

sind, nur alle drei Jahre Urlaub zu einer Informationsreise erhalten, und zwar dann auch nur sechs Tage. Wenn man nun bedenkt, wie weit voneinander entfernt bisweilen wichtige Industriegebiete liegen, daß also ein ziemlich bedeutender Teil dieses Urlaubes von sechs Tagen durch die Reise in Anspruch genommen wird, so wird man einsehen, daß für die Besichtigung von industriellen Anlagen, für die Aussprache mit den betreffenden Industriellen herzlich wenig Zeit übrigbleibt. Da es nun bekanntlich nicht selten vorkam und vor kommt, daß ein Vorprüfer in mehreren Klassen tätig ist, so war ihm nur alle drei Jahre Gelegenheit gegeben, meist nur eines der von ihm bearbeiteten Gebiete in praktischer Tätigkeit kennen zu lernen.

In dem erwähnten Berichte über die Geschäftstätigkeit des Kaiserlichen Patentamtes ist angegeben, daß in den zehn Jahren von 1891—1900 im ganzen 185 technische Mitglieder und technische Hilfsarbeiter Informationsreisen ausgeführt haben, und daß daraus Kosten in der Höhe von 75 370 M entstanden sind. Das macht also auf das Jahr etwa 7500 M. Neuere Angaben über diese Ausgaben sind mir leider nicht zugänglich. Aber selbst wenn wir annehmen, daß man in dem Jahrzehnt von 1901 bis 1910 die doppelte Summe für die Informationsreisen aufgewendet hat, so scheint dies doch in keinem Verhältnis zu stehen zu den Überschüssen, die das Patentamt alljährlich erzielt (1908 rund 4,8 Mill., 1909 4,8 Mill., 1910 5,1 Mill. Mark). Bei derartigen Einnahmen und Überschüssen kann es außer Frage bleiben, daß die für weitere Informationsreisen nötigen Geldmittel immer zur Verfügung stehen müssen. Und die Industrie, von der jene Überschüsse zum weitaus größten Teile stammen, kann verlangen, daß sie auch im Interesse der Industrie wenigstens zu einem kleinen Teile verwendet werden.

Es sei hier noch gestattet, kurz darauf hinzuweisen, daß die Bezahlung der Mitglieder des Patentamtes auf ihren Dienstreisen auch nichts weniger als glänzend ist. Die Herren bekommen (abgesehen von den Kilometergeldern für I. oder II. Klasse) an Tagegeldern 15 M. Daß die betreffenden Herren, die doch ihrem Stande und ihrem Range entsprechend auftreten müssen, mit diesen Tagegeldern nicht auskommen, bedarf keiner weiteren Erörterung.

Oben habe ich erwähnt, daß die Mitglieder des Kaiserlichen Patentamtes nur alle drei Jahre sechs Tage Urlaub erhalten für Informationsreisen. Aber auch diese Angabe muß noch beschränkt werden, indem nämlich ein solcher Urlaub in der Regel nur dann gewährt wird, wenn das betreffende Mitglied die ihm als Vorprüfer oder sonstwie gerade vorliegenden Arbeiten erledigt hat, wenn — wie der technische Ausdruck lautet — keine „Reste“ mehr da sind. Es soll verschiedentlich vorgekommen sein, daß ein Urlaub zu Informationsreisen, der nach Ablauf von drei Jahren gerade „fällig“ war, verwirkt wurde, weil noch zuviel „Reste“ aufzuarbeiten waren. Es ist daher schon so weit gekommen, daß manche Herren um Urlaub für eine Informationsreise überhaupt nicht einkommen, weil sie zu sehr belastet sind und fast stets noch „Reste“ vorliegen haben. Damit kommen wir wieder auf die schon häufiger vorgebrachte Klage, daß die Vor-

prüfer im deutschen Patentamt zurzeit zum weitesten Teile überlastet sind.

Man hat das sog. „Radikalsystem“, d. h. jenes System, nach welchem der Vorprüfer ohne technischen Hilfsarbeiter arbeitet und die ganzen Prüfungsaarbeiten selbst durchführt, zwar erst in einigen Abteilungen eingeführt. Soviel mir bekannt, ist der Erfolg nicht sehr ermutigend: Die Vorprüfer sind mit kleineren Arbeiten (wie Literaturnachsuchung usw.) außerordentlich belastet, sie können nur ein sehr kleines Gebiet übersehen, sie bleiben nur auf diesem kleinen Gebiete zu Hause und verlieren dadurch den Überblick über verwandte größere Gebiete. Auch der neuen Einrichtung der technischen Sekretäre hat man allen Grund, etwas mißtrauisch gegenüber zu stehen. Nach allem, was bislang verlautet, haben sich diese Herren nicht bewährt; es soll bisher auch nicht ein einziger fest angestellt sein.

Ich glaube, daß die vorstehenden Ausführungen geeignet sind, den Wunsch laut werden zu lassen, daß namentlich den technischen Mitgliedern des Patentamtes mehr Gelegenheit gegeben wird, ihre Kenntnis der Industrie zu erneuern und zu vertiefen. Man gebe ihnen nicht nur öfter oder mehr Urlaub zu Informationsreisen, man erhöhe, soweit dies bei den bestehenden Vorschriften über die Reisen der Staatsbeamten möglich ist, auch ihre Tagegelder, man entlaste die Vorprüfer namentlich von allem unnötigen Schreibwerk, das ihrer gar nicht würdig ist. Die Industrie wird ein solches Vorgehen nur mit Freuden begrüßen, die Fühlung zwischen dem Patentamt und der Industrie kann dadurch nur enger werden, zum Vorteil der Industrie und auch nicht zum Nachteil für die Tätigkeit und die Leistungen des Patentamtes. [A. 38.]

Essen-Ruhr, 24./2. 1912.

L. Max Wohlgemuth.

## Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1911.

Von Dr. W. MASSOT.

(Eingeg. 15./1. 1912.)

Der größte Teil aller an die Öffentlichkeit gelangten Mitteilungen und Veröffentlichungen bezieht sich auf die Methoden der Darstellung von Kunstsiede und ähnlichen Gebilden nach den verschiedenen im Großen jetzt eingeführten Verfahren, wobei teils der Verbilligung, der Vereinfachung der Methoden, der Verbesserung der Fabrikate in bezug auf äußerlichen Effekt, Haltbarkeit und Verallgemeinerung der Anwendungsfähigkeit, aber auch der Ausnutzung und Wiedergewinnung der Abfallprodukte Rechnung getragen ist.

### Die Kunstsieden.

#### 1. Nitroseiden.

Auf das Verspinnen von Nitrocellulloselösungen bezieht sich das Verfahren von B. Löwe<sup>1)</sup>. Man preßt, wie gewöhnlich, aus feinen Öffnungen

<sup>1)</sup> Verbessertes Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und Apparat dazu. Bernhard Löwe. Brit. Pat. 18 087.

aus und sammelt den gebildeten Faden in einem Gefäß auf, das in der Mitte des Bodens ein Loch hat. Der Faden lagert sich in dem Gefäß in unregelmäßigen Windungen ab und wird hierbei, ohne einer Spannung ausgesetzt zu sein, trocken und fest. Nach Ablagerung eines genügenden Fadenquants wird die Zufuhr von Spinnflüssigkeit unterbrochen, und der Faden durch das Loch im Sammelgefäß abgezogen und aufgewickelt. Die Spule wird so gelagert, daß sie sich frei dehnen kann. Den Faden zieht man von ihr ab und führt ihn durch Wasser, welches den noch anhaftenden Alkohol aufnimmt. Alsdann wird wieder aufgewunden.

Nach Felix Wislicki<sup>2)</sup> wird die nicht denitrierte Seide bei etwa 70° in Wasser erhitzt, welchem Stoffe zugesetzt sind, die eine Denitrierung nicht herbeiführen, wie anorganische und organische Säuren, saure Salze oder Sauerstoff abgebende Körper. Der so behandelten, schließlich denitrierten Seide, wird wesentlich größere Haltbarkeit nachgerühmt, als dem ohne diese Behandlung gewonnenen Produkte. Beim Erhitzen auf 140—150° soll sie unverändert bleiben, keine Säure abspalten und Glanz und Struktur beibehalten. Die Affinität zu Farbstoffen erweist sich gemäßigt und begünstigt ein gleichmäßiges Anfärben.

Eine Präzisionsmaschine für die Herstellung von Kollodiumseiden liegt dem französischen Patente von Morane zugrunde<sup>3)</sup>. Die Spinnöffnungen sind in zwei Reihen auf Armen angeordnet, die um das eine Ende drehbar sind, und von welchem jeder mit einem genau einstellbaren Hahn für das zuzuführende Kollodium versehen ist, sowie mit einem Filter. Zwischen der Hauptzuleitung für das Kollodium und den Armen sind Glasröhren eingesetzt, um den Zulauf der Spinnlösungen verfolgen zu können. Die Anordnung soll die Möglichkeit bieten, eine relativ große Anzahl von Spinnöffnungen anzulegen, den Druck in der Maschine vorteilhaft zu verteilen und die Herstellung von Fäden mit gleichmäßigem Titer zu begünstigen. Nach einem Zusatzpatent<sup>4)</sup> werden die oben genannten genau einstellbaren Hähne durch selbsttätige Vorrichtungen zum Regeln des Kollodiumzuflusses ersetzt.

Die denitrierte Kunstseide zeigt auch nach gründlichem Waschen noch eine schmutzige meist graue Färbung<sup>5)</sup>, sie kommt daher zum Bleichen. Chlorkalk kommt zu diesem Zwecke fast nicht mehr in Betracht, dagegen empfiehlt sich die Verwendung von Natriumhypochlorit, das auch noch in schwachen Lösungen von beispielsweise 0,5 g aktivem Chlor in einem Liter Bleichflüssigkeit, ein reines, fast bläulichweißes Produkt erzeugt und den Faden fast gar nicht angreift. Die Bleichlösung wird elektrolytisch aus Chlornatrium hergestellt.

<sup>2)</sup> Felix Wislicki, Tubize. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide aus Kollodium. Deutsche Patentanmeldung W. 34 428. Franz. Pat. 427 694. Diese Z. 24, 1499 (1911).

<sup>3)</sup> L. Morane, Präzisionsmaschine für künstliche Seide. Franz. Pat. 410 267.

<sup>4)</sup> Franz. Pat. 12 545. Zusatz zu dem Franz. Patent 410 267.

<sup>5)</sup> Vgl. Dulitz, Bleichen und Trocknen von Nitrocellulosekunstseiden. Chem.-Ztg. 35, 189 (1911). Diese Z. 24, 1583 (1911).

Den in den warmen Denitrierbädern zustande gekommenen stark gequollenen Zustand der Seide, schlägt der Vf. vor, auch in der Bleiche zu erhalten. Die Seide wird nach der Denitrierwäsche eine halbe Stunde lang in heiße, 80° warme Marseiller oder Monopolseifenlösung eingehängt, dann folgt das Bleichen, dem sich das Abäuern mit stark verd. Schwefelsäure anschließt. Der nachfolgende Trockenprozeß ist von großer Wichtigkeit für den Griff, die Festigkeit und Dauerhaftigkeit der Kunstseide. Es muß verhindert werden, daß beim Trocknen nicht noch weitere Oxydation bzw. Hydrolyserung der Seide eintreten kann, wie dies zum Teil schon bei der Denitrierung der Fall ist. Man trocknet bei 30 bis 40° unter mäßiger Luftzirkulation. Aber auch dann noch wurde ungleichmäßiges Verhalten einzelner Partien in der Färberei beobachtet<sup>6)</sup>.

Eine Einrichtung zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger, bei der Herstellung von Kunstseide verwendeter Lösungsmittel liegt einem Patente der Fabrique de soie artificielle de Tubize zugrunde<sup>7)</sup>. Es handelt sich um einen um die Spinnöffnungen gebauten Schrank, dessen unterer Teil mit einer Saugvorrichtung zum Abführen der Alkoholätherdämpfe in Verbindung steht. In der Höhe der Spinnöffnungen und der Spulen sind die Wände des Schrankes mit beweglichen Fenstern versehen, um das Hinzukommen zu den Spinnapparaten zu ermöglichen<sup>8)</sup>.

Um die über die Kollodiumspinnmaschinen hinziehende Luft mit Alkohol und Ätherdämpfen anzureichern, werden statt der in langen Reihen angeordneten Spinddüsen solche verwendet, die kreisförmig auf sich drehenden Platten angeordnet sind, von welchen jede einen Absperrhahn für die zuzuführende Spinnlösung, ein auswechselbares Filter und einen sternförmigen Fadenführer enthält, der auf einer in der Mitte der Platte angebrachten Achse beweglich ist. Die Alkohol und Äther enthaltenden Dämpfe werden in Plattentürmen mit Amylalkohol oder anderen hochsiedenden Alkoholen von Alkohol und Äther befreit, und letztere durch Destillation getrennt<sup>9)</sup>.

Der Wiedergewinnung des Lösungsmittels beim Überziehen von Papier mit Nitrocellulose tragt das nachfolgende Verfahren Rechnung<sup>10)</sup>. Die mit dem Kollodiumüberzug versehene Unterlage wird einem Wasserbade ausgesetzt, welches fixierend wirkt und die Lösungsmittel der Nitro-

<sup>6)</sup> Über Vorrichtung zum Denitrieren von Kunstseide siehe Alexander Blonstein. D. R. P. 232 373.

<sup>7)</sup> Franz. Pat. 412 887.

<sup>8)</sup> Eine Vorrichtung, welche den gleichen Zweck verfolgt, liegt in dem franz. Pat. 416 064 vor. J. Fournaud, Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel, besonders der Ätherdämpfe von der Verspinnung viscoser Stoffe.

<sup>9)</sup> Verbessertes Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkohol-Ätherdämpfen aus der Luft. Franz. Pat. 413 359. A. de Chardonnet.

Siehe auch: Wiedergewinnung von Alkohol und Äther, welche bei der Behandlung von Nitrocellulose verwandt werden. Franz. Pat. 420 086. M. Jules Marie de Sauvage.

<sup>10)</sup> Verfahren zur Herstellung eines Kollodiumüberzuges auf Papier. D. R. P. 227 966. Jakob Galay und Boris Galay, Moskau.

cellulose aufnehmen soll. Gleichzeitig erfolgt in dem Wasserbade das Auswalzen der überziehenden Kolloidumschicht zu einer beliebig dünnen Lage. Der Kolloidumslösung können Farbstoffe und Metallpulver zugesetzt werden.

Die Wiedergewinnung der Stickstoff- und Schwefelverbindungen, welche in dem bei der Denitrierung benutzten Sulfhydratbädern enthalten sind, wird durch folgendes Verfahren angestrebt<sup>11)</sup>. Wenn die Abwässer von der Denitrierung in überschüssige Säure, besonders in die Abwässer von der Nitrocellulosescherstellung einfließen, so bildet sich salpetrige Säure, die sofort durch den vorhandenen Schwefelwasserstoff zu Stickstoffmonoxyd reduziert wird. Da dieses in Wasser wenig löslich ist, so entweicht es und kann dann nach bekannten Methoden in verwertbare Stickstoffverbindungen übergeführt werden. Bei Anwendung von Alkalisulfhydraten für die Denitrierung gewinnt man den Schwefel, welcher sich abscheidet, durch einfache Filtration. Hat man mit Calciumsulhydrat gearbeitet, so nimmt man zur Zersetzung Salzsäure, um lösliches Chlorecalcium zu erhalten. Der Schwefel kann unter Umständen auch durch Schmelzen getrennt werden<sup>12)</sup>.

Die nicht denitrierte Kolloidumseide wurde bei der Artillerie verschiedener Staaten versuchswise angewandt<sup>13)</sup>). Man erzeugt z. B. aus den Geweben Kartuschsäcke, sowie Zwischenlagen zwischen Geschoß und Pulverladung und Schnüren zum Zusammenbinden der lose in die Patronenhülsen eingebrachten Pulverladungen, um die bei der Explosion oft mangelhaft verbrennenden und Rückstände ergebenden sonst verwendeten Stoffe, wie Rohseidenzeug, Filz, Karton, Spagat usw. zu ersetzen. Der großen Feuergefährlichkeit halber können solche Gebilde aus nicht denitrierter künstlicher Seide nur bei solchen Pulverladungen Verwendung finden, die in Metallpatronenhülsen eingearbeitet zur Anwendung gelangen.

## 2. Kupferoxydiammonseiden.

Auf die Herstellung von Spinnlösungen beziehen sich folgende Angaben. Nach H. Bernstein erhält man Lösungen unter Einhaltung niedriger Temperaturen bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Kupfer unter Mitverwendung von Zucker oder Melasse. Die entstehenden Lösungen sollen relativ kupferreich sein, bis zu 4% und mehr enthalten und einen hohen Prozentsatz Cellulose lösen<sup>14)</sup>. Es wird Wert darauf gelegt, daß die für die Herstellung der Lösungen zu verwendende Melasse einen gewissen Gehalt an nicht krystallisierendem Zucker zeigt, an Invertzucker und an Kalisalzen. Es sollen dann 3–6% Kupfer enthaltende Lö-

<sup>11)</sup> Franz. Pat. 410 652. Société anonyme hon-groise pour la fabrikation de la soie Chardonnet.

<sup>12)</sup> Über die Reinigung der Abwässer, welche bei der Herstellung künstlicher Seide nach dem Kolloidumverfahren zurückbleiben; s. D. R. P. 234 672. Société anonyme Fabrique de soie artificielle de Tubize. Diese Z. 24, 1151 (1911).

<sup>13)</sup> B. Ruseh, Kunstseide. Mitt. Seewesen, Heft 3, 1911.

<sup>14)</sup> Herstellung von Cuproammoniumlösungen. H. Bernstein, V. St. A. Pat. 965 273.

sungen erhalten werden, die bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8% Cellulose lösen<sup>15)</sup>.

Ebenso wie man zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstseidefäden den Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoxi noch gewisse Kohlehydrate hinzusetzt, so lassen sich zur Auflösung in Kupferoxydammoxi direkt solche Stoffe verwenden, die zwei Koblenhydrate, Cellulose und Zucker, schon enthalten, und zwar in Pflanzenteilen, die tunlichst frei von Farbstoffen und Eiweißkörpern sein sollen. Z. B. kann man Reisschalen, die als Abfall beim Entschälen der Reiskörner gewonnen sind, zunächst durch Kochen und Bleichen von Extraktivstoffen möglichst befreien und dann in Kupferoxydammoxi zur Auflösung bringen<sup>16)</sup>.

Um die Haltbarkeit der Spinnlösungen zu erhöhen, wurden Zusätze von organischen Säuren empfohlen oder statt dieser Alkalosalze derselben<sup>17)</sup>.

Zur Herstellung technisch wertvoller konz. Celluloseslösungen geht man nach einer Vorschrift der Hanauer Kunstseidefabrik von basischem Kupfersulfat aus, wobei dasjenige Salz Verwendung finden soll, das durch Fällen heißer Kupfersulfatlösung mit Ammoniak oder Soda erhalten wird. Das basische Sulfat wird zusammen mit der Baumwolle und einer zur Lösung des Kupfersalzes nicht hinreichenden Menge Ammoniak in Reaktion gebracht. Die schließlich resultierenden Celluloseslösungen sollen sehr beständig gegen Temperaturerhöhungen sein<sup>18)</sup>. Die Haltbarkeit der Kupferoxydammoxine celluloseslösungen wird erhöht, wenn zur Lösung der Cellulose ein Gemisch von Kupferoxydammoxi mit Kupferoxydulammoxi gegeben wird. Die Gegenwart des letzteren soll die Oxydation der Cellulose vollständig verhindern und monatelang unverändert haltbar machen<sup>19)</sup>.

Um bei der Herstellung der Kupferlösung eine äußere Kühlung des Reaktionsgefäßes zu vermeiden und eine möglichst ammoniakalische Lösung zu erzielen, wird das Kupfer in einer mit Ammoniagas gesättigten Atmosphäre bei möglichst großer

<sup>15)</sup> H. Bernstein. V. St. A. Pat. 965 557. Siehe auch: Über die Herstellung haltbarer ammoniakalischer Lösungen von Kupferoxydecellulose mit Hilfe von Mannit. R. Linkmeyer, V. St. A. Pat. 962 770.

<sup>16)</sup> Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen. D. R. P. 230 141. Zusatz zu D. R. P. 228 872. Glanzfäden-A.-G. Berlin. Diese Z. 24, 286 (1911).

<sup>17)</sup> Verfahren zur Darstellung von verspinnbaren Kupferoxydammoxine celluloseslösungen mittels Kupfersalz, Ammoniak und fixen Alkalien. D. R. P. 237 816. Zusatz zu D. R. P. 236 537. Rheinische Kunstseiden-A.-G. Aachen. Diese Z. 24, 1988 (1911).

<sup>18)</sup> Herstellung von Kupferoxydammoxine celluloseslösungen unter Benutzung von basischem Kupfersulfat. D. R. P. 235 219. Diese Z. 24, 1341 (1911). Siehe auch: Verfahren zur Herstellung von Celluloseslösungen mit Hilfe von Kupferoxydchlorid. Österr. Pat. 49 170. R. Pawlikowski, D. R. P. 222 624.

<sup>19)</sup> Herstellung einer beständigen kupferoxydhaltigen Celluloseslösung. D. R. P. 240 082. Th. Eck, Lodz. Diese Z. 24, 2334 (1911).

Flächendarbietung von Ammoniakflüssigkeit von oben durchrieselt<sup>20).</sup>

Mechanisch zerkleinerte Cellulose wird der gelösten Cellulose vor dem Verspinnen zugesetzt, wobei die Zerkleinerung der Cellulose sich nach der Dicke des zu erzielenden Fadens richten soll. Auf 100 g in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose kommen 50 g mittels gewöhnlicher, in der Papierfabrikation verwendeter Mahlholländer auf eine Faserlänge von 0,3—0,5 mm zerkleinriger Sulfitecellulose. Dabei wird beständig beim Mischen gerührt. Vor dem Zusatz der Cellulose sind gröbere Fasern durch Sieben zu entfernen. Nach zweistündigem Rühren ist die Lösung spinnfähig. Das Verarbeiten selbst geschieht in üblicher Weise durch 0,5 mm weite Capillarröhrchen. Das Verfahren läuft darauf hinaus, Lösungsmittel zu sparen und eine cellulosereiche Flüssigkeit zum Verspinnen zu gewinnen<sup>21).</sup>

Beim Eintreten der Kupferoxydammoniakkellulolösungen aus den Spinnöffnungen in alkalische Fällbäder erhält man eine starke Blaufärbung der Bäder, in welcher oft die blauen Fäden nicht mehr deutlich unterschieden werden können, und das Erkennen von Fadenbrüchen erschwert wird. Durch Zusatz von verd. Formaldehydlösungen erreicht man Reduktion des Kupfersalzbades und damit entsprechende Aufhellung. Von dem rötlich braunen Niederschlage heben sich die Fäden leicht ab. In einem alkalischen Fällbad aus Ätznatron und Soda genügt bei 40° ein Zusatz von 1,5% einer 40%igen Formaldehydlösung zu sofortiger Reduktion. 5% Formaldehydlösung verbessert die Koagulierung des Fadens, so daß sich derselbe nach dem Waschen zugfester und weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit erweist<sup>22).</sup>

Theodor Eck<sup>23)</sup> empfiehlt für die Fällbäder bzw. die Natronlauge, in welche die Kupferoxydiamionsalzlösungen eintreten, einen Zusatz von Methylalkohol, Äthylalkohol oder Formaldehyd. Nach dem Fällen und Waschen unterwirft man die Fäden nochmals einer Behandlung mit konz. Natronlauge, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist. Dem Zusatz von Methylalkohol wird die Erzeugung höherer Festigkeit, größeren Glanzes und vermehrter Gleichmäßigkeit des Fadens zugeschrieben.

Nach Rudolph Höemberg<sup>24)</sup> erhält man

<sup>20)</sup> Verfahren zur stetigen Herstellung von Kupferoxydammoniak. D. R. P. 229 677. Joseph Foltzer. Diese Z. 24, 183 (1911). Siehe auch: Verbesserungen bei der Herstellung von Kupferoxydammoniakcellulose und ihren Derivate. Franz. Pat. 423 510 und 424 293. J. Wetzl.

<sup>21)</sup> Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Cellulolösungen. D. R. P. 229 711. Philipp Bechtel. Diese Z. 24, 189 (1911).

<sup>22)</sup> Verbesserung an alkalischen Fällbädern für Cellulosefäden. Brit. Pat. 22 413. Société anonyme Le Crinoid, Rouen. Einen Zusatz von Formaldehyd erhalten die alkalischen Fällbäder auch nach dem amerikanischen Patent 980 294 von Albert Lecoeur und P. Rudolph.

<sup>23)</sup> Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Filmen usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassen Zustande. D. R. P. Anm. E. 14 902. Th. Eck. Diese Z. 24, 860 (1911).

<sup>24)</sup> Verfahren zur Herstellung künstlicher Fä-

Gebilde von größerer Festigkeit, wenn man den Kupferoxydammoniakkellulolösungen vor dem Verspinnen 10% einer 40%igen Formaldehydlösung hinzusetzt.

An Stelle der üblichen alkalischen Fällbäder werden zu Koagulationszwecken wässrige Lösungen von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, auch von Chloraluminium empfohlen. Während der Fällungsdauer sollen die Bäder durch Zusatz von Salzsäure bei saurer Reaktion gehalten werden. Den entstandenen Gebilden wird gleich schon nach der Fällung eine Festigkeit nachgerühmt, wie sie bei Anwendung von Ätzlaugen als Fällmittel nicht nachweisbar sein soll<sup>25).</sup> Nach R. Linkemeyer<sup>26)</sup> vollzieht sich die Koagulation der Fäden aus Kupferoxydammoniakkellulolösung zweckmäßig mit Hilfe von Alkali und Erdalkalichloridlösungen, welchen man zur Erhöhung ihrer Wirkung Ätznatron oder Ätzkali hinzusetzt. Man löst 28 kg Kochsalz in 160 l Wasser und setzt 3—5 kg Ätznatron hinzu. Nach dem Aufkochen verwendet man die Lösung noch in heißem Zustande. Dem Verfahren wird einfache Handhabung und größere Billigkeit zugeschrieben. Auch Ätzkali und Erdalkalisaccharat enthaltende Fällbäder werden vorgeschlagen<sup>27).</sup>

Durch Zusätze von Glykose, Saccharose, Lactose oder Glycerin zur Natronlauge, welche als Fällungsmittel für die Kupfercellulolösung dient, wird das Kupfer beim Erwärmen eines solchen Fällungsbades auf 45—75° rascher abgeschieden, das Ammoniak energischer ausgetrieben. Erstes wird als Oxydulschlamm abgelassen, letzteres wird unter Absaugen zur Kondensation gebracht. Infolge energischerer Kongulation soll, ohne daß ein Reißen der Fäden eintritt, eine mehr als doppelt so große Abzugsgeschwindigkeit erreicht werden, welche die Rentabilität der Fabrikation steigert<sup>28).</sup>

Nach R. Höemberg<sup>29)</sup> erhält die Fällflüssigkeit Zusätze von Kolloiden, z. B. von Albuminkörpern, Leim usw., die zweckmäßig durch Behandlung mit Fermenten derartig abgebaut sind, daß durch die Fällflüssigkeit keine oder nur teilweise Fällung erfolgt. Durch die Eigenschaft der Kolloide, selbst als Fällungsmittel zu wirken, ist man imstande, die übliche Dichte der Natronlauge wesentlich zu verringern. Die so hergestellte Seide soll einen besonders weichen Griff besitzen.

den. D. R. P. 237 717. R. Höemberg. Diese Z. 24, 1988 (1911).

<sup>25)</sup> Verfahren zur Fällung von Cellulose aus Kupferoxydammoncellulolösungen. Schweizerisches Pat. 48 335. Ph. Friedreich.

<sup>26)</sup> Verfahren zur Herstellung von Cellulosegebilden. V. St. A. Pat. 962 769. Rudolph Linkemeyer.

<sup>27)</sup> Verfahren zur Herstellung glänzender Celluloseprodukte. Franz. Pat. 422 565. Compagnie Française des Applications de la Cellulose.

<sup>28)</sup> Verfahren zur Herstellung kupferarmer Kupfercelluloseverbindungen. D. R. P. 229 863. Zus. zu D. R. P. 208 472. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld. Diese Z. 24, 285 (1911).

<sup>29)</sup> Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden aus Kupferoxydammoniakkellulolösungen durch Fällen mit Ätzalkalilauge. D. R. P. 235 366. Rudolph Höemberg. Diese Z. 24, 1499 (1911).

Diejenigen Kupferoxydiammoniakcelluloselösungen, in welchen sich Kupfertetraminsulfat in gesättigter oder nahezu gesättigter Lösung befindet, vertragen nicht nur ohne Schädigung Erwärmung, sondern sie sollen sogar nach dem Erwärmen bei der Koagulation wertvollere Celluloseprodukte liefern, als ohne Erwärmung. Den entstehenden Fäden wird ein geringerer Grad von Oxyzellulose und höhere Festigkeit zuerkannt<sup>30).</sup>

Um Kunstdäden und ähnliche Gebilde, welche aus Kupfercelluloselösungen hergestellt wurden, von Kupfer zu befreien, bringt man dieselben in eine mit Wasser verd. Säure, z. B. Schwefelsäure und leitet durch die Flüssigkeit einen elektrischen Strom. Dabei erfolgt eine rasche Entfärbung der Cellulosegebilde, das in Lösung befindliche Kupfer wird an der Kathode abgeschieden. Die entkupierte und gewaschene Seide ist von schöner weißer Farbe<sup>31).</sup>

Nach einem Verfahren der Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld wird der aus der Spindüse entstehende Faden unter Vermeidung jeder Unterbrechung durch alle Zwischenstufen des Fältens, Waschens, Trocknens, Spülens und Zwirnens unter steter Spannung hindurchgeführt. Das Trocknen geschieht mit Hilfe eines auf 100° erhitzen, rotierenden Metallzylinders. Schon nach dem Zurücklegen einer Strecke von 1 m bis 1,50 m ist ein gleichmäßiger, glänzender Faden entstanden<sup>32).</sup>

Das Auswaschen von Cellulosefäden, die aus Kupferoxydiammoniakcelluloselösungen durch Säuren gefällt sind, läßt sich durch Rotieren der Zylinder in einem Wasserbade von 25—50° bewerkstelligen, ohne daß ein nachfolgendes Waschen mit angesäuertem Wasser erforderlich wäre<sup>33).</sup>

Mit der Wiedergewinnung des Kupfers aus den Waschwässern, speziell aus den bei der Absorption ammoniakalischer Gase in Waschwässern erhaltenen Flüssigkeiten, beschäftigt sich ein Verfahren der Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld<sup>34).</sup> Die Abscheidung des mit alkalischer Zuckerlösung erhaltenen Kupferoxydules wird durch Zusatz von Kolloiden, namentlich von Stärke, begünstigt<sup>35).</sup>

### 3. Viscoseseiden.

Das Viscoseverfahren hat in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt, weil es gestattet,

<sup>30)</sup> Herstellung oxycelluloseärmerer Cellulosegebilde aus kupfertetraminsulfathaltigen Kupferoxydiammoniakcelluloselösungen. D. R. P. 240 242. Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. Diese Z. 24, 2334 (1911).

<sup>31)</sup> Verfahren zur Entkupferung von mittels ammoniakalischer Kupferoxydecelluloselösung erzeugten künstlichen Gebilden. D. R. P. 228 504. E. Crumière.

<sup>32)</sup> Verfahren zur Herstellung von künstlichen Textilfäden aus wässrigen Celluloselösungen. D. R. P. 235 134. Ver. Glanzstofffabriken-A.-G., Elberfeld. Diese Z. 24, 1340 (1911).

<sup>33)</sup> Herstellung künstlicher Seide. V. St. A. Pat. 960 791. H. Bernstein.

<sup>34)</sup> D. R. P. 235 476. Diese Z. 24, 1499 (1911).

<sup>35)</sup> Siehe auch das auf die Ammoniakgewinnung bezügliche Patent: Verbessertes Verfahren zur Ausnutzung der bei der Herstellung nach dem Kupferverfahren sich ergebenden Waschwässer. Brit. Pat. 27 539. Vereinigte Glanzstofffabriken Elberfeld. und D. R. P. 239 214 derselben Firma. Diese Z. 24, 2229 (1911).

Fäden von großer Feinheit zu erzeugen, die sich besonders auch für Webereizwecke gut zu eignen scheinen<sup>36).</sup>

Als Zusatz zu den Cellulosexanthogenatlösungen empfiehlt A. Pellerin<sup>37)</sup> Glycerin, Glykose oder andere alkoholische Funktionen besitzende Körper, um den daraus hervorgehenden Körpern größere Weichheit und Elastizität zu verleihen. Die Glycerinzugabe kann vor Einwirkung der Natronlauge auf die Cellulose erfolgen, aber auch zum Schluß nach vollendetem Herstellung der Viscose, vor dem Verspinnen, gemacht werden.

Um Alkalicellulosexanthogenat in pulverförmigem, wasserlöslichem und haltbarem Zustande zu gewinnen, soll das Rohprodukt ohne vorherigen Zusatz von Wasser mit einem Alkohol, am besten mit Athylalkohol, durchgeknetet werden, bis die Masse eine kleinkrümelige Beschaffenheit angenommen hat und beim Trocknen zu Pulver zerfällt. Eventuell bekommt der Alkohol einen kleinen Zusatz von Essigsäure oder Milchsäure<sup>38).</sup>

Zur Entfernung von Verunreinigungen der Viscose schlägt F. Becker einen Dialysierungsprozeß vor<sup>39).</sup>

Durch Behandlung von Cellulosexanthogenat oder dessen Derivate mit oxydierenden Substanzen, besonders mit Mangansalzen, werden Körper erhalten, die in trockenem Zustande beständig sind und sich leicht in verd. Alkalien, in Ammoniak oder in Wasser in der Wärme lösen. Der Grad der Löslichkeit hängt ab von dem verwendeten Oxydationsmittel, dessen Menge und der angewandten Temperatur<sup>40).</sup>

Um Mischungen von Xanthogenestern der Cellulose und von Eiweißkörpern, welche sich zur Kunstseidenherstellung eignen, zu erhalten, werden Eiweißstoffe oder solche enthaltende Körper zunächst mit Alkalien behandelt und die hierbei gebildeten Alkalialbuminate mit Schwefelkohlenstoff gemischt. Die so entstehenden Eiweißxanthogeneate werden mit Cellulosexanthogenat verarbeitet. Als Ausgangsmaterialien können Fibrin, Casein, Myosin, Keratin, Woll- und Seidenabfälle, tierische Haare, Horn, Häute, Leder und ähnliche Produkte dienen<sup>41).</sup>

Durch die Spinndüsen tritt die Viscosemischung

<sup>36)</sup> Kunststoffe 1, 400.

<sup>37)</sup> Verfahren zur Herstellung von Cellulosexanthogenatlösungen. Franz. Pat. 417 568. A. Pellerin.

<sup>38)</sup> Verfahren zur Herstellung von Alkalicellulosexanthogenat in pulverförmigem, wasserlöslichem haltbarem Zustande. D. R. P. 237 261. Sophie Lynke geb. Kirchhoff. Diese Z. 24, 1837.

<sup>39)</sup> Verfahren zur Herstellung gereinigter Viscose. D. R. P. 234 861. Franz Becker. Diese Z. 24, 1340 (1911).

<sup>40)</sup> Darstellung beständiger, löslicher Cellulose-derivate aus Viscose. V. St. A. Pat. 980 648. Leon Lilienfeld.

<sup>41)</sup> Verfahren zur Darstellung von gemischten Xanthogenestern der Cellulose und von Eiweißkörpern, deren Lösungen zur Verarbeitung auf Kunstseide geeignet sind. D. R. P. 238 843. Diese Z. 24, 2229. H. L. J. Chavassieu. Schweiz. Pat. 47 266. Siehe auch: H. Ost, F. Westhoff und L. Gebehr. Zellstoffviscose und Stärkeviscose. Liebigs Ann. 382, 340 (1911).

in ein Fällbad aus neutralem Ammoniumsulfat, welches die Koagulation bewirkt. Die erhaltenen Fäden werden darauf mit verd. Schwefelsäure behandelt und zum Schluß in eine 2- bis 5%ige Chinonlösung getaucht, wodurch ihre Festigkeit, Elastizität, Weichheit und Wasserfestigkeit erhöht und ihr Griff günstig beeinflußt wird. Schließlich wird nochmals gewaschen und getrocknet. An Stelle von Chinon können auch Hydrochinon oder Tannin Verwendung finden.

Um den für das Verspinnen der Viscose erforderlichen Reifungsprozeß zu umgehen, wird dem nach den üblichen Verfahren dargestellten Xanthogenat eine kleine Menge eines Koagulierungsmittels hinzugesetzt, jedoch so, daß keine Fällung eintritt. Anorganische und organische Koagulierungsmittel sind verwendbar, besonders bieten Ammoniaksalze den Vorteil, daß sie in der Lösung freies Ammoniak entwickeln. Wird die Behandlung im Vakuum ausgeführt, so wird die Entfernung des Gases erleichtert. Die Umwandlung in das gewünschte höhermolekulare Produkt soll angeblich in 15—20 Min. vor sich gehen<sup>42)</sup>.

Alkalische Celluloselösungen, insbesondere Viscose, werden mit Kautschuk in Form von Gummiträdeln gemischt, worauf man ein geeignetes Koagulationsmittel, wie Hitze, Mineralsäuren, Ammoniumsulfat, einwirken läßt. Eventuell kann man das Endprodukt noch vulkanisieren<sup>43)</sup>.

Den Fällbädern, welche dazu bestimmt sind, die Viscose bei der Fadenbildung zu koagulieren, werden organische Stoffe zugesetzt, die in wässriger Lösung Viscose koagulieren, aber nicht zersetzen, z. B. Glykose oder andere Zucker, Glycerin oder andere Alkohole oder Mischungen derselben, auch Fettsäuren, wie Essigsäure. Daneben sind in den Fällbädern die üblichen Säuren enthalten, Mineralsäuren mit oder ohne Salzzusatz, z. B. Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat. Die oben genannten Zusätze sollen geschmeidigere Produkte erzeugen<sup>44)</sup>.

Zur Erzielung möglichst feiner Fäden hat man sich vielfach zweier Bäder als Fällungsflüssigkeiten bedient, zunächst eines weniger konz. Bades, in welchem eine nur teilweise Koagulation des Fadens stattfindet, so daß der Faden streckbar bleibt und noch weiter ausgezogen werden kann und alsdann eines sehr konz. Bades, in welchem die endgültige Koagulation des Fadens stattfindet. Nach den in einer Patentschrift<sup>45)</sup> niedergelegten Angaben läßt sich das Ausziehen der Fäden und das Koagulieren in einem einzigen Bade vornehmen. Eine Anzahl Gläsröhrchen, welchen die Spinnlösung aus einem

<sup>42)</sup> Verbesserung in der Behandlung von Celluloselösungen. Brit. Pat. 1436. Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet Besançon. Sie auch diese Z. 24, 2229 (1911).

<sup>43)</sup> Verfahren zur Herstellung von Mischungen von Cellulose und Kautschuk. Société de la Viscose in Paris.

<sup>44)</sup> Herstellung von Fäden, Bändern, Films aus Cellulose. V. St. A. Pat. 970 589. L. P. Wilson. Siehe auch: Herstellung von Cellulosefäden, Films u. dgl. aus Cellulose. D. R. P. 240 846. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld.

<sup>45)</sup> Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden. Brit. Pat. 28 256. Ph. Friedrich.

Behälter zugeführt wird, und deren Durchmesser an ihrem unteren Ende etwa 0,35—0,40 mm beträgt, tauchen in eine an ihrem einen Ende trichterartig erweiterte, geneigte Rinne von etwa 40 cm Länge, die in eine fast horizontal liegende Rinne von 1 m Länge übergeht. In der trichterförmigen Erweiterung befindet sich eine genügende Menge Fällflüssigkeit. Der aus den Spinnöffnungen austretende Strahl der Celluloseflüssigkeit soll durch das Fließen des Fällungsbades und den Zug einer Abzugswalze am Ende der Rinne zu einem feinen Faden ausgezogen werden. Auf diese Weise sollen sich sowohl aus Viscoselösungen wie auch aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen in einer Minute Fäden von 35 m Länge spinnen lassen.

Nach einem Verfahren von Hartogs<sup>46)</sup> wird die Viscose zwecks Herstellung von Kunstseide zunächst in verd. Schwefelsäure koaguliert, ohne weitere Zusätze. Als dann führt man die Einzelfäden durch obenaufschwimmende Ölsäuren hindurch, worauf man sie einige Zeit sich selbst überläßt. Ein Aneinanderkleben der Fäden findet nicht statt. Die Ölsäure wird durch nachfolgendes Waschen mit 1%iger Sodalösung oder mit Benzol usw. entfernt. Dem Produkte werden gute Eigenschaften zugeschrieben.

#### 4. Celluloseacetat, Allgemeines über Kunstseide und einschlägige Celluloseverbindungen.

Durch Behandlung von Cellulose mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, dem Ammoniumbisulfat zugesetzt ist, erhält man Celluloseacetat, das sich in Aceton und den Methyl- und Äthylestern der Essigsäure auflöst<sup>47)</sup>.

Lösungen des Celluloseacetates lassen sich mit Hilfe von Acetylentetrachlorid herstellen, dagegen wirken die Chloride der Äthylene, wie Tri- und Dichloräthylen, nicht ein. Durch Zusatz von Alkohol erhält indessen das Dichloräthylen die Eigenschaft, Celluloseacetate in der Wärme zu lösen, besonders chloroformlösliche Acetate, die nur teilweise in Aceton löslich sind, während die in Aceton leicht löslichen Acetate sich in dem Gemisch bereits bei gewöhnlicher Temperatur auflösen. Solche Lösungen sollen dann zur Herstellung von Films, von Firniissen der verschiedensten Art, von Kunstseide usw. dienen<sup>48)</sup>.

Als Lösungsmittel für Celluloseacetat dient Ameisensäure. Die erhaltenen Lösungen werden

<sup>46)</sup> Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden durch Hindurchführen der aus den Spindüschen herauströmenden Fäden durch verschiedene Flüssigkeiten. D. R. P. 237 744. Dr. J. C. Hartogs. Diese Z. 24, 1988 (1911).

<sup>47)</sup> Darstellung von Celluloseacetat. Société L'yonnitte. Franz. Pat. 427 265. Siehe auch: C. G. Schwabé, Die Acetylierung der Baumwollellulose. Diese Z. 24, 1256 (1911). Neue Acetyldeivate der Cellulose. Engl. Pat. 27 102. Chem.-Ztg. 35, 59. Herstellung von Acetylcelluloseverbindungen. V. St. Am. Pat. 987 692. O. Bonhoff, H. Guntram und Farbwerke vorm. Friedr. Bayer & Co.

<sup>48)</sup> Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Celluloseacetaten. Franz. Pat. 418 309. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld

durch relativ beträchtliche Mengen Wasser nicht ungünstig beeinflußt<sup>49).</sup>

Lösungen von Acetyl, Formyl, Nitro- und Acetylnitrocellulose, sowie von anderen Celluloseestern werden erhalten mit Hilfe von Methyl- oder Äthylestern der Ameisensäure oder des Essigsäuremethylesters<sup>50).</sup>

Gewisse Acetylierungsprodukte der Cellulose, insbesondere die in Aceton löslichen Celluloseacetate, sind in der Wärme oft sehr leicht in Gemischen von Flüssigkeiten löslich, in welchen sie in der Kälte unlöslich sind (s. oben). Als Mischungen dieser Art kommen in Betracht solche von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Methylalkohol und Benzol. Auf 2 kg Celluloseacetat kommt beispielsweise ein Gemisch aus 10 kg Alkohol und 10 kg Benzol. Man erhitzt auf dem Wasserbad unter beständigem Umrühren auf 60°, dann kurze Zeit zum Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich die gelöste Acetylcellulose in Gestalt eines halbkristallinen, watteähnlichen Niederschlages aus. Bei vorausgehendem Zusatz von Campher erhält man celluloidartige Abscheidungsprodukte<sup>51).</sup>

Die gemachten Beobachtungen lehren, daß die Wahl des Lösungsmittels einerseits und der Füllungsflüssigkeit andererseits so getroffen werden muß, daß Lösungsmittel und Füllflüssigkeit leicht mischbar sind, und daß das Lösungsmittel leicht durch dünne, ausgefällte Celluloseacetatschichten hindurchzudiffundieren vermag. Nach den Angaben eines Donnersmackerschen Patentes lassen sich diese Bedingungen am besten erfüllen durch Verwendung einer Lösung des Celluloseesters in Ameisensäure. Eine 6%ige Lösung von Celluloseacetat in höchst konz. Ameisensäure wird in ein Bad aus reinem Wasser gespritzt, das durch Eis zu kühlen ist<sup>52).</sup>

Nach einem anderen Verfahren läßt man zur Gewinnung von Kunstseide Acidylecelluloseverbindungen in das Fällbad eintreten, welche bereits Fällmittel enthalten und sich daher nahe dem Füllungspunkt befinden. Das Fällmittel des Bades dringt ziemlich rasch in den ausgefällten Faden ein, was das Abziehen des Fadens ohne Bruch erleichtert hilft. Bei Verwendung von Acidyllösungen ohne Zusatz des Füllungsmittels soll das Fällbad beim Durchgang der Fäden nicht schnell genug in das Innere derselben eindringen können. Dadurch wird nur die Bildung einer äußeren koagulierten Schicht veranlaßt, und die Festigkeit und Haltbarkeit der Fäden ungünstig beeinflußt. Als Füllungsflüssigkeiten dienen Körper, welche die Acidylecellulose nicht lösen, sich aber mit dem verwendeten Lösungs-

<sup>49)</sup> Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetatlösungen. D. R. P. 237 718. Diese Z. 24, 1988 (1911). Fürst Guido Donnersmackersche Kunstseiden- und Acetatwerke.

<sup>50)</sup> Lösungen von Celluloseestern und ihre Herstellung. Franz. Pat. 425 900. Alfred Wohl.

<sup>51)</sup> Verfahren zur Herstellung von Acetylcellulolösungen und celluloidähnlichen Massen aus deren Lösungen. Franz. Pat. 412 797. Arthur Eichengrün.

<sup>52)</sup> Herstellung von künstlichen Fäden und ähnlichen Gebilden insbesondere von künstlicher Seide aus Celluloseacetat. D. R. P. 237 599. Diese Z. 24, 1838 (1911). Fürst Guido Donnersmackersche Kunstseiden- und Acetatwerke.

mittel mischen, z. B. Wasser, verd. Säuren, Kohlenwasserstoffe. Die besten Resultate sollen mit einer 55—59% Essigsäure enthaltenden Acetylcellulose erhalten werden<sup>53).</sup>

Zur Herstellung von Films aus Acetylcellulose werden Lösungen derselben in Eisessig auf geeignete Platten ausgegossen, und diese dann in ein Fällmittel für Acetylcellulose, z. B. Wasser, eingetaucht<sup>54).</sup>

Konzentrierte Lösungen von Acetylcellulose in Alkohol und Kohlenwasserstoffen bleiben auch in der Kälte flüssig und eignen sich zu blasenfreien Überzügen auf Papier, Holz, auf Geweben, Metallen usw., wenn man Zusätze von Glycerin, Aceton oder Wasser macht<sup>55).</sup>

Eine Schicht aus reiner Acetylcellulose wird mit einer Schicht aus einer dehnbaren, biegsamen, nicht wasserlöslichen, homogenen Masse vereinigt. Solche Folien eignen sich dann besonders für elektrische Isolationen und für photographische Zwecke. Sie besitzen die Eigenschaften der reinen Acetylcelluloseschichten, wie große mechanische Widerstandsfähigkeit, Härte der Oberfläche, hohes Isolationsvermögen und relativ große Elastizität. Die zweite Schicht kann aus Nitrocellulose, Harzen, Asphalt, Gelatine, Casein und weichmachenden Zusätzen bestehen<sup>56).</sup>

Die Herstellung gepreßter oder geformter Celluloseverbindungen gelingt darin, daß man Celluloseacetat in Pentachloräther löst oder damit anknietet und dann auf Platten aufgießt oder die Knetmasse preßt<sup>57).</sup>

Um unentzündliche Celluloseprodukte herzustellen, mischt man Acetylcellulose und Triphenylphosphat unter Zusatz eines Lösungsmittels, wie Aceton. Auch durch Zusatz von Harnstoff zur Acetylcellulose lassen sich Produkte von großer Festigkeit und Beständigkeit gewinnen, die mit Triphenylphosphat unentzündlich und durchscheinend werden<sup>58).</sup>

Unentzündliche plastische Massen erhält man ferner durch Einwirkung von Phosphorsäure, Thiophosphorsäure oder von Sulfoestern des Phenols, Kreols, Naphthols oder Derivate derselben auf Celluloseacetat. Die mechanischen Operationen sind die gleichen wie bei der Darstellung von Celluloid<sup>59).</sup>

<sup>53)</sup> Neues Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und anderer geformter Produkte aus Fettsäureestern der Cellulose. Franz. Pat. 426 436. Chemische Fabrik von Heyden A.-G.

<sup>54)</sup> Verfahren zur Herstellung von Films aus Acetylcellulose. Franz. Pat. 412 503. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.

<sup>55)</sup> Verfahren zur Herstellung von Acetylcellulolösungen und celluloidähnlichen Massen. Franz. Pat. 12388. Zusatz zu dem Pat. 412 797. Arthur Eichengrün.

<sup>56)</sup> Verwendung von Acetylcellulose zur Herstellung von Folien und Platten. D. R. P. 220 450. Dr. A. Eichengrün.

<sup>57)</sup> Verfahren zur Herstellung gepreßter oder geformter Celluloseverbindungen. Brit. Pat. 14 364. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer A.-G.

<sup>58)</sup> Unentzündliche Celluloseprodukte. Franz. Pat. 415 518. W. Lindsay.

<sup>59)</sup> Unentzündbare plastische Massen. Franz. Pat. 413 657. Woldemar Merckens und Haigasun Barsam. Siehe auch über denselben Gegenstand: Franz. Pat. 414 679 desselben Patentnehmers.

Zur Erhöhung der Farbstoffaufnahmefähigkeit und zur Vergrößerung der Elastizität wird die Acetylcellulose mit Salzsäure behandelt, und der Überschuß entfernt, worauf die Färbungen in wässrigen Lösungen der Farbstoffe vorgenommen werden können<sup>60)</sup>.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Verwendung von Celluloseestern für die Herstellung von Kinematographenfilms brachte F. Wentzel<sup>61)</sup>.

Propionate, Formiate und Acetate der Cellulose erhält man, wenn man die in Frage kommenden Säureanhydride in Gegenwart von Bleikammerkrystallen auf die Cellulose einwirken läßt<sup>62)</sup>. Die schließlich zustande gekommenen Lösungen der Cellulosederivate gelangen durch die Capillaren in die Luft oder in heiße Räume, ev. auch in Fällflüssigkeiten wie Wasser oder Petroleumdestillate. (Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide Französ. Pat. 413 787.)

Auf das Schlichten und Appretieren von Fäden, welche einen Überzug von Celluloseestern tragen, bezieht sich ein patentiertes Verfahren<sup>63)</sup>. Die Fäden werden mit einer Appreturmasse aus Stärke, Wasser, arabischem Gummi, außerdem mit Mitteln behandelt, welche eine aufweichende, quellende Wirkung auf die Überzugschichten ausüben, wie Alkohol, Aceton, Essigester usw.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Kunstseidenfäden werden Pflanzenfasern, namentlich Pflanzenseiden aus der Familie der Bombacaceen, z. B. die von Eriodendron anfractuosum gelieferte Kopokfaser, auch die von Bombax malabaricum stammende Faser in Vorschlag gebracht<sup>64)</sup>.

Die Behandlung des für die Herstellung von Kunstseide dienenden Cellulosematerials beim Bleichen bedarf besonderer Sorgfalt (Erba n., Kunststoffe 1, 167; diese Z. 24, 1341 [1911]), da der Hauptwert auf die Gewinnung eines chemisch reinen Celluloseproduktes zu legen ist. Besonders bei Verwendung von Celluloseabfallmaterialien sind Schwierigkeiten zu überwinden. Die Abfälle erfahren eine Behandlung durch Abkochen unter Druck in Kühnischen Kochapparaten und kommen alsdann zum Bleichen mit verd. Chlorkalk- oder Natriumhypochlorit.

<sup>60)</sup> V. St. A. Pat. 981 574. Emil Knövenagel. Siehe auch: D. R. P. 234 028. Knoll & Co. Diese Z. 24, 1151 (1911).

<sup>61)</sup> Kunststoffe 1, 101. Diese Z. 24, 1007 ff. Siehe ferner: Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Nach der Patentliteratur zusammengestellte Übersicht. O. Kautzsch. Diese Z. 24, 578 (1911). Kunststoffe 1, 62. Siehe auch: H. Ost, Geschichtliches über die Celluloseacetate. Diese Z. 24, 1304 (1911).

<sup>62)</sup> Darstellung von Cellulosederivaten. Franz. Pat. 413 671. H. Dreifuß. Siehe auch: Formiate der Cellulose. Franz. Pat. 422 542. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Darstellung von Celluloseestern der Fettsäuren. Franz. Pat. 433 197. Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Celluloseestern. D. R. P. 237 765 u. 237 766. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Diese Z. 24, 2084 (1911). Über die Verwendung von Celluloseestern zur Herstellung von Celluloidlacken siehe Kunststoffe 1, 200.

<sup>63)</sup> D. R. P. 240 188. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Diese Z. 24, 2336 (1911).

<sup>64)</sup> Verbesserung in der Herstellung von Cellulolösungen. Brit. Pat. 12 422. Max Weertz.

chloritlösung. Das Mercerisieren als Vorstadium zum Viscoseprozeß wird meist mit Material vorgenommen, das auf dem Holländer auf 2 mm Fasellänge gemahlen und auf 50% Wassergehalt geschleudert wird. Man mischt die Cellulose in einer Misch- und Knetmaschine mit der zehnfachen Menge 18%iger Lauge gut durch und läßt nach einer Viertel- bis einer Stunde abtropfen. Dann folgt Schleudern, Mahlen und Sieben.

Um Kunstseidenfäden einen höheren Grad von Elastizität und Festigkeit zu verleihen, werden dieselben unter Zuhilfenahme von Kautschuk erzeugt oder damit behandelt und zuletzt vulkanisiert. Der Kautschuk kann entweder der Spinnmasse zugegeben werden oder nachträglich in Lösung auf die aus den Capillaren beim Spinnen austretenden Fäden oder die daraus hergestellten Gespinste aufgetragen werden. Das Vulkanisieren geschieht nach einer der üblichen Methoden mit Hilfe von Schwefelchlorür<sup>65)</sup>.

Eine Vervollkommenung des Verfahrens besteht darin, daß die in Betracht kommenden Gebilde vor dem Vulkanisierungsprozeß eine Behandlung mit Albumin oder Blut oder Pflanzenserum erfahren, und das Albumin durch Dämpfen unter Druck während einer bestimmten Zeitdauer koaguliert wird. Als Vorteile gegenüber dem ersten Verfahren werden bei Errichtung des gleichen Effektes Ersparnisse an Schwefel genannt, der leicht Verhärtungen der Fasern beim Vulkanisierungsprozeß bedingt, auch bessere Fixierung der Farben<sup>66)</sup>.

Gänzlich abseits von dem gewöhnlichen Wege zur Herstellung von künstlicher Seide liegt eine Vorschrift zur Gewinnung einer plastischen Masse für Kunstseidedarstellung aus Milch<sup>67)</sup>. Zu Magermilch wird eine Lösung von pyrophosphorsaurem Salz langsam zugesetzt, so daß auf 1 l Milch wenigstens 3 g trockenes Natriumpyrophosphat kommen. Die Milch gerinnt und bildet anfangs eine Gallerte. Nach kurzem Stehen in der Wärme scheidet sich indessen der feste Körper von den Molken ab, so daß die Trennung gelingt. Aus den Molken wird das in Lösung befindliche Eiweißspaltungaproduct durch verd. Säuren abgeschieden und nach Abpressen der anhaftenden Flüssigkeit durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak oder von Alkalien in eine zähe plastische Masse verwandelt. Zur Überführung in Fäden wird der mit Säuren wieder gefallte Eiweißkörper zunächst mit Wasser gewaschen, nochmals in verd. Alkalilauge gelöst und nach vorausgegangener Filtration wieder durch verd. Säuren gefällt. Das erhaltene Produkt wird durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit und durch Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge in einen Zustand übergeführt, der sich zur Herstellung von Kunstseidenfäden nach den üblichen Methoden eignet. Das Casein der Kuhmilch wird durch Pyro-

<sup>65)</sup> Verfahren zur Erhöhung der Elastizität, sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten, Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande. D. R. P. 232 605. Julius Gebaraue. Diese Z. 24, 860 (1911).

<sup>66)</sup> D. R. P. 235 220. Zusatz zum D. R. P. 232 605. Diese Z. 24, 1341 (1911).

<sup>67)</sup> D. R. P. 236 908. Naamloze Venotschap Hollandsche Zijde Maatschappij in Amsterdam. Diese Z. 24, 1583 (1911).

phosphate zersetzt. Ein Teil wird abgeschieden, der andere, in den Molken verbleibende Anteil bildet die Grundlage für das neue Verfahren. Die geformten Gebilde können durch Einwirkung von Formaldehyd gehärtet werden.

Als Ausgangsmaterialien für die Kunstseidebereitung sollen eiweißartige Substanzen des tierischen Körpers herangezogen werden. (Diese Z. 24, 1583 [1911]. D. R. P. 236 907, Zus. zu D. R. P. 230 394.) Bringt man getrocknete entfettete oder auch frische Därme mit Ameisensäure zusammen, so quellen sie zunächst auf, um nach längerer Zeit vollständig in Lösung zu gehen. Aus der Flüssigkeit lassen sich beim Verdunsten Häutchen gewinnen, die nach wie vor in Wasser unlöslich sind. Die Eigenschaft der Ameisensäure, ganz allgemein Eiweißstoffe oder eiweißähnliche Körper zu lösen, gestattet es, auch diese Körper für die Herstellung von Kunstfäden ins Auge zu fassen.

Zur Herstellung künstlicher Grègescheidenfäden soll folgendes Verfahren dienen. Ein durch eine Cellulolösung gezogener Faden von Naturseide nimmt beim Austreten aus der Spinnöffnung etwas von der Cellulolösung mit, und zwar in Form eines Fadens. Auf diese Weise soll ein künstlicher Grègescheidenfaden mit zwei oder mehr Fäden gebildet werden, die durch Drehbewegung beim Heraustreten aus der Spinnöffnung verwirkt werden. Einer der Fäden besteht aus natürlicher Seide oder aus glänzend gemachter Baumwolle, der oder die anderen sind Kunstseidenfäden, die der erste Faden mitgenommen hat<sup>68)</sup>.

Eine Pariser Firma hat sich ein neues Verfahren zur Herstellung von Gold- und Silberfäden patentieren lassen<sup>69)</sup>. Danach wird das Garn, z. B. Baumwolle, Flachs oder Seide, mit einer besonders für diesen Zweck hergestellten Lösung von Acetylcellulose imprägniert. Die Garne werden dann durch eine sehr fein pulverisierte Masse des erforderlichen Metalles passiert, wobei dasselbe mit Hilfe der Cellulolösung auf dem Garne befestigt und dann noch weiter durch eine zweite Passage der Fäden durch eine Cellulolösung noch mehr fixiert wird. Die Faser erhält auf diese Weise einen schönen Glanz, und der Celluloseüberzug bildet gleichzeitig einen Schutz für das Metall gegen oxydierende Einflüsse, auch wird dadurch die Haltbarkeit minderwertiger metallisierter Garne, die vielfach zu Imitationszwecken dienen, vergrößert.

Ein neues Produkt, welches ungefähr in der Mitte zwischen der künstlichen Seide und den aus Metall hergestellten Fasern steht, ist von den Farbwerken vorm. Friedr. Bayer unter dem Namen Baykogarn in den Handel gebracht worden. Das Produkt besteht aus einem inneren Kern, welcher aus irgendeinem dazu geeigneten Material hergestellt und mit Hilfe eines besonderen Verfahrens vollkommen mit einer Metallschicht überzogen ist. Gleichzeitig sind alle leuchtenden, glänzenden Metallteilchen so in die äußere Schicht eingebettet, daß dieselben gegen alle atmosphärischen oder ande-

ren zufälligen Einflüsse völlig geschützt sind und so ihren Glanz dauernd beibehalten dürfen. Das Baykogarn wird außer in den ursprünglichen Färbungen von Gold, Silber, Kupfer, Altgold usw. auch in jeder gewünschten Färbung hergestellt. Das neue Faserprodukt findet daher nicht nur zum Hervorbringen von metallischen Glanzeffekten sondern auch zur Erzeugung besonders wohlgefälliger Farbeneffekte Anwendung. In Verbindung mit Kunstseide ergeben sich sehr gefällige Kombinationen. Warmes oder kaltes Kalanderen erhöht die Wirkung. Besatzartikel, Stickereien usw. sind besonders geeignete Verwendungsgebiete. Bei großem Deckvermögen ist das Gewicht des Garnes relativ gering.

Zur Verstärkung von Glanzstoff aus Kolloidium usw. durch Tüll, Tüll oder dgl.<sup>70)</sup> stellt man in bekannter Weise Häute aus Celluloseestern her, indem man auf einer polierten Fläche eine regelmäßig ausgebreitete Schicht der Lösung des betreffenden Esters verdunstet. In die oberflächlich mit Hilfe eines Lösungsmittels erweichte Glanzstoffhaut wird Mull, Tüll usw. eingebettet, um ihr größere Festigkeit zu verleihen.

Die Bradford Dyers Association<sup>71)</sup> bringt einen Stoff auf den Markt, der aus Garnen hergestellt ist, welche aus künstlichen Seidenfäden bestehen, die mit Wolle oder anderen Fäden von tierischen Fasern zusammengeknüpft sind. Durch Behandlung des Stoffes mit künstlichem Alkali wird die tierische Faser zerstört, worauf ein zarter, aus Kunstseide bestehender Stoff zurückbleiben soll.

Eine Übersicht über die bis jetzt angewandten Verfahren zur Herstellung von Tüll aus plastischen Massen, besonders aus Cellulolösungen, findet sich in einem Artikel von Süvern<sup>72)</sup>. Adam Millar in Glasgow, der Erfinder der Vanduraseide (Kunstseide aus Gelatine) brachte in Vorschlag, eine flüssige Masse aus Guttapercha, Kautschuk, Nitrocellulose, Albumin, Gelatine, Lösung von Seide in Salzsäure usw. in feinem Strahle, aus einem hin und her bewegten Mundstück auf ein kontinuierlich vorwärts bewegtes endloses glattes Tuch fallen zu lassen. Je nach dem Verhältnis, abhängig von den Bewegungen des Mundstücks und des Tuches, bildeten sich auf dem letzteren Muster, dessen Fäden an ihnen in unregelmäßigen Abständen voneinander befindlichen Berührungs punkten aneinander hafteten. Die Befestigung wurde dadurch erreicht, daß der fertige Stoff entweder zwischen Druckwalzen gepreßt oder dem Einfluß eines Dampfstromes oder eines sehr fein zerteilten Lösungsmittels für die Fadensubstanz, ausgesetzt wurde. Das entstandene Gewebe mußte dann, von dem Tuche entfernt, eine der angewandten Substanz entsprechende Nachbehandlung erfahren, z. B. bei Nitrocelluloseverwendung denitriert, bei Gelatineverwendung mit Formaldehyd nachbehandelt werden. Joseph Mugnier in Lyon benutzte zur Herstellung tüllartiger Gewebe Pflanzenschleime, wobei die Gallerten von Lichenin, Carragheen usw.

<sup>68)</sup> Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen von Kunstseide und zum Glänzenden machen von Naturseide und Textilfasern im allgemeinen. Franz. Pat. 13 253. Zusatz zu 403 242. B. Löwe. Siehe auch: D. R. P. 238 160. Zusatz zu D. R. P. 235 602.

<sup>69)</sup> Leipziger Färber-Ztg. 60, 132.

<sup>70)</sup> D. R. P. 239 071. Sociétés des Celluloses Planchon Lyon. Diese Z. 24, 2136 (1911).

<sup>71)</sup> Engl. Pat. 10 186.

<sup>72)</sup> Über gegossenen Tüll. K. Süvern. Kunststoffe 1, 61. Diese Z. 24, 479.

einen Zusatz von Glycerin und Borax erhielten<sup>73)</sup>. Im Jahre 1906 gelangte E m i l D u i n a t<sup>74)</sup> zu einem Verfahren, nach welchem die Masse, die den Tüll produzieren soll, aus einer Öffnung ausfließt, deren Länge der Breite und deren Höhe der Dicke des gewünschten Stoffes entspricht. Vor der Austrittsöffnung befindet sich eine auf und ab gehende Verschlußplatte, die mit geeigneten Aussparungen versehen ist und Durchbrechungen bewerkstellt. Eine zickzackförmige Aussparung führt zur Bildung eines netzartigen Tülls mit rautenförmigen Maschen. Auf diese Weise gelingt es, abhängig von der Form der Verschlußplatte, ihrer Bewegung und Geschwindigkeit und auch abhängig von der Form der hinter der Versuchsplatte liegenden Spinnöffnung, verschiedenartige Muster herzustellen.

Nach Marius R a t i g n e r und der Société H. Perville & Co. in Villeurbanne<sup>75)</sup> werden zwei mit Spinnöffnungen versehene, parallele Röhren verwendet, welchen die zu verspinnende Masse durch biegsame Schläuche zugeführt wird. Die beiden Röhren führen eine hin und her gehende Bewegung aus in zueinander entgegengesetzter Richtung, die entstehenden Fäden in Wellenlinien auf dem endlosen Bande ablagernd, die sich an den Spitzen der Wellen berühren, wo sie miteinander verschmelzen und ein zusammenhängendes tüllartiges Gewebe darbieten. Nach den Angaben des D. R. P. 200 509 derselben Firma läßt man Kolloidumlösungen, Lösungen von Viscose oder Kupferoxydammoniak auf eine in ständiger Bewegung begriffene Walze auslaufen, deren Oberfläche mit einer Gravur versehen ist, die, dem hervorzubringenden Muster entsprechend, das Tüll-, Gaze- oder Musselingewebe oder das Muster einer Spitze oder Stickerei wiedergibt. Auf die mit der Celluloselösung bedeckte Walze wird eine entsprechende Lösung aufgespritzt, welche die erforderliche Koagulation bewirken soll, wie z. B. verd. Schwefelsäure bei Kupferoxydammoniak. Besonders für die Herstellung feinerer Muster dürfte das R a t i g n e r - P e r v i l l a c s e Verfahren in Frage kommen<sup>76)</sup>. Die künstlich hergestellten Tülle sind von zartestem Gefüge und besitzen Seidenglanz. Sie sind für viele Zwecke, namentlich, wenn es sich um Verzierungen handelt, fest genug, wenn auch die Festigkeit in der Richtung einer Kante des Stückes erheblich größer ist als in der darauf senkrechten Richtung. Es lassen sich sowohl die feinsten gazeartigen Malinetülle, wie auch schwere kongreßartige Stoffe herstellen. Gold, Silber und andere Metallfarben sind leicht durch Anfärben der Kolloidummasse zu erreichen. Den neuen Stoffen wird der Vorzug nachgeführmt, vollkommen glatt zu bleiben, während die durch Weberei erzeugten, mit Metallfäden unspinnenden Tülle eine rauhe Oberfläche haben. Auch lassen sich die neuen Tülle mit Farben, Gelatine und Glimmereffekten wie die Webstoffe bedrucken. In Fresnay le Grand bei St. Quentin in Frankreich

<sup>73)</sup> D. R. P. 148 587.

<sup>74)</sup> Franz. Pat. 368 393.

<sup>75)</sup> Franz. Pat. 384 751.

<sup>76)</sup> Vgl. auch R. Straub, Elsässisches Textilblatt 1910, 436. A. Chaptet, Rev. mat. col. 15, H2. Siehe auch: Einrichtung zum Gießen von Geweben. Franz. Pat. 420 087. J. M. de Sauvaz a k.

existiert eine vollständig eingerichtete Fabrik, in welcher 30 Maschinen in Tätigkeit sein sollen. Jede Maschine liefert bei Tag- und Nacharbeit 800 m Tüll zum Kostenpreise von 12 Pf pro Meter angeblich<sup>77)</sup>.

Auf Apparate bezüglich, welche zur Herstellung von Kunstseide bestimmt sind, seien einige Angaben angeschlossen. Man bringt die gesponnenen Fäden auf Haspel, welche an den Stellen, wo sie mit der Seide in Berührung kommen, aus Aluminium oder Nickel oder nur mit Nickel übergeschmolzen Metall bestehen<sup>78)</sup>.

Die Verstopfung von kreisförmig in einer Platte angeordneten runden Spinnöffnungen soll dadurch vermieden werden, daß in jede Spinnöffnung eine zylindrische oder konische Nadel hineinragt, die durch einen besonderen Antrieb während des Spinnens eine hin und her gehende Bewegung ausführt<sup>79)</sup>. Nach Anbringung einer Verbesserung in Gestalt von rechteckigen oder vieleckigen Spinnöffnungen mit flachen oder prismatischen Nadeln, deren Querschnitte, falls erforderlich, mit denjenigen der Spinnöffnungen übereinstimmen, erhält man flache, prismatische oder gewellte Fäden. Es muß indessen genügend Spielraum vorhanden sein, so daß die Spinnlösung frei um die Nadel ausfließen kann<sup>80)</sup>.

Fäden, welche mit einer Celluloseslösung überzogen werden sollen, werden durch eine Düse geführt, der durch einen seitlichen Ansatz die den Überzug liefernde Lösung zugeführt wird. Vor der Austrittsöffnung des Fadens ist eine Führung vorgesehen, die den Faden genau in der Mitte hält und jedes Abschaben des Überzuges verhindert.

Einen Überblick über die Spinnvorrichtungen für künstliche Seiden bringt Schreckenbach in der Zeitschrift Kunststoffe<sup>81)</sup>.

Zur Erzeugung künstlicher Haare sollen als Ausgangsmaterialien Chinagras, Halbwolle, Baumwolle

<sup>77)</sup> Z. f. Farb. Ind. 10, 125. Über Kunstleder siehe Emil Mosinger, Kunststoffe 1, 244. Hans Sichling, Kunststoffe 1, 70. Vf. behandelt in großen Zügen die Hauptverfahren zur Gewinnung von Kunstleder, wobei der Anwendung der Celluloseverbindungen entsprechend Erwähnung getan ist.

<sup>78)</sup> Verbesserung an Apparaten zur Herstellung künstlicher Seide. Brit. Pat. 10 211. M. Weertz. Siehe auch: Spule mit Einrichtung, um die aufgespulte Kunstseide nachträglich zu spannen. Franz. Pat. 417 851. R. Pawlikowski.

<sup>79)</sup> Franz. Pat. 406 724. Ch. L. Leclaire.

<sup>80)</sup> Franz. Zusatzpatent zum Franz. Pat. 406 724. Über apparative Vorrichtungen siehe ferner: Spintopf zum Spinnen künstlicher Seide. Franz. Pat. 425 953. Ch. L. Leclaire. Verfahren zur Herstellung von Spindüslen. V. St. A. Pat. 988 424. C. Wörgerer. Apparat zur Herstellung von künstlicher Seide. V. St. A. Pat. 977 863. Giuseppe Guadagni Pavia. Aufwickeltrommel für Fäden. D. R. P. 236 584. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kunstseidfäden. D. R. P. 237 200. R. Pawlikowski. Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden usw. D. R. P. 236 242. Samuel Courtauld. Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit mehreren hintereinander angeordneten, in Bändern laufenden Walzen. D. R. P. 233 370. Hanauer Kunstseidefabrik.

<sup>81)</sup> Kunststoffe 1, 266.

wollabfälle, Jute, Hanf usw. dienen. Die Lösungen in Schwefelsäure, Salpetersäure preßt man in Wasser, Alkohol oder Benzol, befreit von Säure und löst wieder in geeigneten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Aceton, Alkohol, Ätheralkohol und Campher. Dann findet das Verspinnen statt<sup>82)</sup>.

Die Kunstseideenglühkörper zeichnen sich durch besonders hohe Elastizität und Zähigkeit des Fadens aus. Es wird denselben eine bei weitem größere Haltbarkeit nachgerühmt als den Ramie- und Baumwollglühköpern. Bis vor kurzem war es nicht möglich, die Kunstseideglühköper widerstandsfähig für den Transport zu machen, diese Schwierigkeiten sollen jedoch jetzt überwunden sein, ohne daß die Haltbarkeit und Leuchtkraft darunter gelitten hat. Selbst nach 1000 Brennstunden sind die Einzelfäden des Kunstseidenglühköpers noch unverändert, wie sich aus mikrophotographischen Aufnahmen ergibt, während sich unter gleichen Umständen bei Ramie stärkere Veränderungen bemerkbar machen<sup>83)</sup>.

Die Kunstseide hat in den letzten Jahren den Absatz und somit die Preisbildung der Naturseide nicht unwesentlich beeinflußt, da sie sich Gebiete erobert hat, die früher ausschließlich der Anwendung der Naturseide gehörten, wie das der mechanischen Stickereien, die Tücherbranche, Luftstickereien, Spitzen, Krawatten, Möbel und Dekorationsstoffe, Kragenschoner, Strohhüte, Häkeleien usw. Man nimmt an, daß gegenwärtig eine Überproduktion an Kunstseide stattgefunden hat, dadurch sind die Preise gefallen. Die Selbstkostenpreise für Nitroseiden schätzt man auf 10,50—12 M., für Kupferseiden auf 9—10,50 M., für Viscoseseiden auf 7 bis 9,50 M pro Kilo. Der Verkaufspreis beträgt 13 bis 14 M für erstklassige Fabrikate, 8—9 M für Sekundaware. Die Jahresproduktion dürfte reichlich 5 Mill. Kilo betragen<sup>84)</sup>.

Halbseidene Futterstoffe aus Kunstseide erfreuen sich großer Beliebtheit bei den Konsumenten. Besonders ausgebreitet ist jedoch die Verwendung der Kunstseide in der Krawattenindustrie, wo dieselbe manche Vorteile bietet. Durch den starken Faden wird das Gefühl des Stoffes ein griffigeres und kräftiges. Gegen früher ist die Haltbarkeit gewachsen und übertrifft oft insofern die der Seide, als diese infolge hoher Erschwerung vielfach dem Verderben ausgesetzt ist. Seidene Tüle aus dem Kunstprodukt, auf welche oben schon hingewiesen wurde, erfreuen sich großer Beliebtheit. In großem Maßstabe hat sich die Wirkwaren- und Tücherbranche der Kunstseide bedient.

Kunstseidepavementen, Spitzen und Stieckeien werden in immer größeren Mengen im Voigtlande, in der Schweiz und in anderen Industrie-

<sup>82)</sup> Künstliche Haare. Franz. Pat. 424 428. Benno Borzykowski. Siehe auch Erzeugung künstlicher Fäden und Films, sowie künstlichen Roßhaares mittels hochprozentiger Celluloselösungen. D. R. P. 230 941. Ver. Kunstseidefabriken A.-G. Diese Z. 24. 479 (1911).

<sup>83)</sup> Z. f. Farb. Ind. 10, 141. E. Müller. Chem.-Ztg. 35, 752. Fritz Wirth. Diese Z. 24, 2281 (1911).

<sup>84)</sup> Die Entwicklung der Kunstseidenindustrie in den letzten Jahren. H. Lebaeh. Chem.-Ztg. 35, 105.

gegenden hergestellt, teils aus gefärbten, teils aus ungefärbten Garnen. Die Motive solcher Artikel bestehen in der Regel aus Kunstseide, während zur festeren Bindung Baumwolle vielfach mitverwendet wird. Glanzstoff färbt sich besonders leicht an und darf daher nur mäßig warm gefärbt werden. Zur Verlangsamung des Aufziehens der Farbstoffe, auch um dicke Kunstseiden gut durchzufärben, eignet sich nach einem von Cassella ausgearbeiteten Verfahren eine Vorbehandlung der Spitzen mit Tannin und Zinnsalz. Wird Kunstseide zur Herstellung sog. Luftspritzen durch Aufsticken auf Baumwollgrund benutzt, so wird die letztere vor der Verarbeitung mit Säure abspaltenden Salzen imprägniert, z. B. mit Chlormagnesium oder Chloraluminium, welche in der Hitze die Baumwolle durch Carbonisation zerstören. Besteht die Unterlage dagegen aus Wolle oder Seide, so wird sie durch Kochen mit verd. Natronlauge gelöst. (Siehe auch Verfahren zur Herstellung von Stickereien, Phantasiegeweben usw., Tambourierarbeiten mit sog. Lufteffekten. D. R. P. 238 102, N. R. Münzing. Diese Z. 24, 1992 [1911].) Noch immer sind Gewebe aus reiner Kunstseide keine Handelsartikel, nur versuchsweise sind Schleierstoffe aus künstlicher Seide hergestellt worden. Streifige Färbungen auf Kunstseide, welche trotz sorgfältiger Behandlung aufzutreten pflegen, dürfen sich entweder auf ungenügendes Denitrieren bei Kolloidumseiden oder auf Vermengungen verschiedener Kunstseidearten zurückführen lassen<sup>85)</sup>.

Nachdem die Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld den Viscosebetrieb der Kunstseiden und Acetatwerke in Sydowsaue übernommen und damit die betreffenden Viscosepatente und Rechte erworben haben, sollen diese dem Vernichten nach auch auf die österreichische und englische Tochtergesellschaft, die Erste Österreichische Glanzstofffabrik A.-G. und die British Glanzstoff Manufacturing Co. übertragen sein.

Die Henckell Donnersmarcksche Acetatfabrik in Sydowsaue wurde in eine Gesellschaft m. b. H. unter der Firma Internationale Cellulose Ester Gesellschaft m. b. H. verwandelt.

In ihrer Sitzung vom 4./7. 1911 hat sich die Crefelder Handelskammer gegen die beantragte Erhöhung des Kunstseidenzolles ausgesprochen, mit besonderem Hinweis auf den Kunstseidenverbrauch in Crefeld<sup>86)</sup>. Während die Krefelder Stofffabrikanten im Jahre 1909 7660 kg Kunstseide verwebten, wurden im Jahre 1910 bereits 30 251 kg verarbeitet, und im Jahre 1911 durfte sich dieser Verbrauch auf das Doppelte und mehr erhöht haben. Ungefähr die Hälfte der mit Kunstseide hergestellten Fabrikate wird nach dem Auslande abgesetzt. Der Rohstoff darf daher nicht mit einem höheren Zoll belastet werden, um die Konkurrenzfähigkeit der deutschen Gewebe auf dem Auslandsmarkte nicht zu bedrücken.

Über die Verwertung von Kunstseideabfällen

<sup>85)</sup> Vgl. R. Löwenthal. Die Färberei der Kunstseide. Kunststoffe 1, 204. Über Neugründungen von Kunstseidenfabriken siehe Kunststoffe 1, 256; 400. Über den Konsum an Kunstseide in Rußland siehe Kunststoffe 1, 319.

<sup>86)</sup> Kunststoffe 1, 296.

äußerte sich A. D u l i t z<sup>87)</sup>. Als Abfallseide findet man von Glanzstoff und Viscoseseide kurze und lange Fäden, gezwirnte und ungezwirnte Ware, auch oft zusammengeklebte Fäden, während Nitrocelluloseseide nur in Strangform, wenn auch oft durchschnitten, als Abfallprodukt im Handel ist. Der Grund hierfür steht mit dem Fabrikationsprozeß der Nitrocelluloseseide in Verbindung, die erst in Strangform der Denitrierung unterworfen wird. Vorher fehlerhaft gewordene Anteile werden mit der Ausgangsnitrocellulose zusammen wieder in Lösung gebracht und dem Betriebe auf diesem Wege wieder zugeführt.

Der Kunstseidenabfall wird in der Posamentrie vielfach zur Herstellung von Quasten und Troddeln verwendet. Auch die Papierfabrikation hat ihn aufgegriffen, um damit Effekte zu erzielen. Der meist gefärbte Abfall wird mit der Papiermasse gemischt, oder die losen Fäden werden während des Eintrocknens der Papiermasse auf der Maschine auf die Masse gestreut. Bessere Erfolge erzielt man beim Zusammenarbeiten des Kunstseidenabfalles mit anderen Textilstoffen zu Garnen, besonders unter Verwendung von Wolle und Ramie. Der Abfall wird auf eine Länge von 10—20 cm zerschnitten, worauf man denselben über die Wollkrempe laufen läßt, die Fäden möglichst in der Längsrichtung der Maschine auflegend. Der Verlust an Abfall auf der Krempe ist beträchtlich und kann sich auf 10% und mehr belaufen, falls die Ware sehr spröde und elektrisch ist. Je nach der Beschaffenheit des Abfallvlieses läßt man dasselbe mehrere Male allein durch eine Streckspinnmaschine laufen und spinnt schließlich mit Wolle allein oder auch unter Hinzufügung von Ramie und verzwirnt das Garn. Beim Färben einer solchen Glanzwolle mit geeigneten Farbstoffen nimmt die Kunstseide keine Farbe an, so daß sie sich glänzend weiß von dem farbigen Untergrunde abhebt. Häufig wird der Abfall auch nach mehrmaligem Ausspinnen verzwirnt, so entsteht die Chappeskunstseide, welche dem Charakter nach dem Wollgarn ähnlich ist, glänzender, dabei aber rauher und dicker als dieses ist. Stärkere Zwirnung zwecks Milderung der Haarigkeit vermindert den Glanz und nähert die Ware im Aussehen dem Eisengarn, ohne ihr die gleiche Festigkeit zu verleihen. Die Chappeskunstseide kommt in Betracht für die Erzeugung von weißen Shawls, Kindermützen, von Wintersportartikeln. Die Grenzen der Verwendungsfähigkeit sind indessen, der geringen Haltbarkeit in feuchtem Zustande halber, eng gezogene.

Endlich findet die Abfallseide zur Herstellung von Formylcellulose Verwendung. Man trägt in Ameisensäure von 95—100%, ein und erwärmt leicht. Die erhaltene Lösung kann direkt zur Gewinnung von Fäden, Films usw. herangezogen werden<sup>88)</sup>.

Eine übersichtliche Zusammenstellung der analytischen Methoden, welche zur Untersuchung

<sup>87)</sup> Kunstoffe I, 107. Diese Z. 24, 1341 (1911).

<sup>88)</sup> Verfahren zur Verwendung der Abfälle der Kunstseidenherstellung aller Arten von Cellulose. Brit. Pat. 15 700. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld. Über die Verzollung von Kunstseidesabfällen siehe Kunstoffe I, 37.

und Bestimmung der in der Kunstseidenindustrie gebräuchlichen Ausgangsprodukte gebräuchlich sind, brachte H. J e n t g e n<sup>89)</sup>.

Ausgehend von den Versuchen M a n g i n s, der mit Hilfe von R u t h e n i u m r o t eine Anzahl von Naturfasern unterscheiden konnte, ist es B e l t z e r<sup>90)</sup> gelungen, die Kunstfasern durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Rutheniumrot zu charakterisieren und dadurch ein neues Reagens zu ihrer Unterscheidung zu finden. Rutheniumrot färbt Cellulose gar nicht an, sondern geht mit großer Vorliebe in die natürlichen Verunreinigungen der Cellulose und färbt die harzigen und schleimigen Substanzen. Rohe ungebleichte Baumwolle wird schwach rosa gefärbt, weil die leicht anfärbbare Cuticula noch vorhanden ist. Dementsprechend werden alle Pflanzenfasern, welche von Pflanzenbast herstammen, z. B. Leinen, Ramie, Hanf und Jute, stark gefärbt. Bei einer Einteilung der Kunstfasern nun in nitrierte Cellulosen, Cellulosen aus ammoniakalischer Kupferlösung, Viscose, Acetacellulosen und stenosierte Cellulosen, ergeben sich bei der Behandlung mit Rutheniumrot folgende Unterscheidungsmerkmale<sup>91)</sup>:

#### Färbung mit:

	Permanganat	Rutheniumrot	Methylenblau
Nitrocellulose	Keine	Keine	Unregelmäßig
Denitrocellulose	Schwachbraun	Starkrot	Lebhaft
Kupfercellulose	Manganschwarz	Schwach	Schwach
Viscose	Schwarz	Intensives Rosa	Stark Blau
Acetacellulose	Lebhaft Schwarz	Unregelmäßig	Unregelmäßig

Denitierte stenosierte Cellulose wird von Rutheniumrot nicht angefärbt, dagegen von Permanganat. Stenosierte Viscoseseide verhält sich bis auf das Verhältnis zu Permanganat gleichfalls indifferent. Nach der Behandlung mit Alkali tritt indessen intensive Rosafärbung ein, während dies bei stenosierter Kupferammoniakcellulose nicht in dem Maße der Fall ist. Rutheniumrot erscheint durch die starke Anfärbung von Oxycellulose geeignet, diese von normaler, unverändert gebliebener Cellulose zu unterscheiden.

Hinsichtlich des äußeren Habitus der Viscoseseiden sind zwei Fälle zu unterscheiden, bedingt durch die verschiedene Gewinnungsart. Die erste Gruppe zeigt eine gewisse Übereinstimmung mit der Kupferoxydiammoniakseide, die Faser ist regelmäßig, besitzt einen Durchmesser von etwa 0,025 bis 0,06 mm und zeigt keinen zentralen Kanal. Sie bildet sich nach den Angaben von S t e a r n durch Koagulation in einer Ammoniumsulfatlösung. Die Ausfällung vollzieht sich hier nur sehr langsam.

<sup>89)</sup> H. Jentgen. Kunstoffe I, 161. Diese Z. 24, 1341 (1911).

<sup>90)</sup> Francis J. H. Beltzer. Die Unterscheidung der Naturfasern und der Kunstfasern mittels Rutheniumrot. Moniteur Scient. 1911, 633.

<sup>91)</sup> Dabei ist auch das Verhalten zu den schon länger angewandten Reagenzien mit berücksichtigt und verglichen.

Anfangs kommt es nur zur Bildung eines Koagulums, aus welchem sich erst durch Behandlung mit einer Säure die Cellulose niederschlägt. Bei der zweiten Gruppe der Viscoseseiden entsteht ein die Mitte durchziehender Kanal und eine Anzahl diesem parallel verlaufende Rillen. Die Ausfällung geht mit Hilfe von Bisulfit vor sich.

Es wurde gefunden<sup>92)</sup>, daß außer den bekannten Lösungsmitteln das Antimontrichlorid in konz. wässriger, besser in salzsaurer Lösung die Cellulose zu lösen vermöge. Quecksilberchlorid, Wismutchlorid und Zinnchlorür lösen die Cellulose schon bei Zimmertemperatur in salzsaurer Flüssigkeit. Ähnlich wirken Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid und Titantrachlorid in schwach salzsaurer Lösung. Schwächer wirken die Chloride von Kobalt, Gold, Cer, Chrom, Uran, noch weniger Cadmiumchlorid, Kupfer, Thallium, Vanadin und Zirkonchlorür in starker Salzsäure. Ganz ohne Lösungsvermögen für Cellulose sind Mangan, Kupfer, Nickelchlorid in konz. Salzsäure, ebenso Blei, Thallium, Thor, Aluminium, Phosphor und Arsentrichlorid. Weniger geeignet als Lösungsmittel sind die Bromide, da der durch Hydrolyse entstehende Bromwasserstoff die Cellulose in kurzer Zeit weitgehend abbaut. Eine wässrige konz. Calciumchloridlösung vermag bei ihrem Siedepunkt von 130° Cellulose zu lösen, die vorher mit einem Ameisensäure-Salzsäuregemisch behandelt war. Lösungen der Chloride der Alkalien und alkalischen Erden in Salzsäure verhalten sich indifferent. Lösungen von Kalium-, Barium-, Magnesiumchlorid in Ameisensäure oder Ameisensäure-Salzsäure lösen Cellulose auf, auch, wenn auch schwächer, in trichloressigsaurer Lösung.

Von A. Herzog<sup>93)</sup> wurden sieben Marken von Handelsroßhaar einer näheren Prüfung unterzogen. 1. Acetatroßhaar, 2. Viscellingarn, 3. Helios, 4. Panseide, 5. Sirius, 6. Meteor, 7. Kunsthantf<sup>94)</sup>.

Die optischen Eigenschaften dieser Produkte wurden von dem Vf. zur Identifizierung derselben in Gestalt einer analytischen Bestimmungstabelle zusammengestellt<sup>95)</sup>.

Ordnet man die Roßhaarersatzprodukte nach ihrer absoluten Festigkeit pro 1 qmm (Festigkeitsmodulus) so resultiert nachfolgende Reihe:

1. Acetatroßhaar 10,6 - 16,8 kg,
2. Panseide 20 kg,
3. Meteor 21,7 kg,
4. Helios 20,9 - 23,9 kg,
5. Viscellin 23,0 - 24,7 kg.

Auch bei den Roßhaarersatzprodukten geht wie bei den Kunstseiden überhaupt, die Festigkeit nach dem Befeuchten mit Wasser stark zurück. Die geringsten Unterschiede im trocknen und feuchten

<sup>92)</sup> Einige neue Lösungsmittel für Cellulose und ihre Wirkung. Horace G. Deming. J. Am. Chem. Soc. **33**, 1515.

<sup>93)</sup> Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger künstlicher Roßhaarersatzstoffe. Kunststoffe **1**, 181. Diese Z. **24**, 1500, 2230 (1911).

<sup>94)</sup> Viscellin und Helios von den Fürst G. Donnersmarckschen Werken. Panseide von denselben Werken. Sirius von Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G. Elberfeld. Meteor von Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M. Kunsthantf von derselben Firma.

<sup>95)</sup> Siehe Kunststoffe **1**, 207.

Zustände zeigt das Acetatroßhaar, obwohl die Festigkeitsverluste gegen alle Erwartung, besonders im Hinblick auf die nicht nachweisbare Quellung, nicht unbedeutend sind, 14,2 bis 29,46%. Bedeutend größer waren die Festigkeitsverluste bei den übrigen Kunstfäden. Besonders auffallend treten die Festigkeitsunterschiede hervor, sobald die unter Berücksichtigung der Quellung berechneten Festigkeitsmoduli miteinander verglichen wurden. Bezeichnet f die in Grammen ausgedrückte Reißfestigkeit eines feuchten Fadens von der Querschnittsfläche s im trockenen Zustande und q die Quellung in Prozenten, so berechnet sich der Festigkeitsmodulus im feuchten Zustande M in Kilo wie folgt:

$$M = \frac{f}{s \left( 1 + \frac{q}{100} \right)^2}$$

Es ergibt sich folgende Reihe:

1. Meteor 1,8 kg,
2. Helios 2,5 - 3,1 kg,
3. Sirius 3,3 - 4,0 kg,
4. Panseide 4,0 kg,
5. Viscellingarn 6,7 - 9,0 kg,
6. Acetatroßhaar 8,0 - 13,1 kg.

Schließlich möge noch auf die das Gebiet der künstlichen Seide betreffenden Abhandlungen von H. Lebach<sup>96)</sup>, J. Folzter<sup>97)</sup>, G. Herzog<sup>98)</sup> Sedlacek<sup>99)</sup> hingewiesen sein.

(Schluß folgt.)

## Die Entwicklung der Zementindustrie.

(Eingeg. 20.2. 1912.)

Zu dem Abdruck meines Vortrages in Heft 37 dieser Z. 1911 macht mir die Firma F. L. Smidt & Co., Kopenhagen, folgende Mitteilungen:

1. Der von mir nicht erwähnte kontinuierliche „Aalborg-Ofen“ ist in den verschiedenen Ländern in mehr als 100 Ausführungen in Gebrauch.

2. Das Klinkerkühlsystem „Folax“ und die Benutzung von Druckluftbeheizung bei Drehrohröfen ist der genannten Firma patentiert und darf von anderen Firmen nicht angewendet werden. Meine Bemerkung, daß die früheren Patentstreitigkeiten beigelegt seien, könnte in diesem Punkte eine irrtümliche Auslegung herbeiführen.

3. Die Drehrohröfen werden in neuester Zeit tatsächlich mit Erfolg in einer Länge von 70 m ausgeführt. Die Bemerkung, daß eine solche Länge unzweckmäßig und amerikanischer „Bluff“ sei, trifft also nicht mehr zu.

<sup>96)</sup> H. Lebach, Die Entwicklung der Kunstseidenindustrie in den letzten Jahren. Chem.-Ztg. **35**, 105.

<sup>97)</sup> Die Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydiammoniakverfahren. Zusammenfassende Abhandlung über dieses Spezialgebiet der Kunstseidenindustrie. Kunststoffe **1**, 30ff. Diese Z. **24**, 2229, 2084 (1911).

<sup>98)</sup> Neuerungen in der Kunstseidenindustrie. Kunststoffe **1**, 394. Nach Technische Rundschau.

<sup>99)</sup> Herstellung von Kupferoxydiammoniaklösungen. Kunststoffe **1**, 143. Siehe auch: F. Klein, Die künstlichen Seiden. Wochenschrift f. d. Verb. techn. wissensch. Vereine **8**, 170.