. Gewinnung der Bastfasern aus Nelumbium Lotos u. ähnlichen Pflanzen, F. und E. Gilli, D. R. P. 218 832.

<sup>83)</sup> Herstellung von Gespinsten, Geweben usw. Friedr. Baum, D. R. P. 218 220.

<sup>84)</sup> E. Gareia, D. R. P. 219 847. Veredelung von in bekannter Weise isolierten Flachs- und Hanffasern, siehe D. R. P. 216 892. Über die technische Veränderung der Leinengarne durch den Bleichprozeß, siehe Heinrich Schneider, Monatsschr. f. Textilind. 24, 276. Diese Z. 23, 334.

verwandelt, aus welcher mit anderen Maschinen die spinnbaren Fasern ausgeschieden werden, nachdem die wergartige Masse zerschnitten ist.

Das Verfahren von Rossi, das Wasserrostverfahren für Pflanzenfasern mit Hilfe von Mikroben durchzuführen, beruht auf der Beobachtung, daß ein sauerstoffhaltiger Gasstrom die bisher für die ländliche und gewerbliche Praxis als ungenügend erkannte Röstung bei Gegenwart aerober Mikroben derart verstärken kann, daß sie vorteilhaft verwendbar wird<sup>85).</sup> Die gewaschenen Pflanzenteile kommen mit oder ohne vorherige Sterilisierung in Gefäße mit Wasser, in welchem Calciumcarbonat aufgeschwemmt ist. Nach Zusatz von Bacillus Comesii Rossi wird der Apparat geschlossen und ein sauerstoffhaltiger Gasstrom durch den Inhalt getrieben, wobei eine der Entwicklung der Mikroben günstige Temperatur einzuhalten ist. Die Röstung erfordert 3—20 Tage. Durch Probentnahme stellt man fest, wann das Ziel erreicht ist.

Um Jutefasern ein wolliges Aussehen zu erteilen, werden dieselben mit einer Hypochloritlösung von etwa 5° Bé. 10 Minuten bis 4 Stunden lang behandelt, dann ausgedrückt, etwa 5 Minuten in kaustische Lauge von 36° Bé. gelegt, wiederum ausgedrückt und etwa 5 Minuten in einem Seifenschaumbad behandelt. Dann wird in etwa 50° warmem Wasser gewaschen, ausgerungen und getrocknet. Man erhält eine gelbliche Jute von wölligem Griff<sup>86).</sup>

In den Acetylcellulosen finden sich Mittel, zähe, hautartige Überzüge zu erzeugen, die auch die Lücken zwischen den Maschen der Asbestgewebe und Geflechte ausfüllen. Da Cellit unentflammbar ist, so ist es möglich, auf diese Weise dichte und unentflammbar Asbestgewebe herzustellen. Der Überzug wird mittels Tauchens, Durchziehens oder Behandeln auf einer Streichmaschine erzielt. Dabei werden der Lösung Zusätze gegeben, welche entweder die Geschmeidigkeit des aufgetragenen Überzuges erhöhen oder ev. einen guten Malgrund abgeben, wenn, wie beispielsweise bei Theaterdekorationen, späteres Übermalen stattfinden soll<sup>87).</sup>

Unechtes oder leonisches Gold, wie es zum Vergolden von Faserstoffen Verwendung finden kann, besteht aus einer stark kupferhaltigen Legierung, einer Art Messing oder Bronze, echtes Gold bietet unter diesen Umständen meist galvanisch vergoldetes Silber dar. Das Anlaufen des unechten Goldes wird als Grünanlaufen und Schwarzanlaufen unterschieden. Beim echten Gold kennt man nur Schwarzanlaufen unter dem Ein-

<sup>85)</sup> D. R. P. 226 968.

<sup>86)</sup> Wolligmachen von Jute und verwandten Faserstoffen durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit kaustischen Laugen und Seifenlösungen. Gebr. Schmidt, D. R. P. 226 969. Siehe auch: F. J. H. Beltz, Vorbereiten und Bleichen von Flachs, Jute usw. Diese Z. 23, 718 (1910). Studien über das fabrikmäßige Bleichen von Jute und Lignocellulosefasern. Diese Z. 23, 2056 (1910).

<sup>87)</sup> Verfahren zur Herstellung wasserdicht und unentflammbar imprägnierter Asbestfäden, Geflechte und Gewebe. Karl Goldstein, D. R. P. 219 116.

fluß von Schwefelwasserstoff, während den unechten Goldlegierungen die vielerlei Einwirkungsmöglichkeiten von sauren oder alkalischen schwefelhaltigen Stoffen schädlich werden können. Die Prüfungen von Waren, welche für Vergoldungen bestimmt sind, haben sich nach den Angaben von Heermann auf Schwefelfarbstoffe, auf saure Bestandteile, speziell auch auf freie Fettsäuren zu beziehen. Ein Maximalgehalt von 0,2% freier Fettsäure ist zulässig. Bei echtem Golde kommen saure Bestandteile auf der Ware weniger als Gefahr in Betracht<sup>88).</sup>

[A. 24.]

## Die Bewertung der Erze. IV<sup>1).</sup>

Von A. RZEHULKA, Borsigwerk Oberschl.

(Eingeg. 27.1. 1911.)

Im Verfolg der bereits veröffentlichten Arbeiten soll des weiteren die Bewertung der Zinn- und Wolfram erze besprochen werden.

**Zinnerze.** Als solche kommen in Betracht der Zinnstein, Zinnkies und zinnhaltiger Schwefelkies. Als Haupterz, als selbständiges Erz zur Zinngewinnung gilt von altersher und auch heute noch der Zinnstein oder Kassiterit ( $SnO_2$ ) mit 78,6% Sn. Er kommt vor sowohl auf Gängen, Stockwerken und Lagern, als auch auf sekundärer Lagerstätte in Geröllablagerungen, den sog. Seifen, in krystallinischen, meist aber in derben Massen, in letzterer Form besonders auf Gängen, die mit Imprägnationszonen verbunden sind. Das auf der Lagerstätte anstehende Erz nennt man Bergzinnerz, das in Geröllablagerungen vorkommende Zinnerz Seifenzinn (Waschzinn, Zinnsand, Barilla) englisch „stream tin“. — Die Lagerstätten des Bergzinnerzes befinden sich nur in älteren Gebirgsgliedern, und diesen entsprechen auch die akzessorischen Bestandteile des Zinnsteins; die hier mit diesem Erz brechenden Metallverbindungen sind namentlich Schwefelmetalle verschiedener Art. — Die Seifenzinnlagerstätten sind aus der Zerstörung der Bergzinnlagerstätten hervorgegangen, sie finden sich daher, gewöhnlich alte Flusßläufe ausfüllend, stets in der Nähe der ursprünglichen Lagerstätten. Die Erze derselben sind reiner, weil durch die Atmosphärischen ein großer Teil ihrer schädlichen Beimengungen zersetzt und durch Wasser fortgespült worden ist. Es ist zu empfehlen, sich über das Vorkommen des zu kaufenden Erzes zu vergewissern, denn von dem Vorkommen kann man auf die Begleitminerale schließen. — Die wichtigsten europäischen Fundorte für Zinnstein liegen in England, und zwar in Cornwall und Devonshire, deren Lagerstätten schon den alten Phöniziern bekannt waren. Die Seifenzinnlagerstätten sind dort bereits erschöpft, und es sind hauptsächlich Bergzinnerze, die dort noch in beträchtlichen Mengen gewonnen werden. Als weitere Fundorte sind zu nennen in Sachsen: Altenberg, Geyer und Zinnwald, wo sich das Erz in Stockwerken findet bzw. befinden hat,

<sup>88)</sup> P. Heermann, Über das Anlaufen von Gold- und Silberfäden in Stickereien und Geweben Färber-Ztg. (Lehne) 21, 327. Diese Z. 23, 1099 (1910).

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 23, 481, 1970, 2203 (1910).

ebenso in Böhmen: Graupen und Schlaggenwald. Weniger wichtige Fundorte dieses Erzes sind auch in Frankreich und Spanien. Die wichtigsten Fundorte für Zinnstein liegen außerhalb Europas, auf den Inseln des indischen Archipels und in Australien; außerdem wird Zinnstein in größeren, glasköpfartigen Mengen in Bolivia gewonnen. Diese eisen-erzähnlichen Massen'schen mitunter recht unscheinbar aus, so daß größere Aufmerksamkeit zu ihrem Bestimmen gehört; als wichtige Hilfsmittel dafür dienen das hohe spez. Gew., 6,8—7, und die bedeutende Härte, 6—7.

Ein anderes Zinnerz von untergeordneter Bedeutung ist der Zinnkies,  $Cu_2FeSnS_4$ , mit 27,6% Sn, 29,6% Cu, 13% Fe. Man kennt ihn nur derb und eingesprengt in körnigen und dichten Aggregaten von stahlgrauer, ins Weißgelbe übergehender Farbe, der Strich ist schwarz. In Cornwall und Zinnwald ist er verhältnismäßig häufig. Leicht zu verwechseln mit dem Zinnkies ist der zinn- und kupferhaltige Schwefelkies, der in großen Mengen in Bolivia auftritt. Es sind Mineralgemenge, in denen der Zinngehalt großen Schwankungen unterworfen ist, er bewegt sich zwischen wenigen bis 30 und auch mehr Prozenten.

Im allgemeinen gilt über den Zinngehalt der Zinnlagerstätten, daß bei dem hohen Preise des metallischen Zinnes der Zinngehalt abbauwürdiger Lagerstätten wenn sie Zinnstein führen, nur ein geringer zu sein braucht; ferner, je weniger schädliche Bestandteile im Zinnstein, desto geringer kann im allgemeinen der Zinngehalt sein. Diese Gesichtspunkte sind jedoch nur für den Bergmann maßgebend.

Schädliche Beimengungen des Zinnerzes sind Kieselsäure, Silicate, Alkalien und alkalische Erden, weil diese Bestandteile des Erzes beim Verhüten stets eine Verschlackung von Zinn hervorrufen und auf diese Weise das Ausbringen des Zinnes beeinträchtigen. Die Gewinnung des Zinnes aus dem Zinnstein und anderen Zinnverbindungen enthaltenden Massen erfolgt durch Reduktion des Zinnoxyds mittels Kohle und Kohlenoxyd in höherer Temperatur; bei diesem reduzierenden Schmelzprozesse wird durch Kieselsäure, der gegenüber das Zinnoxyd die Rolle einer Base spielt, Zinn verschlackt. Den Alkalien und alkalischen Erden gegenüber tritt Zinnoxyd als Säure auf und bildet mit diesen Stannate, die in die Schlacken übergehen.

Die Schlacken nun, die als Basis hauptsächlich Eisenoxydul enthalten, nehmen nicht nur Zinnoxyd als Bestandteil auf, sondern schließen infolge ihres hohen spez. Gew. auch Zinnkörner mechanisch ein.

Aus diesen Schlacken kann das Zinn nur mit vieler Mühe und bedeutendem Kostenaufwande und dann auch nur teilweise wiedergewonnen werden, und deshalb ist es für den Hüttenmann rationell, nur solche Zinnerze zu verwenden, deren Zusammensetzung es ermöglicht, den Reduktionsprozeß derart zu leiten, daß nicht mehr Schlacke fällt, als erforderlich ist, um das reduzierte Zinn vor Oxydation durch die Luft zu schützen.

Ist Eisen in größeren Mengen im Zinnerz vorhanden, so bilden sich bei der Verhüttung Zinn-Eisenlegierungen, aus denen das Zinn erst durch besondere Schmelzarbeit mit den üblichen Verlusten, hauptsächlich infolge mangelhaften Ausbringens,