

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 257—280

Aufsatzteil

9. Mai 1913

Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1912.

VON DR. WILHELM MASSOT.

(Eingeg. 25./3. 1913.)

Die vielseitige Verwendungsmöglichkeit von Faserstoffen des Pflanzen- und Tierreiches, der gesteigerte Konsum an solchen Produkten, besonders aber auch die Erzeugung von künstlichen Faser- und Spinnstoffen, welche sich zu einer Industrie in großem Stile auszuwachsen begonnen hat, bedingen das weitgehende Interesse, dessen sich die Ausgangsmaterialien der Textiltechnik zu erfreuen haben. Von Jahr zu Jahr mehren sich daher die in der Fachliteratur niedergelegten Ergebnisse systematischer Bearbeitung als Früchte und Errungenschaften wissenschaftlicher Durchforschung eines lange Zeit nur wenig beachteten und bebauten Bodens, über dessen wichtigste, besonders im Laufe des letztvergangenen Jahres bekannt gewordenen Erträge, die nachfolgende Übersicht eine allgemeine Orientierung ermöglichen soll.

1. Die Kunstseiden.

Nitrosetiden. Als Lösungsmittel für die zur Verwendung gelangende Nitrocellulose werden Methyl- und Äthylformiat in Vorschlag gebracht¹⁾. Die Wiedergewinnung der verwendeten Ester wird dadurch erleichtert, daß sie sofort bei der Berührung mit wässrigen Alkalien verseift werden. Läßt man Luft, die im Kubikmeter nur wenige Gramme dieser Ester enthält, durch eine wässrige Kalklösung treten, so wird sie vollständig von den Dämpfen des Esters befreit, die Ameisensäure geht als Formiat in Lösung, während der in Freiheit gesetzte Alkohol durch Rektifikation wiedergewonnen werden kann und nach der Esterifizierung mit der in Freiheit gesetzten Ameisensäure wiederum zur Verwendung zu bringen ist. Das Verfahren soll sich noch billiger stellen, wenn man die Ester im Gemisch mit Methyl- oder Äthylalkohol benutzt.

Nach einem anderen Verfahren²⁾ wird die mit den Dämpfen und Tropfen des Lösungsmittels beladene Luft statt in eine Absorptionsflüssigkeit, über die feinzerteilten festen Celluloseester geleitet, wo die Lösungsmittel direkt zurückgehalten werden. Zweckmäßig verteilt man die absorbierende Schicht auf mehrere hintereinander geschaltete Gefäße und arbeitet nach dem Gegenstromprinzip. Die Absorption der Dämpfe läßt sich durch starke Kompression und passende Kühlung fördern³⁾.

Zur Herstellung von Lösungen aus Kollodiumwolle ist ein Gemisch aus Benzol und Alkohol zu gleichen Teilen in Vorschlag gebracht worden. An Stelle von Benzol kommt unter Umständen auch Xylol zur Anwendung. Solche Lösungen sollen die Nitrocellulose in durchaus homogener zäher Schicht hinterlassen und kommen als Bindemittel für Druckfarben, aber auch für die Fabrikation künstlicher Seide in Betracht⁴⁾.

¹⁾ Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und von anderen Produkten aus Nitrocellulose. J. Duclaux, Französ. Pat. 439 721.

²⁾ Verfahren zur Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Celluloseester aus den mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel beladenen Gasen. Dr. A. Wohl, D. R. P. 241 973. Angew. Chem. 25, 286 (1912).

³⁾ Siehe auch Verbesserungen in der Wiedergewinnung mit flüchtigen Flüssigkeiten vermischter Dämpfe. Französ. Pat. 425 992. Société l'air liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des Procédés Georges Claude, sowie französ. Pat. 435 073 derselben Gesellschaft. Ferner: Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger, bei der Herstellung plastischer Massen aus Nitrocellulosen angewandter Lösungsmittel. Jacques Delpech, französ. Pat. 441 551.

⁴⁾ Herstellung von Lösungen aus Kollodiumwolle. Chr. Maßmann, D. R. P. 250 421. Angew. Chem. 25, 2510 (1912).

Um Nitrocellulose in den für sie in Betracht kommenden Lösungsmitteln leichter löslich zu machen, befreit man die aus dem Nitrierbade kommende Cellulose in der üblichen Weise von der überschüssigen Säure und bringt in Wasser, so daß dieses 1,5—3% Säure oder mehr enthält. Auch gewaschene Nitrocellulose kann verwendet und die nötige Säure zugesetzt werden. Nach einiger Zeit läßt man abtropfen oder preßt ab und bringt in einen Autoklaven. In demselben wird auf 103—140° erhitzt, je nach der gewünschten Löslichkeit, man läßt den Druck auf 1,1—3,5 Atmosphären steigen. Diese Behandlung dauert $\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden. Zum Schlusse folgt eine Wäsche bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Die Ansicht besteht, daß sich dabei kein niedriger nitrirtes Produkt bildet, sondern es wird eine molekulare Umlagerung angenommen. Je nach höherer Temperatur, abhängig von dem Drucke, der längeren oder kürzeren Einwirkungszeit und dem Verdünnungsgrade der Säure, erhält man mehr oder weniger lösliche Produkte⁵⁾.

Eine von den gewöhnlichen Ansätzen zum Spinnen von Nitrosetiden abweichende Masse erhält man aus 100 Teilen Kollodium, 20 Teilen Chloraluminium, 4—10 Teilen Natriumformiat 6 Teilen Salpetersäure und 40—80 Teilen Wasser. Die Masse wird mehrere Stunden lang stark durchgerührt, bis das viscose Produkt völlig homogen geworden ist und etwa den Charakter von Glycerin oder eines dickflüssigen Öles angenommen hat. Nach mehrstündigem Stehen wird dekantiert oder filtriert. Die nun gebrauchsfähige Masse läßt sich ohne Druck verspinnen, sie fließt durch ihre eigene Schwere aus den Spinnöffnungen. Die erhaltenen Fäden sind nach der Denitrierung mittels Ammoniumsulfhydrat weich, elastisch und widerstandsfähig, die Wasserfestigkeit wird als größer bezeichnet wie bei den nach anderen Verfahren gewonnenen Produkten, eine Eigenschaft, welche man auf die vereinigte Wirkung von Natriumformiat; Chloraluminium und Salpetersäure zurückführt⁶⁾.

Der Umstand, daß in der Fachliteratur nur wenige Angaben darüber zu finden sind, welche Erfahrungen man mit Schießbaumwollen oder mit Kunststoffen aus technischen Cellulosen verschiedener Art gemacht hat, gab Veranlassung zu diesbezüglichen Versuchen⁷⁾. Eine Reihe technischer Cellulosen, Sulfitecellulose, Strohcellulose und Baumwolle wurde untersucht und unter möglichst gleichen Bedingungen zur Herstellung von Nitrocellulosen herangezogen, die dann ebenfalls einer Untersuchung unterworfen wurden. Die Prüfung des Rohmaterials erstreckte sich auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, des Aschengehaltes, des Cellulosegehaltes, der Kupferzahl, der Säurezahl und der Tauchzeit. Bei der Untersuchung der Nitrocellulosen wurden wiederum die Bestimmung der Feuchtigkeit und des Aschengehaltes, ferner aber der Stickstoffgehalt, die Löslichkeit in Ätheralkohol, die Stabilität nach Will, die Stabilität nach Abel, die Verpuffungstemperatur und die Ausbeute in den Gesichtskreis gezogen. Es zeigt sich bei Betrachtung der erhaltenen Werte, daß einmal die Ergebnisse bei den Prüfungen der Cellulosen und der Baumwolle, abgesehen von den Strohcellulosen, zum andern die Werte der daraus hergestellten Nitrocellulosen, nur geringe Abweichungen aufweisen. Berücksichtigt man, daß verschiedene Werte einer aus Sulfitecellulose gewonnenen Nitrocellulose sich günstiger erweisen als die Werte des aus

⁵⁾ Verfahren, die Schießbaumwolle in ihren verschiedenen Lösungsmitteln leichter löslich zu machen. Theodore Chandelon, französ. Pat. 429 750.

⁶⁾ Neues Produkt zur Herstellung künstlicher Fäden usw. und Verfahren zu seiner Herstellung. Französ. Pat. 434 868.

⁷⁾ Versuche über die Verwendbarkeit von aus Sulfitecellulose und Strohstoff hergestellter Nitrocellulose. Z. Schieß- u. Sprengw. Kunststoffe 2, 372.

Baumwollcellulose hergestellten Nitroproduktes, so ergibt es sich, daß die Sulfitcellulose sich für die Zwecke der Schießbaumwollfabrikation und ähnlicher Industriezwecke sehr geeignet zeigt, besonders wenn Zellstoffvliese verwendet werden, wie sie die Cellulosewattfabriken liefern.

Anschließend an die früher gemachten Mitteilungen von Hermann⁸⁾ macht U. Stadlinger⁹⁾ Angaben über schwefelsäurehaltige Nitrosetiden, die direkt auf Schwefelsäure reagierten, wie auch über solche, die erst nach und nach beim Lagern, besonders aber nach dem Erhitzen, in sauren Zustand übergegangen waren. Der Vf. hat eine große Anzahl von Nitrosetiden verschiedener Herkunft mit heißem Wasser erschöpft und zur Absättigung der Acidität des wässerigen Auszuges von 100 g Kunstseide bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator, in der Regel nur 0,4 bis 0,7 ccm Normalalkalilauge, manchmal sogar den niedrigen Wert von 0,2 ccm Normalalkalilauge verbraucht. Solche Aciditätszahlen können für die Praxis als belanglos angesehen werden. Wenn bei Nitrosetiden, die praktisch betrachtet in neutralem Zustande die Fabrik verlassen, beim Lager 1 Schwefelsäureabspaltungen beobachtet werden, so dürfte dies auf einen relativ beträchtlichen Gehalt an Schwefelsäurecelluloseester zurückzuführen sein, welcher durch Selbstspaltung zur Säuerung führen kann. Die geringen, primär abgespaltenen Schwefelsäuremengen wirken begünstigend auf weitere Zersetzungen von Estermolekeln in dem angedeuteten Sinne und verstärken die Bildung von freier Schwefelsäure. Der Vf. hat Kunstseide direkt nach halbstündiger Erhitzungsdauer auf 120° (Carbonisierstemperatur) und nach einstündiger Erhitzung auf 135° (sogenannte Stabilitätsprobe Tubize) geprüft. Aus den Ergebnissen konnte festgestellt werden, daß eine mit Celluloseestern der Schwefelsäure verunreinigte Kunstseide halbstündige trockene Erhitzung auf 120° aushält, ohne an Festigkeit zu verlieren oder an Acidität zuzunehmen. Voraussetzung ist allerdings, daß keine freie Schwefelsäure vor der Erhitzung vorhanden war. Der Stabilitätsprobe bei 135° soll sich eine gute Nitrosetide ohne Zerfall gewachsen zeigen. Cellulose-sulfathaltige Setiden erleiden einen teilweisen Zerfall und Zunahme der Acidität. Um die als Ester gebundene Schwefelsäure zu bestimmen, wird die Seide zunächst mit heißem Wasser von aller mechanisch etwa anhaftenden Schwefelsäure befreit und dann mehrmals mit verd. Salzsäure 1 : 3 gekocht, der Rückstand genügend ausgewaschen. In den Auszügen kann die Schwefelsäure quantitativ gefällt werden. Zweifellos sind die Celluloseschwefelsäureester unter Umständen sehr unbeständige Körper. Tritt ihre Spaltung noch während des Bleichens ein, so ist dies der günstigste Fall. Indessen hat es der Bleicher nicht in der Hand, diesen Zerfall des Esterkomplexes zu bewirken. Es kann vorkommen, daß die gebleichte, gut gespülte und getrocknete Seide die Bleicherei neutral und einwandfrei verläßt und dennoch einer späteren Zersetzung entgegengeht, da sie ungespaltene Ester einschließt, die sich unter gewissen Bedingungen unter Abgabe von freier Schwefelsäure spalten. Nur auf diese Weise dürfte sich das Vorhandensein von 0,44—0,648% freier Schwefelsäure auf einer Kunstseide bei stattgehabter vollkommener Spülung erklären lassen. Die möglichst esterarme Beschaffenheit der Nitrokunstsetiden würde daher im Interesse der Haltbarkeit der Ware von großer Bedeutung sein.

Um Films, Häutchen, Fäden usw. aus Chardonnetseide undurchlässig zu machen, wird empfohlen, die in Frage kommenden Produkte in einem Petroleumbade zirkulieren zu lassen und dann zu trocknen. Auch Zusätze von Petroleum schon bei der Herstellung werden zu gleichem Zwecke empfohlen¹⁰⁾.

Ein unter dem Namen Eklatine seit einiger Zeit im Handel befindliches Erzeugnis ist ein glänzender Stoff,

⁸⁾ Mitteilg. v. Materialprüfungsamt 1910, 227. Culp, Färberztg. (Lehne) 21, 141 (1910).

⁹⁾ Beiträge zur Kenntnis der Nitrosetiden. Kunststoffe 2, 401. Siehe auch P. Hermann, Färberztg. (Lehne) 24, 6 (1913). Der Säurefraß bei Nitrokunstsetiden und die Stabilitätsprobe.

¹⁰⁾ Verfahren, um Films, Häutchen, Fäden usw. aus Chardonnetseide undurchlässig zu machen. Französ. Pat. 434 602. J. Bourgeois, E. Nieuviarts und Ch. de Clercy.

der aus einer Kollodiumschicht besteht, welche aus Baumwollstaub gewonnen und durch Denitrieren in bekannter Weise feuerungsfähig gemacht wurde. Da in dem Produkt weder Kette, noch Einschlag vorhanden sind, so zeigt sich der Übelstand, daß dasselbe der Nähnadel gegenüber nicht widerstandsfähig genug ist. Wird ein geringer Zug auf die Fäden, welche in den Stoff genäht sind, ausgeübt, so schlitzt und reißt die Eklatine aus. Um diesen Mißstand zu heben, wird dem Kunstseidenstoff ein anderer Stoff oder ein Gewebe in der Art beigegeben, daß eine vollkommene Verbindung mit der Eklatine stattfindet. Die Herstellung vollzieht sich dann so, daß auf der oberflächlich erweichten Hautschicht des Celluloseesters ein Verstärkungsstoff wie Mull oder Tüll aufgelegt wird. Alsdann unterwirft man einem Bleichprozeß, färbt, schneidet in beliebige Stücke, preßt eventuell, gaufriert, locht usw.¹¹⁾.

Um die Haltbarkeit von Nitrosetiden in nassem Zustande zu erhöhen, die Farbstoffaufnahmefähigkeit von Acetatseide zu vergrößern, hat man versucht, von Lösungen auszugehen, welche Nitro- und Acetylcellulosen gleichzeitig enthalten¹²⁾. 6 Teile Nitrocellulose und 2 Teile Acetylcellulose werden in 27 Teilen Aceton und 16 Teilen Acetylentetrachlorid gelöst. Man erhält mit Hilfe dieser Lösungsmittel auch mit solchen Acetylcellulosen, die in Aceton unlöslich sind, und trotzdem Acetylentetrachlorid für sich allein Nitrocellulose nicht zu lösen vermag, eine durchaus homogene Flüssigkeit, aus welcher Kunstseidenfäden und besonders Films hergestellt werden können, die nach ihrer Denitrierung unmittelbar Farbstoff aufnehmen, sich auch äußerlich von dem ursprünglichen Material nicht unterscheiden und sich wegen ihrer geringen Entflammbarkeit als Ersatz für Celluloidfilms eignen. Bei Verwendung von Lösungen mit steigendem Gehalt an Acetylcellulose entstehen Produkte von ganz beträchtlich verminderter Entflammbarkeit, so daß man von einer Denitrierung absehen kann. Es wurde ferner festgestellt¹³⁾, daß zwecks Gewinnung homogener Acetyl- und Nitrocellulose gleichzeitig enthaltender Lösungen, das Acetylentetrachlorid durch Chloroform, das Aceton durch Essigester ersetzt werden kann¹⁴⁾.

Von zusammenfassenden Arbeiten, welche die Fabrikation der Nitrokunstsetiden oder Teilgebiete derselben behandeln, sind die Abhandlungen von W. Mitscherlich¹⁵⁾, M. Delpy¹⁶⁾ und L. Clement¹⁷⁾ zu nennen. Bezüglich des Inhaltes muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

Kupferoxydammonsetiden.

Auf die Darstellung kupferoxydammoniakalischer Celluloselösungen bezüglich sind zunächst folgende Literaturnotizen bemerkenswert. Ausgehend von der Beobachtung, daß die mit Kupferoxydammoniak hergestellten Lösungen der Cellulose sich in Berührung mit Luft verändern und weniger haltbare Produkte liefern, wird vorgeschlagen im Vakuum oder unter Verwendung eines indifferenten Gases, eventuell unter isolierenden Flüssigkeiten zu arbeiten. Auch bei Viscoselösungen läßt sich dieses Prinzip mit Erfolg verwenden¹⁸⁾.

Nach einem bekannten Verfahren werden Kupferoxyd-

¹¹⁾ Verfahren zum Verstärken von Glanzstoff aus Kollodium oder dgl., sog. Eklatine, durch Stoffe von genügender Festigkeit. D. R. P. 239 071. Société des Celluloses Planchon in Lyon. Angew. Chem. 24, 2136 (1911).

¹²⁾ Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen. D. R. P. 240 751. Lederer, Angew. Chem. 25, 47 (1912).

¹³⁾ Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden usw. geeigneten Lösungen. D. R. P. 248 559. Zus. zu D. R. P. 240 751.

¹⁴⁾ Angew. Chem. 25, 1884 (1912).

¹⁵⁾ Kunststoffe 2, 261ff. Nitrokunstseide. Angew. Chem. 25, 2382 (1912).

¹⁶⁾ Das Thomsonsche Verdrängungsverfahren. Kunststoffe 2, 352.

¹⁷⁾ Die praktische Berechnung der Nitrierbäder. Kunststoffe 2, 384.

¹⁸⁾ Verbessertes Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Produkten. Brit. Pat. 9336. The Palatine Artificial Yarn Company Ltd., Manchester.

ammon-Celluloselösungen mit Kohlenhydraten oder mehrwertigen Alkoholen versetzt, die Lösung der Cellulose erfolgt bei Gegenwart dieser Stoffe, ohne daß eine Abkühlung der Flüssigkeit bei der Einwirkung des Kupferoxydammoniaks erforderlich wäre¹⁹⁾. Während nur seither die erwähnten Stoffe nach dem Zusammenbringen von Cellulose und Kupferoxydammoniak zugegeben wurden, wird neuerdings empfohlen, die Kohlenhydrate bereits der ungelösten Cellulose einzuverleiben, um ihre Einwirkung beim Lösungsprozeß zu beschleunigen²⁰⁾.

Ferner wurde die Beobachtung gemacht, daß Auszüge von Strohabfällen mit geeigneten Flüssigkeiten, der Kupferoxydammoncelluloselösung eine hervorragende Haltbarkeit verleihen. Dieselben sollen dann ohne Veränderung Temperaturen bis zu 50° vertragen können, so daß die Anwendung von Kühlung durch Eismaschinen hinfällig wird. Den aus solchen Lösungen hergestellten Fäden wird beträchtliche Elastizität und schöner Seidenglanz nachgerühmt²¹⁾.

Die wässrigen und auch die alkalischen Lösungen der Alkylendiamine sind imstande, unverhältnismäßig große Mengen Kupferhydroxyd aufzunehmen. Eine solche Kupferoxydäthylendiaminlösung ist imstande, Cellulose, Hydrocellulose, Oxycellulose usw. aufzunehmen ebensogut wie eine Kupferoxydammonlösung. Ein weitgehender Unterschied zwischen beiden Lösungen wird indessen darin gesehen, daß bei der Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammon der Ammoniakgehalt ein sehr hoher sein muß, während der Prozentgehalt der Äthylendiaminkupferhydroxydlösung an Diamin nur ein sehr geringer zu sein braucht. Schon eine 2–3%ige, mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiaminlösung nimmt Cellulose auf, und bei Anwendung 5%iger Diaminlösung sollen mit großer Schnelligkeit Celluloselösungen von hoher Viscosität entstehen. Zur Ausfällung der Cellulose aus einer solchen Flüssigkeit bedarf es dann naturgemäß einer beträchtlich geringeren Menge Säure, was auf die Beschaffenheit der ausfallenden Cellulosegebilde als nicht ohne Einfluß bezeichnet wird²²⁾.

Nach einem Zusatzpatent²³⁾ erfolgt indessen die Auflösung von Cellulose in Äthylendiaminlösung besser, wenn der letzteren noch einige Prozente Ammoniak hinzugegeben werden, die als solche noch nicht imstande sind, bei Gegenwart von Kupferhydroxyd Cellulose in nennenswerter Weise aufzulösen.

Um Reduktionen von Kupferoxyd, welche die Löslichkeit der Cellulose ungünstig beeinflussen, zu verhüten, wird unter Zusatz geeigneter organischer Stoffe einerseits und langsam Sauerstoff abgebender Körper andererseits, ein konstanter Gehalt an aktivem Sauerstoff in statu nascendi in der Lösung herbeigeführt. Dadurch bleibt das reichlich gelöste Kupfer selbst bei monatelanger Zimmertemperatur unverändert, ohne eine Ausscheidung zu erfahren. Als organische Zusätze kommen wiederum mehrwertige Alkohole in Frage, deren Derivate und Salze organischer Säuren, welche in alkalischer Lösung auf Kupfer nicht reduzierend einwirken. Von den leicht Sauerstoff abgebenden Körpern eignen sich die Salze der Persäuren des Schwefels, des Bors, ganz besonders die Natrium- und Ammoniumsalze. Dagegen sind die Superoxyde wie Natriumperoxyd, Hydroperoxyd usw. nicht empfehlenswert, da sie ihren Sauerstoff zu rasch abgeben²⁴⁾.

Bei der Anwendung einer wässrigen Lösung von Alkali-aluminat als Fällbad bei der Herstellung von Kupferoxydammonseide zeigte es sich, daß die Seide nur verhältnismäßig kurz und mit wenig Wasser zu waschen ist, ehe sie mit Säure zum Entkupfern kommt. Vorteilhaft wird die Aluminatlösung beim Spinnen erhitzt. Um die schädliche Wirkung der Kohlensäure der Luft aufzuheben, ist es empfehlenswert, der Aluminatlösung gewisse Mengen freien Ätzkalis hinzuzusetzen. Die fällende Wirkung des Bades wird damit erhöht. Etwaige Fällungen von Aluminiumhydroxyd können auch durch Zusätze geringer Mengen organischer Säuren vermieden werden²⁵⁾. Bei dem Fällprozeß soll das Aluminium in dem Faden einen Teil des Kupfers ersetzen. Dadurch würden die Fäden ärmer an Kupfer sein als die mit bekannten Fällbädern erhaltenen, und das Entkupfern soll sich dementsprechend schneller und mit verdünnteren Säuren erreichen lassen. Aus den Aluminiumverbindungen bildet sich innerhalb des Fadens mit der Entkupferungs-säure eine Art Alaun, der große Wasserlöslichkeit besitzt und die Auslaugung des gleichzeitig gebildeten Kupfersulfates begünstigt.

Als Fällbad dienen ferner Lösungen von Erdalkalichloriden, aber im Gegensatz zu schon häufiger angewandten verdünnten Lösungen finden hochkonzentrierte oder fast gesättigte Lösungen Anwendung. Ein Zusammenkleben der Fäden auf der Spinnwalze soll dadurch verhütet werden, und zwar so weitgehend, daß durch diesen Vorteil der Mehrverbrauch an Erdalkalichlorid ausgeglichen wird. In Betracht kommen z. B. 34%ige Chlorcalciumbäder. Die Fäden werden mit Wasser und 2%iger Schwefelsäure entkupfert²⁶⁾.

Man beobachtete, daß durch Zusatz von Diastase-lösungen zu Ätzkalilaugen ein ganz besonders wirksames Fällungsbad gebildet wird. Die günstige Wirkung der Diastase wird darauf zurückgeführt, daß sie, schon in verhältnismäßig geringen Mengen hinzugesetzt, die koagulierende Wirkung der Flüssigkeit sowohl verstärkt als auch nachhaltiger macht. Dadurch erhält man angeblich einen Faden von erheblich größerer Elastizität und Festigkeit als bei Verwendung von alkalischen Fällbädern allein oder mit Zusatz von Glykose, Saccharose u. dgl., was indirekt die Herstellung feinerer Fäden zuläßt. Vergleichende dynamometrische Versuche haben beispielsweise ergeben, daß die bei der Verwendung eines mit 4% Diastase versetzten konzentrierten alkalischen Fällungsbades erhaltene Seide eine mittlere Elastizität von 22% aufwies, während die mit Natronlauge allein von gleicher Konzentration erhaltene, nur eine mittlere Elastizität von 14% und die unter gleichen Bedingungen, aber unter Zusatz von Saccharose gewonnene Seide eine solche von 17% besaß. Die koagulierende Wirkung des Fällbades soll außerdem durch Zusatz von Diastase so weitgehend verstärkt werden, daß man die Konzentration des alkalischen Fällungsbades wesentlich verringern kann²⁷⁾.

Nach einem Verfahren der Compagnie Française des Applications de la Cellulose in Paris erhalten die alkalischen Fällbäder einen Zusatz von arsenigsauren Salzen. Die entstehenden Fäden enthalten dann den ganzen Kupfergehalt der Celluloselösung, während die Fällbäder völlig frei davon sein sollen, und die Fäden selbst zeichnen sich nach der Entkupferung durch große Weichheit und Elastizität aus²⁸⁾.

Zur Herstellung besonders feiner Fäden aus Kupferoxydammonlösung kommen im wesentlichen bis jetzt zwei Verfahren in Betracht. Im ersten Falle benutzt man eine Fäll-

Britisch Cellulose Syndicate Limited u. V. E. Mertz, Manchester. Angew. Chem. **25**, 2382 (1912).

²⁵⁾ Verfahren zum Füllen künstlicher Seide. Französ. Pat. 431 074. R. Pawlikowski. Siehe auch D. R. P. 248 172 desselben Patentnehmers. Angew. Chem. **25**, 1548 (1912).

²⁶⁾ Verfahren zur Herstellung von Cellulosegebilden, wie Kunstseide u. dgl. aus Kupferoxydammoniakcellulose mit Hilfe von Erdalkalichloridbädern. D. R. P. 241 683. Glanzfäden-A.-G. Berlin. Angew. Chem. **25**, 286 (1912).

²⁷⁾ Verfahren zur Herstellung alkalischer Fällungsbäder für kupferoxydammoniakalische Celluloselösungen bei der Erzeugung von künstlichen Seidenfäden, Films, Bändern usw. D. R. P. 250 357. E. G. Legrand. Angew. Chem. **25**, 2381 (1912).

²⁸⁾ D. R. P. 252 180. Britisches Patent 11 714. Angew. Chem. **25**, 2381 (1912).

¹⁹⁾ D. R. P. 228 872 und Zusatzpatent 237 716. Angew. Chem. **24**, 1988 (1911).

²⁰⁾ Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden. Angew. Chem. **25**, 286 (1912). D. R. P. 241 921. Zusatz zu D. R. P. 237 716.

²¹⁾ Verfahren zur Herstellung spinnbarer beständiger Lösungen für Kunstfäden. Französ. Pat. 441 063. E. de Haën. Siehe auch Herstellung von Kupferoxydammoniumlösungen. D. R. P. 248 303. H. Bernstein. Angew. Chem. **25**, 1884 (1912). Ferner Verfahren und Herstellung einer Kupferoxydammoniakcelluloselösung. Schweizer Pat. 51 246. P. Friedrich.

²²⁾ Verfahren und Herstellung von Celluloselösungen. D. R. P. 245 575. W. Traube. Angew. Chem. **25**, 1034 (1912).

²³⁾ Verfahren zur Herstellung von Celluloselösungen. D. R. P. 252 661. Zus. zu D. R. P. 245 575. Angew. Chem. **25**, 2381 (1912). W. Traube.

²⁴⁾ Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und hochprozentigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd. D. R. P. 250 596.

flüssigkeit, in welcher mit Hilfe sehr feiner Öffnungen feine Fäden koaguliert werden. Im zweiten Falle verwendet man zwei Fällungsbäder von verschiedener Stärke. Im ersten schwächeren Bade wird der Faden nur teilweise koaguliert, er bleibt dehnbar genug, um zu einem dünneren Faden ausgezogen zu werden, worauf er in dem zweiten und konz. Bade vollständig koaguliert wird. Nach einem von L i n k m e y e r ²⁹⁾ vorgesehenen Verfahren sollen nur Kupferoxydammoniakcelluloselösungen in ein und demselben Bade zu feinen Fäden ausgezogen und vollkommen koaguliert werden können, ohne ein zweites Bad passieren zu müssen, wenn die Spinnmasse den nötigen Grad von Viscosität besitzt. Dieser ist daran zu erkennen, daß die Masse an der Luft zu Fäden von über 50 cm Länge ausgezogen werden kann. Besonders sollen sich Lösungen eignen, die neben Cellulose noch andere Stoffe pflanzlichen Ursprunges, z. B. andere Kohlenhydrate enthalten. Die Lösung muß so konzentriert gehalten werden, daß der aus der Spinnöse austretende Faden, ohne zu reißen, durch die ersten 10 cm des Fällbades geführt werden kann. Als Koagulationsflüssigkeiten dienen im allgemeinen die üblichen Bäder.

Um die Elastizität der Kunstseidenfäden zu fördern, wird vorgeschlagen, den alkalischen Salzlösungen, welche zum Füllen der Fäden dienen, Zusätze von Salpeter oder von Nitrit in genügender Menge zu machen. Dadurch soll zunächst die Fällkraft erheblich erhöht werden, dem entstehenden Produkt wird aber auch sowohl in feuchtem wie in trockenem Zustande eine Festigkeit und Elastizität zugeschrieben, wie sie durch Füllen mit anderen kombinierten Salzlösungen nicht erreicht werden kann. Mit Präzisionsinstrumenten ausgeführte Messungen ergaben, daß mit solchen Fällbädern hergestellte Fäden in allen Fällen eine um 50% höhere Festigkeit und Elastizität besaßen als die nach den besten Verfahren gewonnenen Produkte ³⁰⁾.

Durch Mischung von Lösungen natürlicher Seide in ammoniakalischem Kupferchlorür und von Cellulose in derselben Flüssigkeit erhält man entweder eine klare viscose Flüssigkeit oder nach einigen Stunden eine vollkommene Fällung der Seide. Die Menge des Kupfersalzes muß so berechnet werden, daß die Fällung nicht eintritt, und eine spinnbare Lösung erhalten wird, die sich mehrere Wochen, auch ohne Temperaturniedrigung, unverändert hält und in der üblichen Weise versponnen werden kann ³¹⁾.

Der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Erzeugung von Fäden, Häutchen, Bändern, Geweben, Gazen, Spitzen usw. aus reiner oder mit Cellulose versetzter Seide liegen folgende Beobachtungen zugrunde. 1. Eine ammoniakalische Zinklösung, besonders eine solche aus Zinkcarbonat, löst das Sericin der Seide auf, bringt jedoch das Fibroin nur zum Quellen, wodurch es leichter zerfällt. Eine solche Lösung löst Cellulose nicht auf. Daher könnten ammoniakalische Zinklösungen in der Kälte zum Entbasten der Naturseide Verwendung finden, sofern man das Lösungsmittel durch Auswaschen später entfernt. 2. Eine ammoniakalische Nickellösung, besonders eine ammoniakalische Nickelcarbonatlösung, löst in der Kälte Naturseide, Sericin und Fibroin, aber besonders Sericin, sogar stärker als die Zinklösung. 3. Eine ammoniakalische Kupferlösung, besonders Kupfercarbonatlösung, löst in der Kälte Rohseide, Sericin und Fibroin, wie Cellulose, jedoch ist die lösende Wirkung auf Sericin eine verlangsamte im Hinblick auf die vorgenannten Lösungsmittel. 4. Entbastet man natürliche Seide mit ammoniakalischer Zinkcarbonatlösung, oder trinkt man entschälte Seide mit dieser Lösung, so löst sie sich viel schneller in Nickel- oder Kupferlösung, als wenn man allein mit

diesen Lösungen arbeitet. 5. Um Naturseide in Lösung zu bringen, verwendet man vorteilhafter gemischte Nickel-, Kupfer- oder Nickel-Zink-Kupferlösungen statt Nickel- oder Kupferlösungen. 6. Um entschälte Seide in Lösung zu bringen, benutzt man, um nur ein Metall anzuwenden, besser Kupfer- als Nickellösungen, weil die ersteren mehr Fibroin zu lösen gestatten. Da jedoch Kupfercarbonat in reinem Ammoniak ebenso löslich ist wie in solchem, das mit Nickelcarbonat behandelt ist, auch das Lösungsvermögen beider Metalle sich im Hinblick auf die Seide ergänzt, so kann es für die Fadenbildung von Wichtigkeit sein, gemischte ammoniakalische Lösungen von Nickel- und Kupfercarbonat zu verwenden, welche die beiden Metalle in stärkster Konzentration enthalten. 7. Zur Trennung von Seide und Wolle in Geweben wird der betreffende Stoff mit Kupfer-Nickellösung behandelt, die sowohl entschälte wie nicht entschälte Seide auflöst, die Wolle jedoch nicht. Um Seide von Baumwolle zu trennen, benutzt man Nickellösung nach vorheriger Entbastung mit Zinkcarbonatammoniak. 8. Mit Hilfe ammoniakalischer Kupferlösungen lassen sich Seide und Cellulose gleichzeitig in Lösung überführen. 9. Die reinen oder gemischten Seidenlösungen können zum Beschweren von Kunstseidenfäden, Geweben aus Naturseide, Fäden oder Geweben aus Leinen, Hanf, Ramie oder Baumwolle, auch von Baumwollgeweben dienen. Auch Lösungen von wilden Seiden können herangezogen und mit Hilfe besonderer Vorrichtungen ebenso wie die übrigen Lösungen versponnen, geformt oder gegossen werden ³²⁾.

Viscoseiden.

Eine umfangreiche Arbeit, welche die Methoden der Gewinnung und Verarbeitung der Viscose auf Kunstseide zusammenfassend darstellt, verdanken wir F. J. G. Beltz e r ³³⁾. Die Einzelheiten müssen in der Originalabhandlung nachgelesen werden. Bekanntlich unterliegt die Viscose beim Stehen einem sogenannten Reifungsprozeß, der einfache Celluloserest C_6 geht in einen solchen von C_{12} und schließlich in einen mit C_{24} über, bis zuletzt eine Ausscheidung von Cellulose erfolgt. Zur Erläuterung dieses Reifungsprozesses haben O s t, W e s t h o f f und G e s s n e r ³⁴⁾ die Stärkeviscose herangezogen. 10 g Kartoffelstärke wurden in einer Stöpselflasche mit 20–25 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt und unter Umschütteln 2 Mol. Ätznatron in Gestalt 10–20%iger Lauge hinzugegeben. Nach einigen Stunden konnte ein gelbes, fadenziehendes Xanthogenat erhalten werden, welches sich beim Durchkneten mit kaltem Wasser zu einer viscosen Flüssigkeit auflöste. Beim Stehen wird diese Viscose dünner, es ist aber selbst nach Monaten keine Koagulation bemerkbar. Gießt man die Lösung in Alkohol, so erfolgt eine Abscheidung des Xanthogenates. Durch wiederholtes Lösen und Ausfällen erleidet das Xanthogenat aus junger Stärkeviscose hydrolytische Zersetzungen, so daß eine feste Substanz von konstanter Zusammensetzung nicht herstellbar ist. Auch beim längeren Stehen spielen sich ähnliche Vorgänge ab, wie beim wiederholten Lösen und Ausfällen junger Viscose. Die hydrolytische Zersetzung ist indessen nicht die Ursache der Abnahme der Viscosität beim Reifen, vielmehr wird das Dünnerwerden der Stärkeviscose beim Stehen als eine Folge der Einwirkung des Ätznatrons auf die Stärke angesehen, deren Molekül unter diesen Umständen eine wesentliche Veränderung erleidet. Zur Gewinnung von Zellstoffviscose wurden 5 g Verbandwatte mit 17,7%iger Natronlauge behandelt, nach einigen Stunden auf 20–21 g Gewicht abgepreßt, so daß auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ etwa 2,5 Mol. NaOH verblieben. Die Alkalicellulose kam dann in geschlossenem Gefäße mit 3 ccm Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur zusammen und wurde nach 8–10 Stunden mit viel Wasser und Natronlauge zerrührt, wobei sich das Xanthogenat löste. Die zähflüssige Lösung hielt sich ohne überschüssiges Ätznatron bei Zimmertemperatur nur 4–6 Tage. Bei längerem Stehen wurde sie unter Abscheidung von Cellulosegallerte fest. Mit freiem Ätznatron, wenn auf 2 g Cellulose 6–9 g

²⁹⁾ Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden. Amer. Pat. 1 022 097.

³⁰⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniaklösungen. Französ. Pat. 440 907. E. d e H a e n.

³¹⁾ Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films und Häutchen aus gemischten, hochkonzentrierten Lösungen von Seidenabfällen aller Art und von Cellulose. Französ. Pat. 440 846. E. M. S. G a l i b e r t. Auf ein Verfahren zum Überziehen von Gespinnstfasern aller Art mit Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak oder von reiner Seide oder von Gemischen von Cellulose mit Seide, durch Durchziehen von Fäden durch Spinnöffnungen, die mit den Lösungen von Cellulose gefüllt sind, Französ. Pat. 442 117, E. M. S. G a l i b e r t, sei kurz verwiesen.

³²⁾ Französ. Pat. 435 156. D. L a n c e.

³³⁾ Kunststoffe 2, 41ff. Angew. Chem. 25, 1550 (1912).

³⁴⁾ Zellstoffviscose und Stärkeviscose. Liebigs Ann. 340, 381 (1911).

freies NaOH in 100 ccm kommen, ist die Lösung dünnflüssiger und drei Monate haltbar. Zunächst dürfte wie auch bei der Stärkeviscose ein Natriumxanthogenat entstehen, welches aber beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol weitergehende Hydrolyse als das Stärkexanthogenat erfährt. Beim Reifen der rohen Zellstoffviscose nimmt die anfangs sehr große Zähflüssigkeit stark ab und steigt dann wieder an. Die anfangs stattfindende Abnahme der Viscosität, welche bei Viscosen aus jungen Alkalicellulosen am stärksten auftritt, rührt wie bei der Stärkeviscose von der Einwirkung des Ätznatrons auf die Cellulose her. Die Ursache der später wieder sich vergrößernden Viscosität liegt in der allmählichen kolloiden Ausscheidung freier Cellulose. Mit der aus alter Alkalicellulose abgeschiedenen Cellulose ist die aus alter Viscose regenerierte identisch. Mercerisierte, nur kurze Zeit mit starker Natronlauge behandelte Cellulose besitzt größere Reaktionsfähigkeit. Unterliegt sie jedoch länger der Einwirkung starker Natronlauge als Alkalicellulose oder in der Viscoselösung, so hat sie an Reaktionsfähigkeit erheblich verloren und führt zu dünnflüssigeren Xanthogenatlösungen als frische Cellulose. Alkalien wirken auf Cellulose und Stärke molekülverkleinernd ein.

A. J. Burette³⁵⁾ empfiehlt das folgende Verfahren zur Herstellung von Viscose, um ein homogenes Xanthat zu gewinnen, welches durch Auflösung eine direkt verspinnbare Viscose liefert. Die Alkalicellulose wird möglichst gleichmäßig auf 250 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile in Arbeit genommener Cellulose abgepreßt. Das in Flocken zerteilte Produkt schützt man während der Schwefelung möglichst vor dem Zusammensinken. Die Alkalicellulose wird in dünnen Schichten ausgebreitet der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes ausgesetzt, z. B. in Kästen aus gelochtem Blech von 15–20 cm Tiefe. Der Schwefelkohlenstoff wird in Dampfform zur Einwirkung gebracht. Man verwendet etwa 15–20 Teile des letzteren auf 100 Teile Cellulose. Infolge seiner schwammigen Struktur soll das Xanthat leicht löslich sein, es enthält wenig Beimengungen und gibt nach dem Lösen in Ätzkali eine nach dem Filtrieren und Entfernen der Luftblasen direkt verspinnbare Viscose.

Zur Erzielung des Reifezustandes der Viscose wird empfohlen, die überschüssige Base durch Umsetzung mit neutralen Salzen chemisch zu binden. Die in Betracht kommenden Salze dürfen naturgemäß keine Zersetzung oder Koagulation des Xanthates herbeiführen. Die Nachteile des Reifeprozesses sollen dadurch vermieden werden³⁶⁾.

An Stelle von Ammoniumsulfat, von Alkalichloriden und Bisulfaten zum Koagulieren der Viscose wird das Fällen derselben mit löslichen Thiosulfaten, z. B. mit Natrium oder Ammoniumthiosulfat empfohlen. Die Koagulation findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, doch beschleunigt Temperaturerhöhung die Zersetzung. Neben ihrer koagulierenden Wirkung haben die Thiosulfate den Vorteil, gute Lösungsmittel für Polysulfide abzugeben, welche die Viscose verunreinigen. Sie wirken daher fälschlich und reinigend zugleich. Als Fällbad dient eine Lösung von 1 Teil $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ auf 1 Teil Wasser bei 50°³⁷⁾.

Nach einem anderen Verfahren werden dem sauren Salzbad bei der Bildung von Fäden usw. aus Viscose Stoffe zugesetzt, welche die Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes und die Abscheidung von Schwefel in irgend einer Weise verhindern, z. B. Glykose, auch Glycerin, Fettsäuren, mehrwertige Alkohole u. dgl. Da diese Substanzen selbst fälschlich, nicht aber direkt zersetzend auf die Viscose einwirken, so kann der Salzgehalt der Bäder entsprechend herabgesetzt werden³⁸⁾.

³⁵⁾ Französ. Pat. 430 221.

³⁶⁾ Verfahren zur Erzielung des Reifezustandes der Lösung des Doppelxanthates von Cellulose und einer Base, namentlich Natron. La société anonyme pour la fabrication de la Soie Chardonnet, Besançon. D. R. P. Anm. S. 33 389 (1911); Angew. Chem. 24, 2229 (1913).

³⁷⁾ Verfahren zur Koagulation von Viscose. J. E. Brandenberger in Thon les Vosges. Brit. Pat. 24 045. Siehe ferner: Verfahren zum Koagulieren von Cellulosexanthogenatlösungen. A. Boisson. Französ. Pat. 15 413. Zusatz zum französ. Pat. 436 590.

³⁸⁾ Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden, Films usw.

Andererseits wird in Vorschlag gebracht, den Bädern zur Fällung der Viscose zwecks ihrer Verspinnung auf Kunstseide Zusätze einer geringen Menge eines Zinksalzes, besonders von Zinksulfat zu machen. Besonders wird Zinksulfat empfohlen, auch Zink oder eine Zinkverbindung, welche mit der Säure des Bades ein Zinksalz liefert. Die Menge des vorhandenen Zinksalzes soll nicht viel mehr als 3% vom Gewicht des Bades betragen³⁹⁾.

Organische Säuren wurden seither den Fällbädern nicht zugesetzt, in der Annahme, daß dieselben nicht auf die Xanthogenverbindungen, sondern auf die Verunreinigungen einwirken. Indessen zeigt es sich, daß die Ameisensäure schon bei mittlerer Konzentration Viscose schnell in Cellulosehydrat überführen kann und daher als Fällungsmittel in Betracht zu ziehen ist. Dieselbe wirkt auf Viscose relativ langsam ein, jedoch schnell genug für die Bildung eines Fadens, der sich mit großer Schnelligkeit aufspulen läßt und wenig freien Schwefel enthält, da die Zersetzung der schwefelhaltigen Nebenprodukte nicht plötzlich, sondern allmählich verläuft. Schon auf der Spule erhält man einen charakteristischen Glanz. Nach 1–2 Stunden wird gewaschen, gezwirnt, abgeteilt, gebleicht usw.⁴⁰⁾.

Besonders gute Eigenschaften in bezug auf Glanz, Festigkeit und Elastizität werden Produkten nachgerühmt, welche mit Hilfe von Fällungsbädern aus 100 Teilen Wasser, 10 Teilen neutralen Natriumsulfates und 1–5 Teilen Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 hergestellt sind. Auf diese Weise erhält man ein Spinnbad, welches eine rasche Fällung des Xanthogenates ergibt, ohne die Abscheidung von Schwefel auf der Oberfläche zu veranlassen. Um das Produkt in unlösliches Cellulosehydrat überzuführen, unterwirft man es der gebräuchlichen Nachbehandlung, z. B. durch Erhitzen, oder behandelt mit einem Bade von Sulfhydrat und Kochsalz u. dgl.⁴¹⁾.

Wer sich über die Zusammensetzung der bis jetzt für die Herstellung von Viscoseseide verwendeten Fällbäder orientieren will, dem sei eine von S ü v e r n⁴²⁾ veröffentlichte, ausführliche Zusammenstellung über diesen Gegenstand empfohlen.

Mit Natronlauge in der Wärme vorbehandelte Naturseide verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff und liefert eine viscose Flüssigkeit, deren Viscosität der Menge der verwendeten Seide und der zur Behandlung der Alkaliseide benutzten Quantität von Schwefelkohlenstoff proportional ist. Zur Ausführung des Verfahrens wird rohe oder entbastete Seide mit Natronlauge imprägniert, die 10–30 Gewichtsprocente Na_2O enthält. Nach 2–10stündigem Stehen mit oder ohne Rühren wird das Produkt abgepreßt oder abgeschleudert, so daß noch mindestens die gleiche Menge Alkalilösung in der Masse verbleibt. Darauf zerkleinert man und behandelt mit Schwefelkohlenstoff. Je nach der Temperatur ist die Reaktion in 2–4 Stunden beendet, und das Produkt kann in Wasser gelöst werden⁴³⁾.

Acetylcellulosen und Acetatseiden.

E. J. Fischer⁴⁴⁾ gab eine Übersicht über die Ausgangsmaterialien und ihre Gewinnung zur Herstellung von

aus Cellulose durch Einspritzen von Viscose in ein Mineralsäurebad. D. R. P. 240 846. Ver. Glanzstofffabriken-A.-G., Elberfeld. Angew. Chem. 25, 46 (1912).

³⁹⁾ Verbesserungen in der Herstellung von Fäden, Bändern oder Films aus Cellulose. Brit. Pat. 406 A. D. 1911. Samuel Courtauld and Co. Ltd., London, u. S. S. Napper in Coventry.

⁴⁰⁾ Spinnbad zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder und Films aus Viscose. Franz. Pat. 438 718. Vereinigte Kunstseidenfabriken-A.-G.

⁴¹⁾ Verfahren zur Herstellung sehr glänzender Fäden, Films oder anderer Produkte aus Viscose mittels eines Spinnbades aus gesättigter Salzlösung und Schwefelsäure. Französ. Pat. 443 221. Ver. Kunstseidefabriken-A.-G.

⁴²⁾ Die Fällbäder für die Herstellung von Viscoseseide. Kuststoffe 2, 444.

⁴³⁾ Neues Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide. Französ. Pat. 441 606. E. M. S. Galibert. Über eine Vorrichtung zum Verspinnen viscoser Flüssigkeiten, besonders von Viscose, siehe Franz. Pat. 430 876. V. Calala.

⁴⁴⁾ Celluloseacetate und andere organische Säureester der Cellulose. Kunststoffe 2, 21 (1912).

Acetylcellulose, ferner über die Prinzipien zur Darstellung des Celluloseacetates, über die Eigenschaften dieses Körpers und beschäftigt sich in gleichem Sinne mit den übrigen bereits dargestellten Fettsäureestern der Cellulose. Eine weitere Gruppe von Celluloseestern sind die Arylsulfosäure-Celluloseester, sie werden nach dem D. R. P. 200 334 dadurch gewonnen, daß man auf alkalilösliche hydratisierte Cellulose Arylsulfochlorid einwirken läßt. Der Paratoluolsulfosäurecelluloseester bildet beispielsweise ein weißes, amorphes Pulver, das in Eisessig, Chloroform usw. löslich ist. Als die hauptsächlichsten Verwendungsgebiete der Celluloseester, besonders des Celluloseacetates, kommen in Betracht die Fabrikation von Films für kinematographische und photographische Zwecke, Herstellung von wasserdichten Überzügen, von Lederimitationen, Lacken, Zaponlackersatz und von Isoliermitteln für die Elektrotechnik, ganz abgesehen von der Möglichkeit der Herstellung von Kunstseide. Der vorstehend genannte Vf. hat tabellarisch die in Deutschland, Frankreich, England und den Vereinigten Staaten erteilten Patente über die Herstellung und Verwendung der Acetylcellulose und anderer organischer Celluloseester zusammengestellt.

Läßt man die auf bekannte Weise dargestellte lösliche Acetylcellulose längere Zeit in Berührung mit gewissen Katalysatoren, so wird sie, je nach der Beschaffenheit der letzteren, abhängig von den Mengenverhältnissen und den Temperaturen, mehr oder weniger schnell in eine in Essigsäure und Chloroform unlösliche Acetylcellulose umgewandelt⁴⁵).

J. G u t s c h e (Heidelberger Dissertation. Kunststoffe 2, 371) versuchte, den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Geschwindigkeit und den Grad der Acetylierung festzustellen und zur Aufklärung über den Aufbau der Stärke und des Cellulosemoleküls beizutragen. Im ganzen wurden neun Katalysatoren angewandt, z. B. Kupfersulfat, Methylaminsulfat, Kaliumbisulfat, Zinnchlorür, Ferrosulfat, Dinatriumphosphat, Ammoniumpersulfat und Pyridinsulfat.

Während bei der Acetylierung der Stärke die Katalysatoren nur eine mehr oder minder beschleunigende Wirkung ausüben, und das Stärkemolekül nicht leicht gesprengt wird, mit Ausnahme der Methylaminsulfatwirkung, geht bei der Cellulose unter gleichen Bedingungen die Acetylierung schneller vor sich. Sobald das Hexaacetat erreicht ist, teilweise noch früher, beginnt ein starker Abbau des Cellulosemoleküls. Man ersieht dies aus der dunklen Farbe des Acetylierungsgemisches, Dunkelfärbung des Acetates beim Kochen mit Kalilauge, Reduktion der Fehlingschen Lösung, auch an der starken Abnahme der Viscosität des Acetylierungsgemisches. Die mit Wasser gefällten Celluloseacetate sind schwach gefärbte Gallerten, mit zunehmendem Abbau wandeln sie sich in weiße Pulver um. Enthielten die Katalysatoren Schwefelsäure, so enthielten auch etliche, nicht alle Acetate, dieselbe, und zwar nicht nur mechanisch anhaftend.

Bei den Acetylbestimmungen wurden 2 g Substanz mit 25 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol digeriert, bis die Masse ganz aufgequollen war, etwa 15 Minuten lang. Darauf wurden 9 g Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung (50 ccm) zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst war. Dies dauerte gewöhnlich 3 Stunden, bei hochacetylierten Produkten bis zu 8 Stunden. Dieser Lösung wurden wenigstens 45 g 20%iger Schwefelsäure zugesetzt, d. h. so viel als die Bildung eines Bisulfates erforderte. Das Gemisch kam alsdann zur Destillation im Wasserdampfstrom, es wurden 1,5 l überdestilliert. Ein Zehntel des Destillates wurden mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Phenolphthalein titriert, das Resultat als Acetyl in Rechnung gezogen und mit dem auf $C_{12}H_{20}O_{10}$ berechneten, theoretischen Werte verglichen. Eine neue von G u t s c h e ausgearbeitete Methode bedient sich folgenden Verfahrens. Etwa 1 g des

trockenen, fadenförmigen Celluloseacetates wird in einem 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben abgewogen, 20 ccm etwa 75%igen Alkoholes werden hinzugefügt und bei 50 bis 60° eine halbe Stunde erwärmt. Das Acetat ist dann aufgequollen und wird nun mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH versetzt. Nachdem die Lösung wieder auf 50° angewärmt ist, wird der Kolben mit einer Gummikapsel verschlossen und ohne Wärmezufuhr bei oftmaligem Umschütteln 20 bis 24 Stunden stehen gelassen. Der Überschuß der $\frac{1}{2}$ -n. KOH wird alsdann mit $\frac{1}{2}$ -n. H_2SO_4 und Phenolphthalein zurückgemessen. Ist die Flüssigkeit bei der Titration farblos geworden, so ist der Endpunkt noch nicht erreicht. Der Kolben muß wieder mit der Gummikapsel verschlossen und längere Zeit umgeschüttelt werden. Die Flüssigkeit färbt sich dann wieder rot, und der Überschuß von Kalilauge wird wieder mit Schwefelsäure titriert. Dieses Verfahren ist so lange zu wiederholen, bis das verseifte Celluloseacetat und die Flüssigkeit farblos bleiben. Die Fehler, welche bei dieser leicht ausführbaren Bestimmungsmethode, die stets übereinstimmende Resultate liefert, erhalten werden, betragen höchstens + 1% Acetyl.

Zur Gewinnung eines brauchbaren Acetates läßt man nach einem Verfahren der Société Chimique des Usines de Rhône in Paris⁴⁶) dampfförmiges Essigsäureanhydrid auf Cellulose einwirken.

Dem großen Vorteil der aus Celluloseacetat hergestellten Produkte, im Gegensatz zu denjenigen aus Nitrocellulose unentflammbar zu sein, haben die hohen Preisverhältnisse hinsichtlich einer allgemeinen Verwendbarkeit im Wege gestanden. Die Gesteungskosten des Celluloseacetates sind rund zweimal so hoch als diejenigen der Nitrocellulose. Die Produktion von Celluloseacetat in Europa ist im Jahre 1911 auf etwa 100 000 kg gestiegen, und zwar soll dieses Quantum fast ausschließlich von Deutschland geliefert werden. Als Produzenten werden Bayer, Elberfeld, die A.-G. für Anilinfabrikation in Berlin und der Verein für chemische Industrie Mombach genannt⁴⁷).

Für die Herstellung von Kinematographenfilmen bedient man sich bekanntlich an Stelle von Nitrocellulose ganz hervorragend der Acetylcellulose, die auch unter mancherlei Namen, wie Zellon, Sikoid usw. zur Fabrikation von allerlei anderen Gegenständen, wie von Kämmen, Spielsachen, von künstlichen Blumen, glasklaren unzerbrechlichen Scheiben, benutzt wird. Erst den Farbenfabriken vormals Bayer & Co. ist es gelungen⁴⁸), aus Acetylcellulose einen allen Anforderungen entsprechenden und den Produkten aus Celluloid wirklich gleichwertigen Film herzustellen. Vor einem großen Kreise von Vertretern der Behörden und vor Interessenten fanden auf der Hauptfeuerwache in Hannover interessante Versuche mit Celluloidfilmen und Zellitfilmen vergleichsweise statt. Dieselben ergaben, soweit dies durch einmalige Versuche festgestellt werden kann, die volle Gleichwertigkeit der Zellitfilme mit denjenigen aus Celluloid, bezüglich Klarheit und Festigkeit, und die Überlegenheit des Acetatfilms in feuertechnischer Hinsicht.

Acetylcellulose und die aus ihr hergestellten Fäden sind imstande, Amine und Derivate derselben aufzunehmen und sogar auch aus verdünnten wässrigen Lösungen. So behandelte Acetate können zwecks Herstellung von Färbungen mit Diazoniumsalzen gekuppelt, und falls es sich um primäre Amine handelt, diazotiert und dann mit Phenolen, Aminen und Derivaten derselben vereinigt werden, um zur Bildung von Azofarben zu gelangen. Aus Anilin kann Anilinschwarz erzeugt werden. Zuweilen wird das Amin aus Aminsalzen von der Acetylcellulose aufgenommen, leichter aber erfolgt die Aufnahme aus freien Aminbasen. Salze von Farbstoffen werden leichter aufgenommen in Gegenwart von Ammoniak, wenn es sich um Salze von Basen handelt, und in Gegenwart von Essigsäure, wenn Salze von Säuren vorliegen⁴⁹).

⁴⁵) Darstellung von in Essigsäure und in Chloroform unlöslicher Acetylcellulose. Franz. Pat. 442 512. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. Über Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaues der Cellulose siehe Angew. Chem. 25, 1409 (1912). F. Klein. Ebenso über vergleichende Acetylierung von Cellulose, Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose. H. O s t und T. K a t a y a m a. Angew. Chem. 25, 1467 (1912). Vgl. ferner H. O s t. Die Acetolyse der Cellulose z. Dextroseacetat. Chem.-Ztg. 36, 1099 (1912). Angew. Chem. 25, 1996 (1912).

⁴⁶) V. St. Am. Pat. 1 030 311.

⁴⁷) L. C l e m e n t und C. R i v i è r e, Über Celluloseacetat. Kunststoffe 2, 436.

⁴⁸) Kunststoffe 2, 173. Siehe auch Kunststoffe 2, 338. L. C l e m e n t und C. R i v i è r e. Die Fabrikation der Kinematographenfilme.

⁴⁹) Verfahren zum Färben von Acetylcellulose. E. K n ö v e n a g e l. Amer. Pat. 1 002 408.

Nach Benno Borzykowski⁵⁰⁾ lassen sich wasch- und lichtecht gefärbte Celluloseester in einem einzigen Vorgang herstellen, wenn der Farbstoff in dem Acetylierungsgemisch selber oder in einem Teile desselben, z. B. in der Essigsäure aufgelöst wird, worauf die Cellulose, Hydro- oder Oxycellulose in dieser Farbstofflösung unter Erwärmen zur Lösung kommt. Beim Einspritzen einer so gefärbten Lösung der Acetyl-, Formyl-, Propionylcellulose usw. in die üblichen Fällungsmittel entstehen lebhaft und klargefärbte Gebilde in der gewünschten Form als Fäden, Films usw., welche in das Fällbad nicht ausbluten, auch beim weiteren Behandeln den Farbstoff nicht abgeben und dieselbe Festigkeit wie ungefärbte Produkte besitzen. Mit Chloroform, Aceton, Dichloräthylen entstehen aus solchen Gebilden klare Lösungen, die sich ohne Änderung des Farbtones weiter verarbeiten lassen. Als geeignete Farbstoffe werden Bismarckbraun, Metanilgelb, Chrysophenin G, lichtechte Scharlachmarken, auch substantive Schwarz empfohlen.

Eine zusammenfassende Arbeit über Formylcellulosen brachten Edward C. Worden und Leo Rutstein⁵¹⁾. Die Vereinigten Glanzstoffabriken haben gezeigt, daß die Hydrocellulosen, die man in großen Mengen zu billigen Preisen erhalten kann, wie z. B. entnitierte Nitrocellulosefäden, Kupferoxydammoniak-Celluloseabfälle, ein sehr brauchbares Material für die Gewinnung von Formylcellulose abgeben. Diese Ausschußwaren werden in Ameisensäure von 95–100% Stärke gebracht, worauf man langsam, erwärmt bis die Cellulose in Lösung geht. Die erhaltene Lösung kann direkt auf Kunstfäden verarbeitet werden. Die Veresterung des Rohmaterials geht auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wird aber durch Erwärmen auf 40–50° beschleunigt. Bei noch höheren Temperaturen geht der Prozeß schnell vonstatten, die Lösungen werden aber vermutlich wegen fortschreitender Hydrolyse der Hydrocellulose zu dünn. Die beste Charakteristik ist die Qualität des gewünschten Produktes, d. h. der aus der Lösung gewonnenen Film in bezug auf Glanz und Elastizität.

Je nach Wunsch kann die Cellulose auch vor der Veresterung in verschiedenen Tönen gefärbt werden. Algol, Indanthren, Rosanthren, Helindon, Katigen usw. werden gegenüber den Säuren, welche bei der Formylation in Betracht kommen, als beständig bezeichnet. So können beispielsweise 200 Teile Baumwolle, gefärbt mit Indanthren RS, mit 100 Teilen Ameisensäure und 3–10 Teilen Schwefelsäure verarbeitet werden. Dabei entsteht eine dunkelblaue Lösung, aus welcher die tiefblaue Formylcellulose gefällt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Dieselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich, aus den gewonnenen Lösungen können blaue Films dargestellt werden.

Die Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G.⁵²⁾ fanden in der Milchsäure ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für den Ameisensäurecelluloseester, nachdem die lösende Wirkung derselben für Essigsäureester schon vorher festgestellt war⁵³⁾. Die Kunstseidenabfälle werden in Ameisensäure gelöst und in bestimmtem Verhältnis mit 80%iger Milchsäure versetzt. Der Überschuß an Ameisensäure wird dann im Vakuum entfernt und zu fernem Gebrauch wieder zurückgewonnen. Den verbleibenden Rest kann man auf Fäden verarbeiten. An Stelle von Milchsäure hat sich auch Phosphorsäure als geeignet erwiesen, und zwar am besten die im Handel befindliche sirupdicke Orthophosphorsäure⁵⁴⁾. Die günstigsten Ergebnisse werden erzielt, wenn 1 kg ca. 99%iger Ameisensäure mit 1 kg Handelsphosphorsäure von 84% Stärke gemischt wird und 200 g entfetteter, leicht gebleichter Baumwolle hinzugerührt werden. Nach einigen Stunden befindet sich die Cellulose in leichtgefärbter zähflüssiger Lösung, die zu Fasern, Bändern usw. verarbeitet werden kann. Kunstseidenabfälle lösen sich unter gleichen Bedingungen schon in der Hälfte der Zeit.

Schon seit 1902 besitzen E. T h o m s o n und J. C a l l a n

ein Patent⁵⁵⁾, um Ameisensäurecelluloseester neben anderen Celluloseestern als isolierenden Anstrich für elektrische Leiter verwenden zu können. Voraussichtlich werden sich die Formylcellulosen als brauchbare Konkurrenten den Acetylcellulosen zur Seite stellen. Die Auffindung von geeigneten und dabei billigen Lösungsmitteln, sowie von plastisch machenden Körpern dürfte der verallgemeinerten Anwendung zum Vorteil gereichen.

Allgemeines über Kunstseide und in Frage kommende Celluloseverbindungen.

In seinen Ausführungen über neue Celluloselösungen und ihre Anwendungen bespricht Fr. J. G. Beltzer⁵⁶⁾ die Wirkung der metallischen Hydrate, und des Zinkhydrates im besonderen, in Lösungen von kaustischer, mercerisierender Lauge auf die Cellulose, welche die mercerisierende Kraft der Laugen erhöhen. Durch Erniedrigung der Temperatur wird die mercerisierende Kraft noch gesteigert, die so weit geht, daß sie die teilweise Auflösung der Cellulose herbeiführt. Die vereinte Wirkung der metallischen Hydrate, namentlich des Zinkhydrates und der niederen Temperaturen auf die Kali- bzw. Natronlauge, führt die vollständige Hydratisierung der Cellulose herbei und bewirkt, daß die Gelatinierung und Auflösung beginnt. Wenn man die so erhaltene Zinkkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff behandelt, erscheint die Xanthatreaktion vollkommener, und die entstehende Viscose ist flüssiger. Das regenerierte Koagulat dieser Zinkviscose liefert durch das ihm einverleibte Zinkhydrat eine sehr geschmeidige plastische Masse von weißer Farbe. Die künstlichen, mit der Zinkviscose erhaltenen Fasern sind sehr rein und glänzend. Das Schwefelzink, welches der Viscose zugehört, verhindert das Aneinanderkleben der Fasern beim Spinnen. Da dasselbe weiß und durch Säuren leicht zersetzbar ist, kann es durch weitere Operationen aus den Fasern ausgeschieden werden. Auf 162 g trockener Cellulose kommen 99 g reines Zinkhydrat. Man zerreibt und löst das Hydrat in einem Überschuß von Natronlauge von 26° Bé., kühlt auf 0° ab und beläßt 24 Stunden unter vermindertem Druck. Um die Xanthogenreaktion zu vollziehen, läßt man schließlich im Vakuum 80 g Schwefelkohlenstoff einwirken. Beltzer weist darauf hin, daß die hydratisierte Cellulose, welche man durch vorhergehende Behandlung mit Säuren bei niedriger Temperatur erhalten hat, in Natronlauge löslich ist. Wenn die Lösung dieser Hydratcellulose in einer kaustischen Lösung von schwachen Beaumégraden bei niedriger Temperatur vorgenommen wird, so erhält man eine schleimige Flüssigkeit, welche man mit Vorteil an Stelle von Viscoselösungen zur Bereitung von plastischen Massen, künstlichen Gespinsten u. dgl. verwenden kann, wobei die Natronlösung nach den üblichen Methoden zu verspinnen ist. Beim Koagulieren mit Schwefelsäure oder Natriumbisulfid erhält man Natriumsulfat und gewinnt damit einen erheblichen Teil der ursprünglich aufgewandten Substanzen wieder zurück.

Läßt man Aldehyde, besonders Formaldehyd in Gegenwart von Kondensationsmitteln auf Cellulose oder Cellulosehydrate einwirken, so sind, ähnlich wie bei der Einwirkung von Aldehyd auf Alkohole, acetalartige Verbindungen zu erwarten, mit anderen Eigenschaften wie sie der ursprünglichen Cellulose eigentümlich sind⁵⁷⁾. Nach Eschallier läßt man die Aldehydverbindungen auf Cellulosehydrate oder künstliche Seide in Gegenwart von Säuren und wasserentziehenden Mitteln einwirken. Im allgemeinen hat sich Formaldehyd für die Kondensationen am besten bewährt. Beltzer untersuchte die hauptsächlichsten Anwendungsmöglichkeiten dieser Reaktion, die Verstärkung der künstlichen Cellulosefaserstoffe, die sogenannte Stenosage. Bei dieser Behandlung werden die Cellulosen unempfindlich gegen das Mercerisieren und die Xanthogenreaktion, die Stärken bilden mit kochendem Wasser oder mit Lösungen von Laugen keinen Kleister mehr.

Die Wirkung des Stenosierens auf die Kunstseide darf

⁵⁰⁾ Kunststoffe 2, 379. D. R. P.-Anm. B. 63 482. Angew. Chem. 25, 1884 (1912).

⁵¹⁾ Kunststoffe 2, 325.

⁵²⁾ Engl. Pat. 8313. Franz. Pat. 428 069.

⁵³⁾ V. St. Am. Pat. 690 211.

⁵⁴⁾ Franz. Pat. 423 774.

⁵⁵⁾ V. St. Am. Pat. 695 127.

⁵⁶⁾ Kunststoffe 2, 201. Angew. Chem. 25, 2381 (1912).

⁵⁷⁾ Einwirkung von Formaldehyd auf künstliche Seide, Cellulose und Stärke. F. J. G. Beltzer. Kunststoffe 2, 442.

als bekannt vorausgesetzt werden⁵⁸). Die Behandlung der Viscoseseide — auch Nitro- und Kupferseiden können stenosi-ert werden — ist in großen Zügen die folgende. Die mit Natriumhypochlorit gebleichte Viscoseseide wird, nachdem sie ein Bad mit Natriumbisulfid passiert hat, gewaschen und getrocknet und kommt in ein Formolbad, welches 20–25 kg Formalin 40%ig, 5 kg Milchsäure 80%ig, 4 kg Kalialaun und 70–75 kg destilliertes Wasser enthält. Nach der Imprägnierung soll das Gewicht der Partie auf das Doppelte des ursprünglichen Gewichtes gestiegen sein. Anfangs trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur, dann wird in geschlossenen Autoklaven 6–8 Stunden lang auf 60° erwärmt. Dabei befinden sich die Stränge auf rotierenden Garnwinden. Nach völligem Trocknen wird gewaschen, ge-seift und mit Milchsäure aviviert. Das Trocknen findet an der Luft statt. Beim Färben verhalten sich die stenosi-erten Seiden anders wie die gewöhnlichen, sie färben sich schwerer an, die entstehenden Nuancen sind viel heller und oft auch nicht gleichmäßig. Am besten geeignet sind Schwefelfarbstoffe, Indanthrenfarbstoffe, besonders Beizenfarbstoffe. Um die Gegenwart von Formol in der behandelten Faser nachzuweisen, bedient man sich der Phloroglucinreaktion, indem man die Fäden mit Ätzkali behandelt, wäscht, in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser eintaucht, spült und dann die Faser mit einer wässerigen, schwach mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Phloroglucinlösung trinkt. Vorhandenes Formol gibt sich durch eine schwache lachs-rosa Färbung der Faser zu erkennen. Statt dessen kann man sich auch einer Reaktion mit Phenylhydrazinchlorhydrat bedienen. Zu diesem Zwecke behandelt man zu-nächst wie oben angegeben und zieht dann durch eine Lösung von 10 g salzsauren Phenylhydrazins im Liter. Nach dem Abwinden des Strängchens bringt man auf die imprä-gnierte Faser etwas Natriumnitroprussidlösung und Kali-lauge. Eine auftretende Blaufärbung deutet auf freies Formol. Um auch das gebundene Formol feststellen zu können, kocht man das Gespinnst zunächst unter Druck in destilliertem Wasser, um das nicht gebundene Formol oder Trioxymethylen zu beseitigen. Die gewaschene Faser wird darauf mit einer Lösung behandelt, die im Liter 50 g Schwefelsäure von 66° Bé. enthält, neben etwas Natrium-sulfat. Davon destilliert man etwa $\frac{8}{10}$ der Flüssigkeit ab. Die Seide ist dann vollständig gelöst und hydrolysiert. Das Destillat muß bei der Behandlung mit Phloroglucin oder mit Phenylhydrazin, die Lachsrosa- oder die Blaufärbung her-vorrufen. Auch quantitativ läßt sich das Formol nach den Angaben Beltz ers leicht in dem Destillat feststellen.

Nach Haller⁵⁹) ergeben Versuche über die Festig-keit von Kunstseide, von echter Seide und von Baumwolle folgende Zahlen, ausgedrückt in Kilogramm für den Qua-dratmillimeter Querschnitt.

	Trockene Faser	Nasse Faser
Baumwolle, gewöhnliche Faser . . .	11,5	18,6
Coconseide, roh	50,4	40,9
„ gekocht	25,5	13,6
„ schwarz gefärbt 111% . . .	12,0	8,0
Kunstseide Chardonnnet	14,7	1,7
„ Lehner	17,1	4,3
„ Kupferoxydammoniak . . .	19,5	3,2
„ Viscose	21,5	3,5

Die Numerierung der Kunstseide⁶⁰) wird in der Weise gehandhabt, daß man angibt, wieviel Gramm eine Faden-länge von 9000 m wiegt oder wievielmals 0,05 g die Faden-länge von 450 g wiegt. Die sogenannte Titrierung der Kunstseide fußt demnach auf demselben Prinzip wie diejenige der echten Seide. Z. B. wiegen von der Kunstseide mit dem Titer 80, 9000 m 80 g, 450 m 4 g oder 80mal 0,05 g. Auch noch andere Numerierungssysteme sind zuweilen im Gebrauch. Die Vereinigten Glanzstoffabriken Elberfeld A.-G. führen für das Wuppertal den Dezimaltiter. Bei dem Dezimaltiter gibt die Nummer an, wieviel Gramm 10 000 m wiegen, oder wievielmals 0,05 g die Fadenlänge von 500 m wiegt. Bei Gebrauch der sogenannten Turiner Deniers

drückt die Nummer bekanntlich aus, wievielmals 0,053 36 g Gewicht eine Fadenlänge von 476 m aufweist.

Über das von den Farbwerken vormals Bayer & Co. nach dem D. R. P. 243 068 unter dem Namen Bayko in den Handel gebrachte Baykogarn wurde schon in dem Jahresbericht über Faser- und Spinnstoffe 1911⁶¹) berichtet. A. Herzog hat dieses mit Hilfe von Baumwollen- oder Seidenfäden usw. durch Überziehen mit Celluloseacetat her-gestellte Faserprodukt einer mikroskopischen und mecha-nisch technischen Prüfung unterzogen⁶²). Die in der Um-hüllungsmasse eingebetteten Metallfitter geben dem Pro-dukt einen vorzüglichen Effekt. Von besonderem Werte ist die Wetterbeständigkeit der Fäden und die Eigenschaft mit ihnen in Berührung kommende Stoffe nicht zu schwär-zen. Das Baykogarn findet schon eine recht ausgedehnte Anwendung für die Herstellung von Stickereien, Spitzen, von Borten, Tressen, Möbelstoffen u. dgl. Unter dem Mikro-skop erkennt man, ähnlich wie bei den früher beschriebenen Vizzellengarnen⁶³), einen inneren Kern, den zugrunde liegen-den Gespinnstfaden und die Hülle. Letztere besteht aus einer vollkommen durchsichtigen, in einzelnen Fällen künst-lich gefärbten Grundmasse und zahlreichen eingebetteten Metallfitterchen. In der Nähe der Fadenoberfläche ist die Hülle nahezu metallfrei. Dementsprechend ist sie unter dem Mikroskop als ein zu beiden Seiten des Fadens er-scheinender heller Streifen wahrnehmbar. Vermutlich stellt der metallfreie äußere Teil der Hülle einen nachträglichen, schützenden Überzug des mit Metall und Grundmasse be-deckten Fadens dar. Zwischen gekreuzten Nikols erscheint die Hüllsubstanz nur schwach doppelbrechend. Meist zeigen sich graue Farbtöne der ersten Ordnung. Merkwürdiger-weise weicht das optische Verhalten der nach Angabe der Elberfelder Farbenfabriken aus Acetylcellulose bestehenden Hüllsubstanz wesentlich ab von dem der Kunstseide und des künstlichen Roßhaares aus gleichem Material. Wie aus den nach Einschaltung eines verzögernden Gipsblättchens auftretenden Polarisationsfarben hervorgeht, befindet sich die Hüllsubstanz des Fadens in der Längsansicht unter +45° in Addition, unter –45° in Subtraktion. Bei den künstlichen Fadengebilden aus Acetylcellulose beobachtet man das entgegengesetzte Verhalten. Im Hinblick auf die volumetrische Zusammensetzung des Baykofadens kommen 56,8% auf den Kern (Baumwollzwirn), 13,2% auf metall-freie Außenhülle und 30% auf den Metall enthaltenden Teil der Hülle. Dem Gewichte nach setzt sich das Garn zu-sammen aus 47,9% Baumwollkern und 52,1% Gesamthülle. Das außerordentlich niedrige spezifische Gewicht des Bayko-garnes muß als ein besonderer Vorzug vor anderen Metall-garnen angesehen werden, namentlich da, wo es sich um den Export handelt. Nach dem Ausfall der mechanisch technischen Prüfung verdient das Baykogarn als sehr fest bezeichnet zu werden. Dabei ist dasselbe jedoch, ent-sprechend der relativ geringen Elastizität der Baumwoll-gespinnste, nur mäßig elastisch, doch läßt sich die Bruch-dehnung durch Anwendung geeigneter Kerneinlagen, an Stelle von Baumwolle, z. B. von Tussaheinslagen vergrößern. Für die meisten Zwecke dürfte sich indessen die Elastizität der Baumwollgespinnste als ausreichend erweisen.

Neuerdings verwendet man zur Herstellung solcher Ge-bilde Metalldrähte, die einen Überzug von Papier, Baum-wolle oder von ähnlichem Material besitzen, wodurch die Haltbarkeit des Überzuges auf dem Kern verstärkt wird. (D. R. P. 248 946, Zusatz zu D. R. P. 243 068.) Angew. Chem. 25, 1758 (1912).

Untersuchungen, die sich auf die physikalischen Kon-stanten von Fasern aus strukturloser Cellulose beziehen, wurden von W. P. Dreaper und J. G. Davis⁶⁴) im Hinblick auf die Tatsache ausgeführt, daß bei der fort-während sich steigenden Produktion von Erzeugnissen aus gelöster und aus Lösung gewonnener Cellulose eine genauere

⁶¹) Angew. Chem. 25, 562ff. (1912).

⁶²) Mikroskopische und mechanisch-technische Prüfung der Baykogarne. Kunststoffe 2, 104. Angew. Chem. 25, 1545 (1912).

⁶³) Faser- und Spinnstoffe i. J. 1907. Angew. Chem. 21, 340ff. (1908).

⁶⁴) Physikalische Konstanten von Fasern aus strukturloser Cel-lulose (Kunstseide). J. Soc. Chem. Ind. 31, 161–165 (1912).

⁵⁸) Angew. Chem. 21, 1731 (1908).

⁵⁹) J. Ind. Eng. Chem. 1912. 15, 160.

⁶⁰) Kunststoffe 2, 419.

Kenntnis des physikalischen Verhaltens neben derjenigen des chemischen, praktisch und theoretisch erwünscht ist, vor allem zum Vergleich mit den Produkten natürlicher Cellulose oder zum Vergleich mit Metall- oder Quarzfäden. Es wurden Versuche sowohl mit Garnen wie mit einzelnen Fasern angestellt. Die Zerreißeigigkeit, ausgedrückt durch das Gewicht in g per qcm oder g per Denier, das zum Zerreißen führt, wird durch die Formel $\frac{W_{\max}}{0,7854 \cdot \varnothing_0^2 \cdot n}$ gegeben,

wo W_{\max} das zum Zerreißen notwendige Gewicht, \varnothing_0 der kleinste Querschnitt einer Faser und n die Anzahl derselben ist. Der wirkliche Wert der Festigkeit weicht im Verhältnis $\left(\frac{\varnothing_0}{\varnothing}\right)^2$ von dem obigen ab, wenn \varnothing der Querschnitt der Reißfläche ist.

Die Zugverlängerung und Elastizität folgt gewissen, für Cellulose charakteristischen Kurven, die an der Elastizitätsgrenze einen Knick zeigen. Die Maximalverlängerung erhält man kurz vor dem Zerreißen. Wirkliche elastische Veränderungen der Länge sind nur vor der Elastizitätsgrenze zu erhalten. Es existiert bereits eine ganze Reihe von Versuchen, welche die Maximalverlängerung, die fälschlich oft als Elastizität bezeichnet wird, welche kurz vor dem Bruche festzustellen ist, in Beziehung zu setzen suchen zu der angewandten Belastung. Es zeigte sich, daß das Garn relativ stärker ist, wenn der Querschnitt der einzelnen Fasern geringer ist, und jene Maximalverlängerung kleiner wird. Dieses Resultat wurde in einer Reihe von Versuchen mit Garnen derselben Anzahl Fasern, aber mit Fasern verschiedenen Durchmessers, wiedergewonnen. Die Frage, wie der Faden bei einer gegebenen Materialmenge am stärksten hergestellt werden kann, ist für die Kunstfasernherstellung von großer Wichtigkeit, wo anders, wie bei der natürlichen Seide, die Faserdicke variiert werden kann, ebenso die damit zusammengehende Frage nach der Verlängerung und Elastizität bei der Spannung. Durch Verwendung einer größeren Anzahl Fasern geringeren Querschnittes wird die Stärke bedeutend erhöht und damit auch die deckende Kraft, auch ist das Ausspringen von einzelnen Fasern aus dem Garnfaden nicht mehr von der Wichtigkeit, als wenn die Fasern dick sind, und wenige einen Faden bilden. Aus zahlenmäßig belegten Versuchen ergibt es sich, daß die Verlängerung zusammengesetzter Fäden mit der Faserstärke abnimmt, und zwar wird diese Verminderung um so beträchtlicher, je dünner die einzelne Faser wird.

Um Fäden oder Garnen aus Kunstseide eine geeignete Appretur⁶⁵⁾ zu verleihen, werden dieselben gewaschen, dann durch ein lauwarmes Bad von Marseiller Seife genommen oder auch mit Türkischrotöl behandelt. Als dann bringt man etwa für 5 Minuten in ein Bad, welches 1% oder mehr Glycerin, Glykose o. dgl. enthält und mit Essigsäure, Weinsäure usw. angesäuert ist. Man ringt ab oder schleudert. Auch vorausgehende Behandlung mit anderen hygroskopischen Stoffen und Nachbehandlung mit Weinsäure führen zum Ziele. Man trocknet bei niedriger Temperatur. Das fertige Produkt soll weich und seidenartig werden.

Das bekannte Verfahren, Kunstseide auf imprägnierten Baumwolluntergrund aufzusticken und dann die Baumwolle durch Carbonisation zu entfernen, führt trotz seiner prinzipiellen Einfachheit leicht zu fehlerhafter Ware⁶⁶⁾. Bei Beurteilung solcher Schäden wird man zweckmäßig die Rohmaterialien und einzelnen Herstellungsphasen getrennt ins Auge zu fassen haben. Zunächst ist es die Kunstseide, an deren Qualität die größten Ansprüche zu stellen sind. Die Kunstseide kommt für diese Zwecke ihres hohen Glanzes und ihres relativ niederen Preises halber vor der Naturseide gern zur Anwendung. Nitroside zeigt flimmernden, Viscose silberartigen und Glanzstoff mehr glasartigen Glanz. Gefahrbringend für die Haltbarkeit ist ein Säuregehalt bei den Nitroseiten, wie er bisweilen praktisch beobachtet worden ist. Auch unsachgemäßes Bleichen und Trocknen können als Fehlerquellen für die Haltbarkeit in Betracht gezogen werden. Bei Viscoseseiden trat es zuweilen in Er-

scheinung, daß dieselben beim Erhitzen auf 120° intensiv gelb wurden. Die Imprägnierung des Untergrundes muß eine solche sein, daß beim Erhitzen des Stoffes auf 120° längstens in 15 Minuten ein völliges Mürbewerden erfolgt. In der Hitze flüchtige Verbindungen sollen, um die Kunstseide nicht mit anzugreifen, keine Verwendung als Imprägnierungsmittel finden, daher ist auch Chlormagnesium seiner Salzsäureabspaltung halber zu verwerfen. Beim Färben von Kunstseide, welche für die Herstellung von Luftspitzen bestimmt ist, muß naturgemäß Anwendung von Mineralsäuren vermieden werden, außerdem müssen auch die zu wählenden Farbstoffe carbonisiererecht sein. Eine weitere Quelle der Gefahr bildet das Aufbewahren der fertigen Stickereien in feuchten Räumen, da der mit hygroskopischen Salzen imprägnierte Stückuntergrund durch Anziehen von Feuchtigkeit Salze an die Kunstseide abgeben kann, und diese beim Carbonisieren alsdann gefährdet sein dürfte. Es ist ganz falsch, aus jeder zerstörten Stickerei dieser Art eine Überhitzung der Ware beim Carbonisieren abzuleiten.

Schon in dem letzten Jahresbericht⁶⁷⁾ über Faser- und Spinnstoffe wurde auf die Verwendung von Kunstseide zur Herstellung von Glühkörpern hingewiesen. Gegenwärtig wird die Kunstseide genau wie Ramiegarn zu Schläuchen verstrickt und alsdann mit Leuchtsalzen durchtränkt⁶⁸⁾. Schon dabei macht sich ein Unterschied zwischen der Pflanzenfaser und der Kunstseide bemerkbar. Erstere besteht aus Zellen, welche sich bei der Durchtränkung mit der Lösung der Salze füllen. Infolge davon besteht die getränkte Faser, welche mikroskopisch von der unimprägnierten Faser nicht zu unterscheiden ist, gewissermaßen aus Einzelabschnitten, die durch Scheidewände getrennt sind. Dagegen quillt der Kunstfaden in der Lösung der Leuchtsalze und liefert einen Körper, der in seiner ganzen Masse zusammenhängt, gleichförmig ist und auch selbst beim scharfen Trocknen seine Quellung nicht ganz verliert. Die einfache Tränkung genügt indessen bei der Kunstseide nicht, vielmehr ist eine nach besonderen Verfahren vorzunehmende Nachimprägnierung notwendig. Den Unterschied zwischen dem Ramie- und dem Kunstseidefaden kann man schon äußerlich nach dem Herausbrennen der Faser feststellen. Der erstere macht den Eindruck eines rauen, zerfaserten Hanfstrickes und dreht sich bei längerem Brennen immer mehr auf, bis schließlich Zerfall eintritt. Dagegen dreht sich der Kunstseidefaden selbst bei längerem Brennen nicht auf. Den nach dem Verfahren der Berlin-Anhalter Maschinenbau-A.-G. in Berlin hergestellten Glühkörpern wird besondere Widerstandsfähigkeit und Leuchtkraft zugeschrieben. Zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen durch senkrechte wie auch wagerechte Stöße verwendet man die Stoßmaschinen von Drehschmidt, die Zahl der Erschütterungen bis zum Bruche des Glühkörpers liefert ein Maß für seine Widerstandsfähigkeit. Gute Ramieglühkörper ertragen, falls sie noch nicht gebrannt haben, auf einer solchen Maschine 500–1000 Stöße, nach einer Brenndauer von 10 Stunden nur noch etwa 100 Stöße. Kunstseideglühkörper der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G., die 500 Stunden gebrannt haben, ertrugen im Durchschnitt noch 600 Stöße. Vor dem Brennen waren sie selbst nach 6000 Stößen noch unbeschädigt. Die abgebrannten Glühkörper sollen eine gewisse Zähigkeit besitzen. Die Tragfähigkeit eines an einem Stativ aufgehängten Glühkörpers beträgt anfangs im Mittel 20 g. Ein Glühkörper, welcher 500 Stunden gebrannt hatte, trug noch 4 Stunden lang ein Gewicht von 15 g.

P. Vindrier⁶⁹⁾ erstrebt die Gewinnung nicht zu-

⁶⁷⁾ Angew. Chem. 25, 562 ff. (1912.)

⁶⁸⁾ Kunststoffe 2, 193. Siehe auch Angew. Chem. 25, 91, 922, 657, 2664 (1912.)

⁶⁹⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher verspinnbarer Textilfasern. Franz. Pat. 442 015. Siehe auch Franz. Pat. 442 022. A. Pellerin. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung fadenartiger oder häutiger Gebilde aus Cellulose. Dasselbe erstrebt die Bildung sehr feiner Cellulosefäden dadurch, daß man eine Celluloselösung unter Druck durch eine große Anzahl feiner Öffnungen in einen Strom von Fällungsflüssigkeit austreten läßt, dessen Geschwindigkeit so bemessen ist, daß die Fäden im Maße ihrer Entstehung weggeführt werden. Siehe ferner P. Girard. Franz. Pat. 438 131. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern.

⁶⁵⁾ Verfahren zum Appretieren von künstlicher Seide. Brit. Pat. 19 166. Julius Hübner in Cheadle Hulme.

⁶⁶⁾ Schadhafte Kunstseideluftspitzen. Dr. H. Stadlinger. Kunststoffe 2, 281. Angew. Chem. 25, 2382 (1912.)

sammenhängender Fäden, die so dünn sind, daß sie die gewöhnliche Dicke von Seiden, Baumwollen- oder anderen-Textilfäden nicht überschreiten, und zwar unter solchen Bedingungen, daß diese Fäden zu parallelen Lagen aus einzelnen Fasern angeordnet, schließlich auf den kontinuierlichen oder selbsttätigen Spinnmaschinen versponnen werden können, und die Operationen vor dem Verspinnen möglichst eingeschränkt werden. Die künstlichen Fasern verschiedenen Ursprungs werden beim Herauskommen aus den Spinn-düsen oder dem Koagulationsbade parallel in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen, Trommeln oder Haspeln von veränderlichem Umfang aufgenommen, je nach der Länge, die man den Fadenlagen geben will. Als dann werden diese künstlichen endlosen Fäden einmal oder mehrmals parallel der Achse des Haspels, auf dem sie aufgewickelt sind, zerschnitten. Die Fäden werden alsdann nach den für das Verspinnen von Chappe, Wolle, Baumwolle usw. üblichen Methoden versponnen, sie besitzen in sich gleichen Durchmesser, der nach Belieben eingestellt werden kann und bestimmt wird durch die Viscosität der Lösung und die Weite der Spinnöffnung. Auch natürliche Fasern können bei dem Spinnprozeß beigemischt werden. Nach diesem Verfahren sollen sich Fäden von großer Feinheit herstellen lassen, wie sie sonst bei künstlicher Seide nicht zu erreichen waren, wenn an die Haltbarkeit entsprechende Anforderungen gestellt wurden. Auch werden solche Fäden als besonders geeignet für die Herstellung von Velours, Plüsch-artikeln usw. bezeichnet, für welche die Kunstseide vielfach schon in Frage kommt.

Um Imitationen von Stroh oder andere in der Putz-industrie verwendbaren Stoffe herzustellen, fällt man eine Celluloselösung in Bandform und gaufrirt das Band nach dem Fixieren und Trocknen oder verziert es in anderer Weise. Das Band wird sodann in feine Streifen zerschnitten, und zwar von solcher Breite, wie sie die Weiterverarbeitung notwendig macht. Das Färben und Appretieren erfolgt in beliebiger Weise⁷⁰⁾.

Hinsichtlich maschineller Verbesserungen an Spinn-maschinen für die Herstellung von Kunstseide oder mecha-nischer Vorrichtungen im allgemeinen möge auf die nachfol-genden Veröffentlichungen der Patentliteratur kurz verwiesen sein. Verbesserungen an Spinnöffnungen für Maschinen zur Herstellung künstlicher Seide⁷¹⁾. Spinn-düse zur Herstellung künstlicher Seide⁷²⁾. Aufwickeltrommel für Fäden⁷³⁾. Maschine zur Herstellung von Kunstfäden⁷⁴⁾. Spinnvor-richtung zur Herstellung gezwirnter künstlicher Seide⁷⁵⁾. Verbesserungen an Vorrichtungen zur Behandlung künst-licher Fäden⁷⁶⁾. Vorrichtung zum Filtrieren von Cellulose-lösungen, die zur Herstellung glänzender Fäden dienen sollen⁷⁷⁾. Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange mittels sich drehender, mit einer Spinn-düse versehener Hohl-spindel⁷⁸⁾. Verfahren und Spinnröhrchen zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Überziehen von natürlicher Seide⁷⁹⁾. Filtriervorrichtung insbesondere für Kunstseide-spinnlösungen⁸⁰⁾. Verfahren und Vorrichtung zur Herstel-lung von Kunsthohlfäden mit einem oder mehreren Ker-

nen⁸¹⁾. Spinnmaschine für Kunstfäden⁸²⁾. Vorrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren insbesondere von Kollodium- und eingedickten Celluloselösungen⁸³⁾. Spinn-düse zur Her-stellung künstlicher Seide⁸⁴⁾. Verfahren zum sicheren Über-führen des aus einer Schlitz-düse austretenden Cellulose-streifens in das Koagulationsbad und die daran anschließen-den Bäder⁸⁵⁾.

Der Herstellung von Kunstfäden mit Hilfe von Gelatine liegt folgendes Verfahren zugrunde. Die Herstellung der erforderlichen Masse erreicht man durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Gelatine bei 80–100°. Die sich am Boden ansammelnde plastische Masse wird durch Dekan-tieren getrennt. Als dann bringt man dieselbe in einen zweiten Behälter, verflüssigt durch indirekten Dampf und preßt unter Druck durch ein Rohr, welches in eine Spitze endigt. Letztere wird durch einen sie umgebenden Mantel und entsprechende Wasserkühlung auf geeignete Tempe-ratur gebracht. Durch die Temperatur wird die Feinheit der gebildeten Fäden bestimmt. Der gebildete Faden läuft über eine Trommel und weiter durch mehrere Bäder, in welchen er z. B. durch 1%iges Natrium oder Kalium-bichromat, dann durch ein 1%iges Natriumbisulfitbad und schließlich durch eine 15%ige Ammoniumsulfatlösung unlöslich gemacht wird. Zuletzt trocknet man bei 100°⁸⁶⁾.

Wie in früheren Jahren, so hat sich auch in der letz-terverflossenen Zeit der Konsum an Kunstseide fortgesetzt vergrößert. In großem Maße haben die Stoffwebereien in ihren verschiedenen Fabrikationsgebieten sich der Kunst-seide bedient, wie zu Kleiderstoffen, Krawattenstoffen, Auf-putzstoffen, selbst in der Samtbranche ist Kunstseide ver-wendet worden. Aber auch die Stickereibranche braucht ganz enorme Posten von Kunstseide. Stets begegnet man der Behauptung, daß die betriebskräftigen Kunstseide-fabriken bis weit in das laufende Jahr und weiter mit Auf-trägen überbürdet seien, und zwar zu Preisen, die nicht un-beträchtlich erhöht sein sollen. Im Jahre 1911 wurden allein in Crefeld etwa 200 000 kg Kunstseide, vor allem in der Krawattenstoffindustrie, verarbeitet (9000 kg i. J. 1909, 30 000 kg i. J. 1910). Die Gewebe besitzen baumwollene Kette und Kunstseideeinschlag. Eine solche Ware präsen-tiert sich außerordentlich ansprechend durch den hohen Glanz und die Straffheit des Kunstseidenfadens, und sie besitzt einen vollen Griff. Als Mißstand wird jedoch die Tatsache hervorgehoben, daß sich die Kettfäden auf den blanken Kunstseidenfäden sehr leicht hin und her schieben, besonders wenn die Bindung nicht richtig gewählt ist. Da der Stoff häufig in kleine Teile zerschnitten werden muß, franst die Ware sehr leicht aus, was zu Verlusten führen kann. Ferner sollen sich beim Zusammennähen mit dem Futterstoff, auch beim scharfen Umkniffen um die Ein-lagen, die Kettfäden oft von den Schußfäden abstreifen, die Nähte springen aus, die Kunstseidenfäden strecken sich und stehen wie Bürsten neben der Naht hervor. Daß diese Nachteile indessen bei richtiger Arbeitsweise vermieden oder auf ein Minimum reduziert werden können, dafür spricht wohl am deutlichsten die ganz außerordentlich große Auf-nahme der Kunstseide gerade in der Krawattenindustrie.

A. Bernstein⁸⁷⁾ weist daraufhin, daß der Import von Kunstseide in Deutschland jährlich wächst, während der Export zurückgeht. Der Import an Kunstseide betrug in der ersten Hälfte des Jahres 1912 1 147 000 kg, der Ex-port nur 276 300 kg. Im ersten Halbjahr 1911 belief sich der Import auf 729 500 kg, der Export auf 311 900 kg. Dieses Mißverhältnis dürfte einerseits mit den im Auslande ge-

⁷⁰⁾ Celluloseprodukte zur Nachahmung von Stroh oder anderen in der Putzindustrie verwendbaren Stoffe. J. E. Brandenberger. Franz. Pat. 436 186.

⁷¹⁾ G. Guadagni, Paris. Brit. Pat. 30 306.

⁷²⁾ A. Latapie. Franz. Pat. 431 096.

⁷³⁾ Ver. Glanzstofffabriken-A.-G. Elberfeld. D. R. P. 239 821. Zus. zu 236 584. D. R. P. 239 822. Zusatz zu 236 584.

⁷⁴⁾ Lucien Morane, Paris. Österr. Pat. 51 140. Entspricht dem franz. Pat. 410 267.

⁷⁵⁾ Ch. C. Leclaire. Franz. Pat. 431 681.

⁷⁶⁾ Th. W. Fox in Carendon, Crescent und W. Myers in Acoresfield. Brit. Pat. 1022.

⁷⁷⁾ A. Boisson. Franz. Pat. 436 555. Dgl. Vorrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Celluloselösungen. Franz. Pat. 436 556.

⁷⁸⁾ C. R. Linkmeyer. D. R. P. 249 002.

⁷⁹⁾ Bernard Löwe, Paris. D. R. P. 252 059. Zusatz zu 234 927.

⁸⁰⁾ Rheinische Kunstseidefabrik-A.-G., Aachen. D. R. P. 246 780. Angew. Chem. 25, 1549 (1912).

⁸¹⁾ D. J. C. Hartogs. D. R. P. 247 418. Angew. Chem. 25, 1550 (1912).

⁸²⁾ Benno Borzykowski. D. R. P. 248 349.

⁸³⁾ Maurice Denis. D. R. P. 245 837. Angew. Chem. 25, 1034 (1912.)

⁸⁴⁾ P. Burill. Franz. Pat. 442 632.

⁸⁵⁾ J. E. Brandenberger, Thaon les Vosges. D. R. P. 249 256.

⁸⁶⁾ Plastische Masse, die sich zu in Wasser unlöslichen Seide- oder haarähnlichen Fäden ausziehen läßt. A. F. Fuchs. Franz. Pat. 433 956.

⁸⁷⁾ Die gegenwärtige Lage der Kunstseidenindustrie in Deutsch-land. Kunststoffe 2, 457.

ringeren Herstellungskosten der Nitroseiden und der von ausländischen Fabriken in großem Umfang betriebenen, billig herzustellenden Viscoseseide in Verbindung zu bringen sein. So konnte z. B. Belgien infolge geringer Preise für Alkohol und Äther, die bei dem Nitroverfahren unentbehrlich sind, sehr bedeutend billiger fabrizieren als Deutschland, und ein sehr beträchtlicher Teil des Imports ist auf die belgische Nitroseide zurückzuführen. Wie günstig sich das zuerst in wirklich hervorragender Weise von Courtauld & Co. in England durchgeführte Viscoseverfahren zur Herstellung von Kunstseide gestaltet, geht daraus hervor, daß der Materialverbrauch zur Gewinnung von 1 kg Kunstseide nach dem Nitroverfahren in Deutschland 7 M kostet, nach dem Viscoseverfahren aber nur 2,25 M. Auch die Glanzstoffseide ist nicht so billig herzustellen, und da sie vor der Viscoseseide keine Vorzüge aufweist, so dürften sowohl die Nitro- wie die Kupferoxydammonseide in absehbarer Zeit der Viscoseseide das Feld überlassen müssen. Das nun auch in Deutschland mit Erfolg aufgenommene Viscoseverfahren wird voraussichtlich die Möglichkeit bieten, der ausländischen Konkurrenz erfolgreich zu begegnen⁸⁸).

Die Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G., Kelsterbach, haben unter dem Namen Lunaseide eine neue Viscoseseide auf den Markt gebracht, deren Fabrikation jedoch vorübergehend wieder eingestellt werden mußte, da von seiten der Inhaber der deutschen Viscoseseidepatente Einspruch erhoben wurde⁸⁹).

Die Ausdehnung der Kunstseideindustrie hat besonders auch in Rußland, das bisher seinen Bedarf wesentlich vom Ausland bezog, beträchtliche Fortschritte zu verzeichnen. Vor kurzer Zeit ist in Moskau mit einem Kapital von 3 Mill. Frs. die Soie artificielle de Mysbow gegründet worden. Die in Moskau schon bestehende Kunstseidefabrik plant eine Vergrößerung des Betriebes. Die im Jahre 1911 in Tomaschow in Betrieb gesetzte Kunstseidenfabrik soll so günstig arbeiten, daß ausländische Kapitalisten die Einrichtung von weiteren Kunstseidefabriken in Russisch-Polen planen. Da auch in England, in Amerika, auch in Finnland verschiedene neue Kunstseidefabriken eröffnet worden sind, so ist es nicht so ganz unverständlich, daß bei der zunehmenden Konkurrenz einzelne westeuropäische Seidenfabriken infolge des Rückganges der Ausfuhr ohne erheblichen Nutzen gearbeitet haben. Nach Mitteilungen aus England soll in Bradford wie in Lancashire je eine Interessentengruppe in Bildung begriffen sein, welche die Herstellung von Kunstseide nach dem Viscoseverfahren in großem Maßstabe betreiben wollen. Die Ausfuhr von Kunstseide aus Frankreich ist in beständiger Zunahme begriffen, sie hob sich von 78 500 kg im Jahre 1909 auf 161 700 kg im Jahre 1910 und 179 200 kg im Jahre 1911. Die französischen Fabriken sollen kaum imstande sein, die Nachfrage zu befriedigen⁹⁰).

Naturseide.

Mitteilungen über eine größere Reihe von Versuchen als Beitrag zur Feststellung der immer noch strittigen Theorie des Seidenbeschwerungsprozesses mit Doppelchlorzinn und Natriumphosphat veröffentlichte M. Ley⁹¹). Der Vf. wendet sich zunächst, ebenso wie seinerzeit Heermann, gegen die einfache Imprägnierungstheorie beim Behandeln der Seide mit Doppelchlorzinn und steht nach seinen Versuchen auf dem Standpunkte Heermanns, daß die Seide chemisch Zinnverbindungen aus dem Pinkbade herausnimmt. Ley gibt in seinen Ausführungen eine Erklärung der diesen Beobachtungen zugrunde liegenden Prozesse. Das von der Seide aufgenommene Chlorzinn erfährt unter den obwaltenden Umständen eine Spaltung in Zinnhydroxyd $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und Salzsäure. Ersteres bildet mit neu hinzutretendem Chlorzinn Zinnnoxylchlorid. Während das bei Beginn des Prozesses in der Seidenfaser niedergeschlagene Zinnhydroxyd dem Pinkbad mechanisch entnommen wird, ohne daß hierbei die Zusammensetzung des Bades Änderungen erleidet, wird das zur Bildung des Zinn-

oxylchlorides notwendige Zinnchlorid chemisch aus dem Bade genommen, und das Pinkbad wird um den Gehalt dieses Chlorzinns geschwächt. Schon Heermann wies darauf hin, daß der Zinngehalt der gepinkten Seide nicht demjenigen entspricht, um welchen das zur Verwendung gelangte Pinkbad ärmer wurde, vielmehr doppelt so hoch ist als die der Pinke entzogene Zinnmenge. Diese Auffassung konnte von Ley praktisch bestätigt werden. Ein Austausch und Ausgleich zwischen dem in der Seidenfaser befindlichen Zinnnoxylchlorid und dem übrigen Chlorzinnbade ist deshalb nicht denkbar, da die Seidenfaser als Membran gedacht, das kolloide Oxylchlorid zurückhält. Während bei dem ersten Pinkzug angenommen werden kann, daß ein Molekül Zinnhydroxyd mit einem Molekül Zinnchlorid in Reaktion tritt, dürfte dieses Verhältnis bei den höheren Pinkzügen variieren, je nach dem das Zinnnoxylchlorid oder Zinnhydroxyd bei der Phosphatbehandlung in Zinnphosphat übergeführt wird. Ein Überschuß an Säure in den Pinkbädern, der merklich höher als 1%, vermindert in der Regel die Aufnahme von Chlorzinn durch die Seide, vermutlich nach der Annahme des Vf., weil die primäre Abscheidung von Zinnhydroxyd im Innern der Faser dadurch verhindert oder ungünstig beeinflusst wird und damit auch die Bildung von Zinnnoxylchlorid. Der Doppelchlorzinnbehandlung folgt der Phosphatprozeß. Nach Heermann spielt sich derselbe unter Bildung eines Natriumzinnphosphates ab, welches dann bei dem Waschprozeß in ein basisches Zinnphosphat unter Freiwerden von Ätznatron gespalten wird. Ley weist darauf hin, daß diese Annahme mit der Erfahrung der Praxis nicht ganz in Einklang zu bringen ist, da sie mit der Erscheinung des Sauerwerdens der Phosphatbäder beim Pinken in Widerspruch zu stehen scheint. Der Vf. konnte die Bildung von Natronlauge auch im Waschwasser nicht bestätigen und spricht die Anschauung aus, daß sich in der ersten Phase der Umsetzung ein Natriumstannat bilden könne unter Freiwerden von primärem Natriumphosphat oder von freier Phosphorsäure, in der zweiten Phase aber das Natriumstannat mit dem im Bade befindlichen sekundären Phosphate ein Zinnphosphat $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$ oder $\text{Sn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ bildet, unter Abspaltung von Ätznatron, das sich mit dem primären Natriumphosphat wieder in sekundäres Phosphat umwandeln könnte. Der Vf. hat die mögliche Umsetzung der in der Faser voraussichtlich vorliegenden Zinnnoxylchloride mit Natriumphosphat durch Formeln veranschaulicht. Aus denselben geht hervor, daß je nach Umwandlung in Zinnphosphat oder Natriumstannat oder nach Spaltung der Oxylchloride mit Natriumphosphat in Zinnhydroxyd, Chlorzinn und freie Phosphorsäure mehr oder weniger Phosphat chemisch absorbiert wird. Dementsprechend wird die Gewichtszunahme der Seide durch das Phosphatieren schwanken, je nachdem das Phosphat zur Bildung einer Zinnphosphorsäureverbindung verwendet wurde, zu einem das Gewicht der Seide vermehrenden Vorgang, oder nur zum Spalten einer schon vorhandenen Zinnverbindung. Es kommt auf die Beschaffenheit des Zinnuntergrundes an, ob die eine oder die andere Reaktion des Natriumphosphates in Tätigkeit treten wird. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Die zum Phosphatieren benutzten Natriumphosphatbäder werden im Laufe des Erschwerungsprozesses bekanntlich zinnhaltig. Eine schnelle und quantitative Abscheidung des Zinns aus den Phosphatbädern erfolgt nur, wenn man den Bädern geringe Mengen von solchen wasserlöslichen Metallsalzen hinzusetzt, deren Phosphate wasserunlöslich sind, und dann erhitzt. In Betracht kommen wasserlösliche Salze des Calciums, Bariums, Strontiums, Magnesiums, Zinks, Aluminiums. Durch Zusatz derselben entsteht in dem Bade ein Niederschlag, der alles in dem Bade vorhandene Zinn enthält⁹²). In anderer Weise erreicht man denselben Effekt nach einem Verfahren von A. Feubel⁹³).

⁹²) Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen von zur Seidenbeschwerung benutzten Natriumphosphatbädern. Th. Goldschmid. D. R. P. 241 558. Angew. Chem. 25, 93 (1912).

⁹³) Verfahren zur Befreiung der in der Seidenbeschwerung verwendeten Phosphatbäder von Zinn und anderen verunreinigenden Metallen. D. R. P. 250 465. Angew. Chem. 25, 2395 (1912).

⁸⁸) Siehe auch Kunststoffe 2, 178.

⁸⁹) Kunststoffe 2, 159.

⁹⁰) Kunststoffe 2, 357.

⁹¹) Beitrag zur Zinnphosphatbeschwerung der Seide. Chem.-Ztg. 1912, 1405.

Alkalisilicatlösungen werden von Dinatriumphosphat unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt, und der ausgeschiedenen Kieselsäure kommt die Fähigkeit zu, in dinatriumalkalischer Lösung alle verunreinigenden Metalle zu fällen. Beim Aufkochen wird diese Fällung quantitativ.

Die Anwesenheit von Arsen in einem technischen Natriumphosphat, wie es zur Fixierung des Zinns beim Beschweren der Seide gebraucht wird, gab Feubel Veranlassung vom färbereitechnischen Standpunkte aus, die Einwirkung von Natriumarseniat auf die Beschwerungsvorgänge zu untersuchen⁹⁴). Es zeigte sich, daß bezüglich des technischen Effektes keine Ursache vorhanden ist, den Arsenatgehalt des Phosphates, der in einem Falle 0,2% $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ betrug, zu beanstanden, jedoch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die fertige Ware einen gesetzlich nicht zulässigen Gehalt an Arsenverbindungen aufweist. Die große Kalkempfindlichkeit arseniathaltiger Phosphate ist schließlich nicht ohne Bedeutung, da sie die Ursache des Trübwerdens von Seide, besonders beim Arbeiten im Phosphatapparate, werden kann. Arseniat enthaltendes Phosphat, wie es im Handel zuweilen vorkommt, ist daher auf alle Fälle zurückzuweisen.

Die Haltbarkeit der nach dem Zinnphosphatsilicatprozeß erschwerten Seide soll durch Behandlung der letzteren mit Lösungen von Ammoniumformiat erhöht werden⁹⁵).

Eine Beschreibung des afrikanischen Seidenspinners Anäphe und der von ihm abstammenden Seide, auf welche schon im Berichte über Faser- und Spinnstoffe des Jahres 1910⁹⁶) in dieser Zeitschrift hingewiesen wurde, findet sich im J. Soc. Dyers & Col. 28, 208 (1912). Über die Übelstände bei der Konditionierung von Seiden bei Gegenwart einiger als Beschwerungsmittel angewandter Substanzen wurde schon in dieser Zeitschrift berichtet⁹⁷).

Baumwolle.

Die auf deutsche Anregung hin eingeleitete Baumwollkultur der europäischen Staaten in den afrikanischen Kolonien hat einen stetigen und gleichmäßigen Fortschritt aufzuweisen. Das Ergebnis zeigt sich in folgenden Produktionszahlen⁹⁸).

	1910	1911	1912 Schätzung	Ballen
Englische Kolonien . .	32 300	44 500	58 000	à 250 kg
Deutsche Kolonien . .	4 400	6 400	11 000	„
Italienische Kolonien .	2 400	3 600	4 800	„
Französische Kolonien	1 400	1 909	2 700	„

Der Textilchemiker hat zuweilen zu entscheiden, ob Makobaumwolle oder Makoersatz vorliegt. Je nach Umständen kann sich eine solche Prüfung einfach oder schwierig gestalten⁹⁹). Handelt es sich um eine künstlich gefärbte, ursprünglich weiße Baumwolle, so läßt sich der Nachweis der Färbung nach den allgemein bekannten Methoden erbringen. Für Färbezwecke kommen von den künstlichen organischen Farbstoffklassen wohl hauptsächlich die direkt ziehenden und die Schwefelfarbstoffe in Betracht. Leicht läßt sich auch eine Braunfärbung mit Eisenchamois nachweisen. Bedeutend schwieriger gestaltet sich die Untersuchung, wenn die Färbung durch Dämpfen hervorgebracht wurde. Durch längeres Dämpfen von Rohbaumwolle, besonders unter Druck, tritt Braunfärbung ein, und durch entsprechend gewählte Bedingungen kann man eine sehr

⁹⁴) Über den Arsengehalt und seine Wirkung im technischen Natriumphosphat. Färberztg. (Lehne) 23, 235. Angew. Chem. 25, 2395 (1912).

⁹⁵) Verfahren zum Beschränken des Morschwerdens beschwerter Seide. Nitritfabrik A. G. Cöpenick. D. R. P. 251 561. Angew. Chem. 25, 2395 (1912).

⁹⁶) Angew. Chem. 22, 433ff. (1909). Siehe auch K. Süvern. Neuerungen in der Gewinnung und Verarbeitung der Seide. Elsässisches Textilblatt 1912, 393. Siehe ferner K. Süvern, Die Erzeugung und Haltbarmachung von Seidenfinish. Elsässisches Textilbl. 1912, 1281.

⁹⁷) Guido Colombo und Giovanni Baroni. Färberztg. (Lehne) 23, 321. Angew. Chem. 25, 2395 (1912).

⁹⁸) Wochenberichte der Monatschrift f. Textilindustrie 27, 1105

⁹⁹) Untersuchungen von Mako und Makonachahmungen. Elsässisches Textilblatt 1912, 307.

gute Makonachahmung erzielen. Um dies zu entscheiden, wird empfohlen¹⁰⁰), eine Probe aus verd. Salpetersäure (1 T. Salpetersäure 36° Bé. und 10 T. Wasser) kurze Zeit zu kochen. Hierbei verliert naturfarbige Mako den Rotstich und nimmt ein gelbliches Creme an, während gedämpfte Baumwolle zwar auch lichter wird, den Rotstich aber beibehält und charakteristische Chamoistöne aufweisen soll. Vergleichsproben sind erforderlich. Durch das Dämpfen unter Druck wird die Baumwolle geschwächt, man kann daher auch Zerreißproben anstellen, um festzustellen, ob Schwächungen vorliegen. Die Ergebnisse von Stapelmessungen können das Urteil gleichfalls ergänzen.

Eine ausführliche Arbeit, welche in zusammenfassender Weise die Geschichte der Baumwollmercerisation, ihre Theorie und ihre praktische Durchführung vor Augen führt, verdanken wir E. Ristenpart¹⁰¹). Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Ebenso brachte O. Kausch¹⁰²) einen gedrängten Überblick über die durch die Patentliteratur des In- und Auslandes bekannt gewordenen Vorschläge, welche die Verfahren zum Mercerisieren der Baumwolle und anderer Pflanzenfasern enthalten.

Lösungen von Natron und Kalilauge bis zur Konzentration von fünffach normal, haben die gleiche schrumpfende Wirkung auf Baumwolle¹⁰³). Bei Konzentrationen, wie sie fünf- bis achtfach Normallösungen entsprechen, wirkt Natron stärker schrumpfend, hat aber das Maximum der Wirkung bei sechseinhalbfach normal = 26° erreicht, während die Wirkung des Kalis bei fortgesetzter Konzentration dauernd steigt. Erhitzen der 16fach normalen Lösungen auf 80° erhöht die Wirkungen des Natrons und vermindert diejenigen des Kalis. Tetramethylammoniumhydroxyd wirkt ebenfalls schrumpfend und glanzerzeugend, die Erdalkalien haben nur geringe Wirkung.

Die Cellulose in Form von Baumwolle oder Zellstoff gibt beim Behandeln mit Natronlauge wesentliche Mengen nicht genau definierter Umwandlungs- oder Abbauprodukte ab, von welchen die Lauge, um sie wieder verwenden zu können, getrennt werden muß. Um die löslichen Cellulosederivate zu beseitigen, werden die verunreinigten Laugen mit Schwermetallsalzen, am besten mit Kupfersalzen behandelt. Geeignet erweist sich Kupferoxydhydrat als solches. Die gelösten Cellulosederivate gehen bei passender Konzentration und Temperatur der Lauge rasch Kupfernatronverbindungen ein, die in Natronlauge unlöslich sind. Die anfangs gelatinösen, dann aber dichter werdenden Massen können durch Zentrifugieren getrennt werden¹⁰⁴).

W. H. Perkin¹⁰⁵) beschäftigte sich mit den gebräuchlichsten Maßnahmen, welche zur Erzielung eines Feuer-schutzes von Baumwollstoffen Anwendung gefunden haben. Es erwies sich, daß die besten Resultate bei Anwendung von Zinnsalzen zu erreichen sind, und es gelang, ein allen Anforderungen entsprechendes Verfahren auszuarbeiten. Der Stoff wird durch eine Lösung von etwa 45° Tw. Natrium-

¹⁰⁰) Erban, Öst.-ung. Ztg. f. Wirker, Stricker und Weber 1912, 137. Siehe auch Dr. Gemming, Die ägyptische Baumwollkultur. Zur Studienfahrt des internationalen Baumwollkomitees nach Ägypten. Elsässisches Textilblatt 1912, 372.

¹⁰¹) Färberztg. (Lehne) 23, 48ff. Angew. Chem. 25, 1088, 1783 (1912).

¹⁰²) Elsässisches Textilblatt 1912.

¹⁰³) Vergleich der Wirkung verschiedener Hydroxyde auf Baumwolle. E. Knecht und W. Harrison. J. Dyers & Col. 28, 224 (1912).

¹⁰⁴) Regenerierung von Natronabfalllaugen, welche Cellulosederivate gelöst enthalten. La Soie artificielle Société anonyme Française. D. R. P. 252 179. Angew. Chem. 25, 2382 (1912). Siehe auch die Bestimmung des Natriumhydroxydgehaltes in den Ablaugen der Natroncellulose. E. Sutermeister und H. J. Hafsky. J. Ind. Eng. Chem. 4, 568 (1912). Chem.-Ztg. 1912, Rep. S. 632. Ferner: Reinigung von Mercerisierabfallauge oder von ähnlichen Abwässern mittels in der Flüssigkeit durch Chemikalien erzeugter voluminöser Niederschläge und Gasströme. J. P. Bemberg, A.-G. D. R. P. 249 943. Angew. Chem. 25, 2394 (1912).

¹⁰⁵) Die dauernde Imprägnierung von Baumwollstoffen. VIII. internat. Kongreß f. angewandte Chemie in Washington 1912. Vgl. auch O. Kausch, Die Verfahren zum Unentzündlichmachen der Fasern, Gewebe und Gespinste. Kunststoffe 2, 88. Angew. Chem. 25, 512, 1753 (1912).

stannat gezogen, dann ausgepreßt und zur Trocknung über heiße Kupferwalzen geleitet. Dann gelangt der Stoff in eine Ammoniumsulfatlösung von etwa 15° Tw., wird wieder ausgepreßt, getrocknet und den üblichen Festigkeitsbehandlungen unterworfen. Versuche, die unter den schärfsten Bedingungen unternommen wurden, zeigten die völlige Feuerfestigkeit. Seife und Bürste entfernen die Schutzmittel selbst nach häufigem Waschen nicht. Eine so hergestellte Ware wird jetzt von der Firma Whipp Bros and Tod in Manchester hergestellt und unter dem Namen „Nonflam“ in den Handel gebracht.

Das Stockigwerden von Baumwollwaren wird nicht durch einen einzelnen spezifischen Organismus, sondern durch eine größere Zahl von Pilzen und Bakterien veranlaßt. Unter ihnen sind namentlich zu erwähnen *Penicillium glaucum*, *Fusarium* und *Mucor racemosus*. Solche sind auf allen Baumwollarten vorhanden und ernähren sich von der in der Appretur enthaltenen Stärke usw. bei Gegenwart von Feuchtigkeit, die zur Entwicklung unentbehrlich ist.

Wolle.

In einer Arbeit, betitelt: „Über die Chemie der Wolle im Lichte der neueren Eiweißforschung“, bespricht René Haas¹⁰⁶⁾ die Ergebnisse der wichtigsten Arbeiten, die sich mit der chemischen Natur und dem Bau der Substanz der Schafwolle befassen, oder die zu ihrer Kenntnis beitragen. Man hat oft schon aus dem Verhalten der Wolle gegenüber salpetriger Säure und der Kombinationsfähigkeit der so diazotierten Wolle mit Phenolen, Schlüsse auf die Bindungsart des Stickstoffes in ihr ziehen wollen. So hat Richard auf Grund dieser vermeintlichen Diazotierbarkeit auf freie Aminogruppen geschlossen. Prud'homme fand, daß die Einwirkung von Formaldehydbisulfid keine Steigerung der sauren Eigenschaften hervorruft (Bildung einer sauren Gruppe aus der basischen Aminogruppe), er leugnet deshalb das Vorhandensein freier Aminogruppen und nimmt nur Iminogruppen an, die durch salpetrige Säure nitrosiert werden und sich auch mit Phenolen umsetzen können. Derselben Ansicht ist Flick, der die Umsetzungsprodukte untersucht hat¹⁰⁷⁾. Daß solche Folgerungen keine volle Beweiskraft haben, hat Fischer an einigen Dipeptiden gezeigt. Er beobachtete, daß bei der Behandlung dieser Körper mit salpetriger Säure nicht nur der Stickstoff der Aminogruppe, sondern auch ein Teil der Iminogruppe als Stickgas abgelöst wird, wo doch sonst primäre Amine allein bei der Einwirkung von salpetriger Säure Stickstoff abgeben. Wenn aber bei diesen einfachen Körpern bekannter Konstitution die Reaktion nicht mehr normal ist, so muß man sich hüten, bei so verwickelten Gebilden, wie bei der Wolle, auf eine solche Reaktion Konstitutionsbeweise stützen zu wollen. Zu den Beobachtungen E. Fischers paßt ganz gut eine Mitteilung von Lidow, daß mit salpetriger Säure behandelte Wolle an Gewicht verliert und einen kleineren Stickstoffgehalt aufweist als unbehandelte.

Wie die Art der Bindung des Stickstoffes, so ist auch die Frage der Verknüpfung der Schwefelatome noch nicht geklärt. Nach Matthews gelingt es nur, ca. 84,5% des Gesamtschwefels ohne vollständige Zerstörung der Faser durch längere alkalische Behandlung herauszulösen. Der in der Wolle verbleibende Schwefel muß also fester gebunden sein als der leicht entfernbare. Nach Raikow erklärt sich dies daher, daß ein Teil des Schwefels an Sauerstoff gebunden in der Wolle vorkommt. Die allgemeine Hydrolyse der Wolle kann diese Frage bis jetzt noch nicht beantworten, nur so viel scheint festzustehen, daß der ganze Schwefelgehalt allein der Beteiligung des Cystins am Aufbau des Wollkeratins zuzuschreiben ist. Der Durchschnittsgehalt an Schwefel beträgt für Wolle 2,4%. Der Vf. weist zum Schluß darauf hin, daß es zum Zwecke weiterer Klärung der Verhältnisse erforderlich ist, die Chemie der Polypeptide, der einfacheren, sowie der höheren, auszuarbeiten und dann zu versuchen, die Zwischenprodukte der Hydrolyse mit den synthetisch gewonnenen Polypeptiden zu vergleichen und auf ihre Eigenschaften zu prüfen.

¹⁰⁶⁾ Elsässisches Textilblatt 1912, 534.

¹⁰⁷⁾ Grandmougin und Bourry, Bil. Soc. Ind. 1899.

Über zwei analytische Behelfe zur Kontrolle der Wollbearbeitung machte M. Becke Mitteilungen, auf welche in dieser Zeitschrift schon hingewiesen wurde¹⁰⁸⁾.

Den Ausführungen von R. Dohm¹⁰⁹⁾ über die deutsche Kunstwollindustrie seien folgende Angaben entnommen. Die Vorbereitung der Lumpen zu maschinenfertiger Ware und das Zerreißen im Wolf wurde bis vor wenigen Jahren ausschließlich in den Kunstwollfabriken vorgenommen. Neuerdings sind die Spinnereien, die Kunstwolle verarbeiten, dazu übergegangen, selbst Reißwölfe aufzustellen und maschinenfertige Lumpen zu beziehen. Die steigende Nachfrage der Fabriken nach maschinenfertigen Lumpen hat die Lumpengroßhändler zum Teil veranlaßt, sich auf die Herstellung maschinenfertiger Lumpen einzurichten. Der Absatz der deutschen Kunstwollindustrie auf dem heimischen Markte ist wesentlich durch die Einfuhr ausländischer Kunstwolle geschmälert worden. Die deutsche Industrie, welche sich mit der Herstellung von Kunstwolle beschäftigt, ist hauptsächlich in Westdeutschland, namentlich in der Rheinprovinz, angesiedelt, die wichtigsten Verbrauchsgebiete liegen dagegen im östlichen Teile des Reiches, in Thüringen, der Provinz Sachsen und in Schlesien. Daher hat das deutsche Erzeugnis zum großen Teile weite Entfernungen zurückzulegen und trifft in den hauptsächlichsten Verbrauchsgebieten auf den Wettbewerb englischer und österreichischer Erzeugnisse, die zollfrei eingehen und mit geringeren Produktionskosten arbeiten.

Allgemeines.

Versuche von S. H. Higgins¹¹⁰⁾ beschäftigten sich mit dem Zustande des Leinengarnes in den verschiedenen Stadien des Bleichprozesses. Durch die Herauslösung von Verunreinigungen nichtcelluloseartiger Natur während des Bleichprozesses erklärt sich der starke Gewichtsverlust von unreinem Leinen nach dem Bleichen. Bei einer Reihe von Versuchen konnte festgestellt werden, daß der hauptsächlichste Gewichtsverlust nicht während des Bleichprozesses selbst eintritt, sondern bei dem vorausgehenden Kochen. Die leinenen Fabrikate verloren über vier Fünftel des Gesamtverlustes während des Vorkochens. Halbgebleichte Fasern enthalten naturgemäß noch eine Anzahl von Verunreinigungen, die auch ihr höheres Gewicht bedingen. Aschebestimmungen in den verschiedenen Stadien des Bleichprozesses zeigten für ungebleichtes Leinen 1,28% Asche, nach dem Kochen mit Kalk 0,18%, nach dem Kochen mit Lauge 0,084%, fertig gebleicht 0,074% Asche, für halbgebleichtes Leinen 0,37% Asche. Die aus den verschiedenen Versuchen gewonnenen Proben wurden zur Bestimmung der Stärke der Faser herangezogen. Es konnte alsdann beobachtet werden, daß nach dem Kochen mit Kalk durch das Kochen mit Lauge eine Verstärkung der Faser im Hinblick auf den Zustand nach dem Kochen mit Kalk stattfand, trotzdem eigentlich eine Schwächung der Faser durch das Herauslösen der Fremdkörper zu erwarten gewesen wäre. Diese Tatsache läßt sich jedenfalls mit dem Dichterwerden des Materials in Verbindung bringen. Nach den Ergebnissen dieser Versuche besteht bezüglich des Verhaltens zu dem Bleichprozeß zwischen Leinen und Baumwolle ein Unterschied. Bei dem verhältnismäßig hohen Gehalt an Nichtcellulose verliert das Leinen bis zu 30% seines ursprünglichen Gewichtes, während der Verlust bei Baumwolle höchstens mit 5% in Ansatz zu bringen ist. Mit dem großen Gewichtsverlust geht natürlich eine Abnahme der Festigkeit im Vergleich zu dem Zustande der ungebleichten Faser parallel, die sich hauptsächlich während der dem Bleichen vorausgehenden Abkochung mit Kalk vollzieht, während bei dem Bleichprozeß selbst die Fremdstoffe ohne größere Beeinträchtigung der Festigkeit von der Faser entfernt werden.

In einem Warenhause war durch irgendeine Zufälligkeit auf ein Gewebe von gebleichtem Leinen Oxalsäure gekom-

¹⁰⁸⁾ Färberztg. (Lehne) 23, 45. Angew. Chem. 25, 1310 (1912).

¹⁰⁹⁾ Aus der deutschen Kunstwollindustrie. Monatsschrift für Textilindustrie. Wochenbericht 27, 1206.

¹¹⁰⁾ Die Beeinflussung des Gewichtes und der Stärke einer Faser durch den Bleichprozeß. J. Soc. Chem. Ind. 30, 1295. Angew. Chem. 25, 555 (1912).

men¹¹¹⁾. Erst nach mehr als einem Jahre war der Vorfall bemerkt worden, als das Gewebe an der betreffenden Stelle zerfressen, d. h. innerhalb einer gewissen Umgrenzung durch und durch in zerbröckelte Hydrocellulose zerfallen war. Chemisch war an diesen Stellen Hydrocellulose und Oxalsäure nachzuweisen. Einige Gewebepartien zeigten indessen ein besonderes Verhalten, sie zeigten zwar äußerlich dasselbe Aussehen wie die angegriffenen Partien, jedoch konnte an diesen Stellen keine Oxalsäure nachgewiesen werden, obwohl die Stellen mit Methylorange sauer reagierten. Vermutlich hatte die Cellulose an diesen Stellen einen sauren Ester der Oxalsäure gebildet. Für diese Annahme sprach die Tatsache, daß beim Kochen mit Natronlauge neben dem Abbauprodukt der Hydrocellulose Natriumoxalat entstand, das mit Chlorkalcium reagierte. Die Darstellung eines bis jetzt unbekannten Oxalsäureesters der Cellulose war durch diese Umstände angezeigt und wurde durchgeführt, indem gebleichtes Leinen mit 5- oder 10%iger Oxalsäurelösung getränkt, lufttrocken längere Zeit auf 45 bis 50° erhitzt wurde. Später zeigte sich eine Vermehrung der Ausbeute bei Anwendung von höherer Temperatur, und es konnte durch die vorgenommenen Versuche der Beweis erbracht werden, daß die Oxalsäure tatsächlich mit der Cellulose Ester bildet, wobei die Bildung von Hydrocellulose parallel geht. Beim Waschen mit Wasser sind diese Ester hydrolytisch spaltbar, während sich das Natriumsalz widerstandsfähig erweist. Das letztere besitzt eine große Affinität gegen basische Farbstoffe.

Die Schwächung der Leinenfaser durch Metalloxyde beim Bleichen wurde von Higgins erwiesen¹¹²⁾. Um die Wirkung der Gegenwart von Kupferoxyd und des ebenfalls oft als Rost vorkommenden Eisenoxydes kennen zu lernen, wurde von drei gleichen Proben eine in Kupfersulfatlösung, die andere in Eisenchloridlösung eingetaucht, nachdem sie in kaustischer Sodalösung gekocht waren. Die dritte Probe wurde zum Vergleich normal behandelt. Nach zweistündigem Bleichen der Proben ergab die dritte nichts besonderes, die mit Eisenlösung behandelte war etwas schwächer, die mit Kupfersulfatlösung getränkte dagegen zeigte sich ganz zerschlissen. Aus diesen Versuchen ergibt sich deutlich der schädigende Einfluß von Eisen- und Kupferoxyd, wenn auch das letztere noch viel weitgehender nachteilig wirkt als das erstere. Wenn Pflanzenöle mit hoher Säurezahl von kupfernen Maschinentteilen etwas Kupfer auflösen, und solches Öl alsdann an Kleider kommt, so wird das Gewebe an den betreffenden Stellen nachweislich angegriffen.

Verdünnte Schwefelsäure¹¹³⁾ verändert Baumwolle beim Trocknen derart, daß letztere mehr Methylenblau und weniger direkten Farbstoff aufnimmt. Diese Erscheinung wird gewöhnlich als charakteristisch für die Gegenwart von Oxycellulose angesehen. Indessen wird nach Harrison nicht Oxycellulose und auch kein Schwefelsäureester der Cellulose, sondern wahrscheinlich eine kolloidale Hydrocellulose gebildet.

O. Dietz¹¹⁴⁾ hat mit Hilfe des Bunsenschen Eis-calorimeters die Werte der spezifischen Wärme für die gewöhnlichen Faserarten festgestellt und faßt die Ergebnisse seiner Untersuchung folgendermaßen zusammen. Die Werte für tierische und pflanzliche Faserstoffe weichen nur sehr wenig voneinander ab. Baumwolle 0,319, Leinen 0,321, Holzschnitt 0,327, Wolle 0,326, Seide 0,331. Mineralische Faserstoffe haben eine beträchtlich geringere spezifische Wärme, Asbest 0,251, Glaswolle 0,157. Mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt nimmt die spezifische Wärme im Verhältnis der Wasserzunahme zu.

Unter Linofilgespinnst¹¹⁵⁾ versteht man ein vorwiegend aus Flachsvergaßfällen aber auch aus Flachsfasern und Flachsweb hergestelltes Garn, welches durch eine wollähnliche Beschaffenheit ausgezeichnet ist. Bei der Darstellung

wird die aufgelockerte und gereinigte Fasermasse chemisch behandelt, um die Fasern aufzuschließen, sie wollähnlich zu kräuseln und ihnen Geschmeidigkeit und Weichheit zu verleihen. Zur Einwirkung kommen Natriumsulfid und Öle. Das Produkt findet Anwendung als Garn für Matratzen und Marquisendrelle, für Handtücher, insbesondere Frottier-tücher, Portièren und Möbelstoffe, als Zwirn in der Teppich-, Zündschnur- und Posamentenfabrikation u. dgl.

In der letzten Zeit werden auch Menschenhaargarne zur Erzeugung von Filter- und Preßtüchern verwendet, welche in der Öl-, Stearin- und Kerzenfabrikation, auch in Petroleumraffinerien häufigen Absatz finden¹¹⁶⁾. Das verwendete Garn ist meist asiatischer Herkunft. Dem Spinnprozeß geht ein Desinfektionsprozeß voraus.

Einige Wollwebereien in Yorkshire stellten Versuche mit dem schon mehrfach in der Literatur der letzten Zeit erwähnten, als Meerfaser bezeichneten Material an¹¹⁷⁾, auch Marinefibre genannt, das an flachen Stellen des Spencer Golfes in Südastralien in großen Mengen wächst. Das Produkt soll für 5 Pfd. Sterl. pro Tonne auf den Londoner Markt gebracht werden. Trotz geringer Festigkeit glaubt man, die Faser entweder allein oder gemischt mit Wolle verarbeiten zu können. Der hohe Aschengehalt macht das Material schwer entzündbar. Wie die Jute, besitzt dasselbe große Affinität zu basischen Farbstoffen, auch einige Wollfarbstoffe mit halbbasischen Eigenschaften färben gut an. Das mikrochemische Verhalten der Faser läßt auf eine teilweise hydrierte Lignocellulose schließen. Die starke Verholzung spricht dafür, daß eine ursprüngliche Landpflanze von der Art des Neuseelandflachses vorliegt, die durch den Einbruch der See allmählich gezwungen wurde, die weichen Gewebeteile aufzugeben. Das Material kann seiner relativ geringen Festigkeit halber nur beschränkt Anwendung finden und eignet sich hauptsächlich für die Herstellung von Dekorationsstoffen.

Die Sisalkultur¹¹⁸⁾ in Deutsch-Ostafrika hat nicht nur in der gegenwärtigen Zeit glänzende Erfolge aufzuweisen, sondern sie geht auch einer glücklichen, vielversprechenden Zukunft entgegen. Zahlenmäßig ist die Entwicklung der letzten Zeit die folgende. Im Jahre 1911 wurden 11 212 t Sisalhant im Werte von 4,53 Mill. Mark aus Deutsch-Ostafrika ausgeführt. Nach der Ansicht von Fachleuten rechnet man für das Jahr 1912 eine Ausfuhr von 16 500 t, auch wurden ungewöhnlich hohe Preise, bis zu 700 M für die Tonne Primahant erzielt. Es darf angenommen werden, daß sich die Ausfuhr in der Kürze auf 20 000 t steigert, so daß die Sisalfaser mit einer Exportwertziffer von 10 Mill. Mark figurieren würde. Das Material dient vorzugsweise zum Decken des Bedarfes an Tauwerk jeder Art, insbesondere von Schiffstauen, ferner für die Herstellung von Bindfäden und Bindegarne.

In China und Japan soll viel früher als bei uns Papier zu Schnüren und starken Fäden gedreht worden sein und auch dort Eingang gefunden haben¹¹⁹⁾, während diese Industrie bei uns erst seit 20 Jahren etwa eine Heimstätte gefunden hat. J. Spönar bespricht zusammenfassend die Rohstoffe, welche in Frage kommen, wie Abfälle der Baumwolle, von Flachs, Hanf, Abfälle der Jutespinnereien, Holzschnitt, Zellstoff und altes Papier. Gräser und Stroh sind für die Herstellung der Garne nicht anwendbar. Alle Fasern, die eine Länge von 8 mm überschreiten, müssen vorher geteilt werden, da sonst eine gleichmäßige Bandteilung auf der Papiermaschine nicht durchführbar ist.

¹¹⁶⁾ Kunststoffe 2, 419.

¹¹⁷⁾ Arthur Green, G. H. Frank. Soc. Dyers and Colour. 1911, 169. Angew. Chem. 24, 1988 (1911).

¹¹⁸⁾ Wochenberichte der Monatsschrift für Textilindustrie 27, 1230. Über ein neues Reinigungsverfahren für Kapokfasern siehe L. Lindet, Bll. Soc. d'encour. 10, 427 (1911). — Spinnbares Material aus stark verholzten Pflanzenstengeln. Fr. Kreißel und C. Seibert. D. R. P. 250 410. Angew. Chem. 25, 2383 (1912). Verfahren zur Herstellung eines Haareratzes aus pflanzlichen Stoffen. Franz. Pat. 435 989. C. M. Sanlaville. Über die Bestimmungen von Cellulose in Holzart und Gespinnstfasern. Siehe J. König und Fr. Kühn. Z. f. Farbenchem. 11, 4ff. Angew. Chem. 25, 654, 1545, 1546.

¹¹⁹⁾ J. Spönar, Papier- oder Zellstoffgarne. Kunststoffe 2, 421. Siehe auch ibid. 2, 275.

¹¹¹⁾ Die Wirkung von Oxalsäure auf Cellulose. J. F. Briggs, J. Soc. Chem. Ind. 31, 520.

¹¹²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 30, 1296. Angew. Chem. 25, 1084 (1912).

¹¹³⁾ Wirkung von Schwefelsäure auf Cellulose. J. Dyers & Col. 28, 238 (1912). W. Harrison.

¹¹⁴⁾ Über die spezifische Wärme von Faserstoffen. Wochenblatt Papierfabr. 1912, 3119.

¹¹⁵⁾ Kunststoffe 2, 419.

Es genügt für Papierstoffgarne eine Faserlänge von 0,3 bis 3 mm. Grobe reine Papierstoffgarne eignen sich für Säcke nur dann, wenn dieselben nicht sehr undurchlässig zu sein brauchen, aber auch da macht sich für den Träger die Glätte unangenehm bemerkbar, wie auch der Umstand, daß das Zubinden Schwierigkeiten bereitet. Besser verwendet man für diese Zwecke einen Halbstoff aus Jute und Zellstoffgarn, schon um die Reißfestigkeit zu erhöhen. Von Bedeutung sind die neuen Sorten, welche aus Cellulosemasse und Baumwollabfällen hergestellt werden und zurzeit um 20% billiger sind als die Garne aus reiner Jute. Sehr empfehlenswert ist ein Packgewebe aus Zellstoff, wenn dasselbe als Hülle für Schafwollwaren und feine Tücher dienen soll, da die bei der Durchreibung der Papierschicht oft eintretenden Faserverunreinigungen durch Jute wegfallen. Feinere Papiergarne (rein oder gemischt mit Baumwolle, bzw. Wollgarn, auch Leinen oder Hanf) finden infolge von Glanz und Glätte, überhaupt ihres gefälligen Aussehens halber, in gefärbtem und bedrucktem Zustande, immer größere Verbreitung, z. B. zu bunten Dekorations-, Möbel- und Vorhangstoffen, Gardinen, zu Stramin- und selbst zu Kleiderstoffen. Als besonderer Artikel der Zukunft werden Wandbehangstoffe genannt, die bedeutend billiger sind als solche aus Jute (Rupfenstoffe) und weniger Staub und Bakterien festhalten. Ferner werden hergestellt Matten, Läufer, Teppiche, Gartendecken u. dgl., die sich durch besonders geringe Wärmeleitung auszeichnen sollen. Gewebte Matten aus Papierstoffgarn unterscheiden sich kaum von den sog. Japanmatten im Aussehen. Auch Betttücher, Kissen, Schuheinlegesohlen sollen aus Papiergarn bereits hergestellt werden, ebenso Besatzartikel, Borten, Spitzen usw. Selbst für den Untergrund von Linoleum wird Papierstoffgarn zuweilen herangezogen. Das Papiergarn wird auch als Isoliermaterial in der Kabelfabrikation (Kabelgarn) verwendet.

Nach einem französischen Verfahren¹²⁰⁾ werden Fäden und Schnüre aus gewöhnlichem Papierbrei hergestellt, dem ein Pflanzengummi, der im Wasser ohne Mitverwendung chemischer Mittel emulgierbar ist, zugesetzt ist. Besonders wird der in Japan als Handelsprodukt bekannte Colocasiagummi hervorgehoben. Außerdem werden Stoffe, wie Glycerin, Zucker oder Chlornatrium zugesetzt, um dem Faden die nötige Feuchtigkeit zu verleihen.

Fabriken, welche die Herstellung des Papiergarnes betreiben, befinden sich in Hämmern bei Wipperfurth, in Adorf i. Sa. und in Neidenfels in der Pfalz. Die Fabrik in Hämmern bezeichnet ihr Fabrikat als Sivalin, die in Adorf als Xyloin.

Eine deutsche Finanzgruppe hat ein belgisches Patent erworben, welches den Zweck verfolgt, Baumwollabfälle auf Papierstoff zu fixieren, entweder auf der Oberfläche oder in Zwischenlagen, worauf man nach entsprechender Weiterbehandlung verwebt¹²¹⁾. Von dem Konsortium wurde die Oppelner Textilose-Ges. m. b. H. gegründet. Auch im Auslande sollen Fabriken für die Ausbeutung der Patente errichtet werden. Daß das Papiergarn wesentlich als Ersatz für Jutegarn in Frage kommt, ist bekannt. Die Preisangaben für beide Garne halten sich zwischen 45 und 100 M für 100 kg. Indessen ist das Papiergarn insofern billiger als Jute, als es leichter ist. [A. 75.]

Über die Bestimmung des Wassers im Käse.

Von Kgl. Oberstabsapotheker Utz,

Vorstand der chemischen Abteilung des hygienisch-chemischen Laboratoriums der Kgl. Bayer. Militärärztlichen Akademie, München.

(Eingeg. 14./4. 1918.)

Für die Beurteilung von Käse nach dem Fettgehalte ist von großer Bedeutung der Wassergehalt, der innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken kann. Bekanntlich soll die Kennzeichnung der verschiedenen Käsesorten künftig nach dem Prozentgehalte der Trockensubstanz an Fett erfolgen und danach sind auch die verschiedenen Handelsorten von

Käse in bestimmte Klassen eingeteilt worden. Die Bestimmung des Wassergehaltes in Käse hat unter diesen Umständen ein erhöhtes Interesse wachgerufen, so daß es nicht uninteressant sein dürfte, zunächst die in den letzten Jahren gemachten Vorschläge zur Bestimmung des Wassers in Käse zusammenzustellen.

A. Stutzer (Z. anal. Chem. 35, 493; d. Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- u. Genußm. 11, 334 [1896]) gibt für die Wasserbestimmung im Käse folgendes Verfahren an: Eine 3 g Käse entsprechende Menge der Sandmischung (100 g des zu untersuchenden Käses mit 400 g ausgeglühtem, gesiebtem Quarzsand, bei sehr reifen Weichkäsen mit 500 g Quarzsand) trocknet man im Wassertrockenschranke, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Die Bestimmung ist nicht völlig genau, da auch geringe Mengen Ammoniak und Fettsäuren entweichen.

M. Siegfeld (Milch-Ztg. 33, 289 [1904]; Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 9, 567 [1905]) läßt die Käsemasse während 2½–3 Stunden auf dem Wasserbade vortrocknen und dann 1½–2 Stunden lang im Luftbade bei 105–110° trocknen.

J. König (Die Untersuchung der landwirtschaftlich und gewerblich wichtigen Stoffe. 3. Aufl. 1906, 506) gibt folgende Vorschrift zur Bestimmung des Wassergehaltes im Käse: Etwa 3–5 g der möglichst fein zerriebenen oder zu einem gleichmäßigen Brei verrührten Käsemasse werden in einer tarierten, mit 20–30 g ausgeglühtem Sand und einem Glasstäbchen beschickten Platinschale mit dem Sande innig vermischt und, wenn möglich, unter zeitweiligem Umrühren bei 100–105° oder noch besser im Vakuum bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet.

An der gleichen Stelle ist eine Arbeitsweise von K. Windisch (Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamte 1898, 14, 506) angegeben, der empfiehlt, nur 1–2 g Käse und auf je 1 g Käse 10 g Sand zu verwenden, im Wasserdampftrockenschrank zunächst 10 Minuten zu trocknen, dann nochmals zu verreiben, wiederum 2 Stunden lang zu trocknen, zu wägen und dann zur Kontrolle nochmals eine halbe Stunde zu trocknen.

Hammerschmidt (Milchwirtsch. Zentralbl. 5, 291 [1909]; Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 673 [1910]) empfiehlt für den gleichen Zweck das nachstehende Verfahren: In einem Butterschmelzbecher werden 5,0 g Käse mit Sand versetzt, nach dem Anwärmen zerrieben und in einem mit Glycerin gefüllten Wasserbade, das im Deckel Vertiefungen zur Aufnahme der Gefäße besitzt, 25 Minuten lang unter Umrühren auf 120–130° erhitzt. Die Wägungen können mit Hilfe einer Butterwaage für Wasserbestimmung ausgeführt werden.

P. Buttenberg und H. Koenig (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 19, 476 [1910]) erzielten bei allen Käsesorten recht gute Ergebnisse durch direktes Trocknen bei 103–105° im gewöhnlichen Trockenschranke mit Glycerinwasserfüllung, wenn man folgendermaßen verfährt: In eine Weinschale mit gewogenem, nicht zu dünnem Glasstabe, der beiderseitig gut abgeschmolzen sein muß, bringt man 3 bis 5 g zerkleinerten Käse und zerteilt die Masse vor dem Einsetzen in den Trockenschrank und auch noch mehrmals nach Beginn des Trocknens möglichst fein und gleichmäßig auf dem Boden und an den Wandungen. Klumpenbildung ist zu verhindern. Das Ausbreiten und das Zerdrücken der Substanz nach dem Erwärmen muß rechtzeitig erfolgen, da manche Käsesorten beim Erhitzen schnell hart werden oder leicht oberflächlich hornartig erstarren, so daß das Zerkleinern erschwert und die Wasserabgabe unter Umständen stark verzögert wird. Sollte bei sehr fettreichen Marken der Käsestoff vom ausgeschmolzenen Fett überdeckt und an der Wasserabgabe verhindert werden, so lassen sich die beiden Bestandteile nach Neigen der Schale mit Hilfe des Glasstabes trennen und auf gesonderten Teilen der Wandung zum weiteren Eintrocknen ablagnern. Bei manchen Käsesorten ist zuweilen ein Vortrocknen bei niedriger Temperatur erwünscht. Eine bestimmte Trockenzeit läßt sich nicht vorschreiben. Je nach der Art und Beschaffenheit des Käses erhält man ein genügend konstantes Gewicht in 4–6 Stdn.

Nach K. Teichert (Mitteilg. d. Milchwirtschaftl. Ver-

¹²⁰⁾ Société financière et industrielle. Franz. Pat. 436 156.

¹²¹⁾ Kunststoffe 2, 397