

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 73—80

Aufsatzteil

20. März 1917

Faser- und Spinnstoffe im Jahre 1916.

Von Prof. Dr. WILHELM MASSOT.

(Erlaug. 25./1. 1917.)

1. Kunstseide.

Unter den Mitteilungen über Neuerungen, die sich auf Verbesserungen von Fabrikationsmethoden der Kunstseideindustrie beziehen, sind, soweit sie der Öffentlichkeit zugänglich gemacht wurden, in erster Linie diejenigen beachtenswert, welche sich auf die modernste der Kunstseiden, die Viscoseseide und ihr Ausgangsprodukt, die Viscose, erstrecken.

Während man bei dem Darstellungsprozeß der Viscose die Phase der Mercerisation der Cellulose mit Natronlauge möglichst ohne Begünstigung des Luftzutrittes vorzunehmen gewöhnt ist, eine Einwirkung von Luft meistens sogar für nachteilig erachtet wird, beruht eine neue Erfindung auf der absichtlichen Behandlung der Natriumcellulose mit einem Oxydationsmittel, wie z. B. einem löslichen Peroxyd, Wasserstoffsperoxyd oder einer Mischung von Peroxyden, einem Hypochlorit, einem Sauerstoffstrom, einem Luftstrom u. dgl.¹⁾ Es werden z. B. 2 kg Natriumperoxyd in 200 kg einer 17,5%igen Natronlauge gelöst und in die erhaltene Flüssigkeit 5 kg Holzstoff in Vließ oder Blattform bei einer Temperatur von 18° während 4—5 Stunden eingetaucht. Das aus der Flüssigkeit herausgenommene Produkt wird dann so weit gepreßt, bis es noch ungefähr 15 kg wiegt und hiernach vermahlen. Es kann dann sofort die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff zur Überführung in Xanthogenat vorgenommen werden. Anstatt dem vorstehend angeführten Verfahren zu folgen, kann auch in folgender Weise vorgegangen werden. Aus Zellstoff hergestellte Natriumcellulose wird in der in der Viscosefabrikation üblichen Weise gemahlen, in einen Kessel gebracht, den man in Umdrehung versetzt und mit Hilfe eines Wassermantels auf einer Temperatur von 40° hält. Kurz nachdem der Kesselinhalt die Kesseltemperatur angenommen hat, wird ein starker Luftstrom während 4 Stunden durch den Kesselinhalt geblasen, worauf man kaltes Wasser durch den Wassermantel des Kessels leitet, um den Inhalt abzukühlen. Nachdem dies in genügender Weise erreicht ist, kann Schwefelkohlenstoff zugesetzt werden, um die Umwandlung in Viscose zu vollziehen. Das beschriebene Verfahren bezweckt eine möglichst weitgehende Herabsetzung der Zeit, welche zur Bildung einer geeigneten Xanthogenatnatriumcellulose erforderlich ist, und es wird außerdem hervorgehoben, daß es auf diesem Wege möglich sei, auch solche Cellulosearten mit Erfolg zu verarbeiten, die bisher als ungeeignet betrachtet wurden.

Lösungen von Viscose, welche weniger Fällungsmittel zur Ausscheidung bzw. Koagulation nötig haben als die alkalischen üblichen Lösungen, erhält man nach einem französischen Patent²⁾ durch Auflösen von Cellulosexanthogenat in der Lösung eines sauren Salzes in Wasser unter Einhaltung eines bestimmten Verhältnisses. Besonders werden Salze schwacher Säuren vorgeschlagen, z. B. Natriumbisulfid oder Natriumbicarbonat, auch Dinatriumphosphat in Mengen von 10—15, 8—12 oder 13—20 kg auf 100 kg Cellulose. Die so gewonnene Viscoselösung soll kein freies Alkali, aber eine entsprechende Menge Alkalisalze der angewandten Säuren enthalten. Die Viscose befindet sich dann in annähernd neutralem Zustand.

Nach den Ausführungen einer Patentschrift von Thomas Hermann Verhawe hat es sich ergeben, daß eine Viscose, die 7—8 Tage bei einer Temperatur von 16° aufbewahrt wurde, sich am besten zum Verspinnen eignet³⁾. Eine derartige Viscose braucht zur Fällung nur ganz geringe Mengen freier Wasserstoffionen, was den Vorteil haben soll, daß der neugebildete Faden beim Austritt aus der Spinnöse auf seinem weiteren Wege durch das Spinnbad nicht

durch eine zu große Säurekonzentration geschädigt wird. Gut wirkende und lange genug wirksam bleibende Spinnbäder lassen sich nach den Äußerungen des Patentnehmers unter verschiedenen Gesichtspunkten herstellen. Erfolge lassen sich dadurch erzielen, das man genügend große Mengen einer schwachen Säure in einem Lösungsmittel löst, in dem eine starke Dissociation eintritt, also in Wasser, oder in der Art, daß man eine starke Säure in einer organischen, wenig ionisierend wirkenden Flüssigkeit löst, und schließlich durch Lösung einer starken Säure in einem gut ionisierenden Mittel, gleichzeitig aber die Ionisierung der Säure zurückdrängend. Um die Ionisierung der Schwefelsäure zurückzudrängen, empfiehlt sich der Zusatz eines schwefelsauren Salzes. Diese Zurückdrängung der Konzentration der Wasserstoffionen wurde nach der Meinung des Patentnehmers bisher nicht in genügender Weise vorgenommen. Bei dem Spinnbad vorliegender Erfindung ist nun der genannte Zweck dadurch erreicht, daß mindestens noch ein weiteres Sulfat in der Flüssigkeit gelöst ist, um die notwendige Konzentration der SO₄-Ionen in genügender Weise zu erhöhen. Als zweckmäßige Zusammensetzung eines geeigneten Spinnbades für eine Viscose wird folgendes Verhältnis vorgeschlagen: 16 Teile Glaubersalz, 30 Teile Magnesiumsulfat, 9 Teile Schwefelsäure und 45 Teile Wasser. Die genannten Salze können jedoch auch durch andere gut lösliche Salze ersetzt werden.

Nach den Angaben des französischen Patentbesitzers der Société anonyme des Celluloses Planchon⁴⁾ wird das Doppelsulfat von Ammonium und Natrium, d. h. eine Natriumbisulfidlösung, die mit Ammoniak neutralisiert und abgekühlt ist, in Form einer gesättigten Lösung als Fäll- und Zersetzungsbad für die Herstellung von Fäden und Films aus Viscose verwendet. Die Lösung wirkt bei 30—40° als Fällbad, sie verliert praktisch kein Ammoniak, wenn sie mit überschüssigem Natriumbisulfid sauer gehalten wird. Bei 80—90° verwandelt die Lösung Cellulosexanthogenat im Laufe etwa 1/2 Stunde in Cellulosehydrat und entfernt Schwefel- und Polysulfide von den Fäden. Aus den verbrauchten Bädern wird das Ammoniak durch Destillation mit Kalk wieder gewonnen.

Franz Steimig⁵⁾ vertritt in einer Patentschrift die Ansicht, daß man auch aus auf die Viscose koagulierend wirkenden neutralen Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen praktisch hervorragend brauchbare Fällbäder herstellen kann, wenn man ihnen eine genügende Menge eines Ammonsalzes, z. B. Ammonsulfat zusetzt. Es hat sich z. B. herausgestellt, daß eine konzentrierte Kochsalzlösung mit einem Gehalt von nur 10% Ammonsulfat ein äußerst brauchbares Fällbad ergibt. Die im Bade vor sich gehenden Reaktionen werden in folgender Weise ablaufend gedacht. Das Fällbad ist ursprünglich neutral. Das in der Viscose enthaltene freie Alkali zersetzt beim Spinnprozeß das Ammonsalz unter Bindung des Säurerestes und wird somit neutralisiert. Das in der Viscose enthaltene Schwefelalkali bildet Schwefelammon, und dieses bewerkstelligt zusammen mit dem im Bade gelösten freien Ammoniak die Alkalinität des Bades. Diesem wird unter den obwaltenden Umständen eine besonders günstige Wirkung auf den Faden, selbst bei fortschreitender Steigerung des Schwefelalkaligehaltes zugeschrieben. Die den neutralen Metallsalzfällbädern zuzusetzende Menge von Ammonsalz ist nur geringen Schwankungen unterworfen. Sie richtet sich nach der Art des zu erzielenden Cellulosegebildes und wird bei starken Fäden wie bei Roßhaar eine andere sein müssen wie bei schwachen Gebilden. Die Zusatzmenge muß jedesmal praktisch ermittelt werden, es liegt jedoch im Interesse der Ersparnis, sie so niedrig wie möglich zu halten. Auch die Ermittlung des am besten koagulierenden Neutralsalzes, ob Kochsalz oder Glaubersalz, Chlormagnesium oder Chlorcalcium, muß der Praxis überlassen bleiben. Wie bei den sauren Fällbädern ist es ferner zweckmäßig, die neuen Fällbäder noch mit einer dritten Komponente zu versehen, z. B. mit einem reduzierenden Salz oder auch mit einem oxydierend wirkenden Körper, um den

¹⁾ Courtaulds Limited, London, W. U. Glover Braintree, L. Ph. Wilson, Coventry. Verfahren zur Darstellung eines Oxydationsproduktes der Natriumcellulose. Kunststoffe 6, 26 [1916].

²⁾ Herstellung von Salzlösungen der Viscose. Französ. Pat. 474 777. Société anonyme Soie de Saint Chamond.

³⁾ Spinnbad zur Herstellung von Kunstseide aus Viscose. Schweiz. Pat. 71 447.

⁴⁾ Fällbad für die Herstellung von Viscose. Franz. Pat. 474 727.

⁵⁾ Verfahren zur Gewinnung von Cellulosegebilden, insbesondere von Fäden, Films aus Viscose. D. R. P. 290 832; Angew. Chem. 29, II, 326 [1916].

Glanz des Fadens zu erhöhen. Nachdem die Fäden oder Filme die Fällungsflüssigkeit verlassen haben, werden sie zweckmäßig auf einem rotierenden Körper aufgewickelt, der in einer geeigneten Salzlösung läuft. Die folgende Behandlung besteht wie gewöhnlich in Abwässern, Waschen und Trocknen. Den fertigen Fäden wird besondere Festigkeit und Zähigkeit nachgerühmt.

Die schon mehrfach geübte Praxis, Cellulosefäden wie Baumwollfäden mit einem Überzug von Viscose zu versehen und dadurch ein für viele Zwecke gefälligeres Ansehen und besonderen Griff zu erhalten, wird nach dem Verfahren von Joliot folgendermaßen durchgeführt⁶⁾. Man führt Cellulosegarne in Alkalicellulose über und setzt sie im Vakuum der Einwirkung von Schwefelkohlenstoffdämpfen aus. Die Fäden werden dann auf ihre ursprüngliche Länge gestreckt und das Xanthogenat, welches sich an ihrer Oberfläche gebildet hat, durch die bekannten Mittel zersetzt. Die regenerierte Cellulose wird der Behandlung mit Natriumsulfidlösung bei ungefähr 70° unterworfen und dadurch gereinigt. Durch Wiederholung dieser Behandlung läßt sich der Glanz der Fäden steigern. In ähnlichen Bahnen bewegt sich das Verfahren von M. Christoph⁷⁾.

Durch Fälen von Viscose, welche durch einen einstellbaren ringförmigen Schlitz um einen inneren Teil von gewünschter Form in ein Fällbad austritt, das zu der inneren und der äußeren Fläche der Fäden Zutritt hat, werden röhrenförmige Fäden erzeugt⁸⁾. Zusammengesetzte Fäden können dadurch erhalten werden, daß man in das Innere des röhrenförmigen Fadens einen Faden einführt, der vorher in demselben Bade erzeugt sein kann und erforderlichenfalls gefärbt oder gezwirnt sein kann.

Allgemeines über Kunstseide und ihre Ausgangsmaterialien.

Die Reinigung von Nitrocellulose in ihren Lösungen behandelt J. Duclaux in einem französischen Patent⁹⁾. Dies geschieht dadurch, daß man die Nitrocellulose unter Druck der Dialyse unterwirft und zwar mit Hilfe einer Membran aus Viscose oder denitrierter Nitrocellulose, wobei die Beimengungen herausdiffundieren. Auch in der Art gelangt man zum Ziele, daß man die Acetonlösung der Nitrocellulose durch ein Gemenge von Wasser und Benzol, Toluol usw. fraktioniert fällt. Dabei sollen sowohl die wasserlöslichen sauren wie die benzollöslichen harzartigen Stoffe in Lösung verbleiben¹⁰⁾.

Zum Reinigen von Nitrierbaumwolle durch Entfetten wird eine Behandlung mit Ätznatron unter Zusatz von Seife bei nachfolgender Chlorbleiche und saurer Wäsche vorgeschlagen (Röhrig, D. R. P. 289 155). Als Zusatz zu der zur Entfettung dienenden Lauge wird eine Emulsion von überschüssiger freier Fettsäure mit Seife verwendet. Beispielsweise werden in eine Lösung von 4,5 kg Ätznatron in 80 l Wasser etwa 18½ kg Harz eingebracht, worauf man das Gemisch nahe an die Kochtemperatur des Wassers erhitzt. Hierauf werden etwa 48 l technische Ölsäure in kleinen Mengen eingetragen nebst einem Zusatz von 2½ kg Talg. Die fertige Emulsion wird der zur Entfettung bestimmten Lauge zugegeben, wobei 2—4% der Emulsion als Zusatz zu einer Lauge genügen, die 3—6% Ätznatron von 12,5° Bé. auf das Gewicht der Baumwolle berechnet, enthält.

Nach einem Verfahren von K. Kish¹¹⁾ wird künstliche Seide aus Nitrocellulose durch Nitrieren von Cellulose vom Papiermaulbeerbaum gewonnen, indem man in dem gleichen Gewichte Äther-Alkohol 1:1 löst und zunächst dem Wortlaut nach 3—4% des Öles oder einer Essenz aus Chrysaliden hinzugibt, aus welchen die flüchtigen Stoffe durch Erhitzen, bis das Volumen auf ¼ vermindert ist, entfernt wird. Die Lösung wird versponnen und die Seide mit Wasser, Alkohol, Salzsäure und gesättigter Kaliumsulfatlösung gewaschen. Das Chrysalidenöl soll Glanz, Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Wasser erhöhen.

⁶⁾ J. Joliot, Herstellung glänzender Fäden aus Cellulose. Franz. Pat. 470 141.

⁷⁾ V. St. A. Pat. 1 184 323.

⁸⁾ Verfahren zur Herstellung röhrenförmiger Fäden aus Lösungen von Cellulose oder von Celluloseverbindungen und von zusammengesetzten Fäden, sowie Vorrichtung dazu. Courtaulds Limited London und L. P. Wilson. Brit. Pat. 17 495 [1914].

⁹⁾ Reinigung der Nitrocellulose in ihren Lösungen. Franz. Pat. 461 785.

¹⁰⁾ Siehe auch: Nitrocellulose aus Baumwolle und Holz Zellstoff. C. G. Schwalbe und Aug. Schrimpf, Angew. Chem. 27, I, 662—664 [1914]. Ferner: Näherungsweise Analyse von Nitrocelluloselösungen. A. D. Conley, Kunststoffe 6, 257—259 [1916].

¹¹⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide. Franz. Pat. 473 986.

Zur Herstellung von künstlicher Seide bzw. künstlichem Roßhaar und von Films¹²⁾ wird Nitrocellulose mit 20—30% Wassergehalt verarbeitet. Das Fällbad enthält 25—50 Vol.-% Alkohol und wird auf einer Temperatur über dem Siedepunkt des Äthers, d. h. bei 35,5°, gehalten. Das zu verspinnende Kollodium enthält mehr Alkohol als Äther.

Celluloseacetatfäden können rasch koaguliert werden unter der Einwirkung konzentrierter wässriger Alkalilösungen, wenn z. B. 20%ige Ätznatronlösung oder auch eine 25%ige Ammoniaklösung als Fällmittel verwendet werden. Das Celluloseacetat soll dabei nicht zerstört werden¹³⁾. Um die Fäden glänzender und durchscheinender zu erhalten, wird ein Zusatz von Dextrose, Äthylalkohol, Glycerin, von Aldehyden und besonders von 10% Rohrzucker zu den Koagulierbädern empfohlen.

Die bisherige Herstellung der Formlinge durch Eindunsten einer Acetylcellulose ergab insofern Schwierigkeiten, als das Lösungsmittel, besonders bei der Darstellung dickerer Schichten, schwer zu entfernen war¹⁴⁾. Nach der vorliegenden Erfindung kann man die chloroformlösliche Acetylcellulose ohne Anwendung irgendeines Lösungsmittels in klare, feste Formen bringen, wenn man die feinverteilte, aufgequollene Acetylcellulose, welche mit Wasser oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit nachgewaschen wurde, durch Pressung in die zusammenhängenden Formen bringt. Dies soll noch den Vorteil haben, daß die Acetylcellulose unmittelbar aus ihrer primären Lösung nach Auswaschung und gegebenenfalls Wiedergewinnung der Essigsäure verarbeitet werden kann. Ausgeschlossen von der Verarbeitung nach diesem Verfahren sind solche Acetylcellulosen, welche bei der Acetylierung hydrolytisch abgebaut werden, und die die Zersetzung der Acetylcellulose befördernden Sulfoester der Cellulose enthalten. Beispielsweise wird eine Lösung von primärer chloroformlöslicher Acetylcellulose in Eisessig durch Wasser in feinzerteiltem Zustande ausgefällt, mit Wasser vollständig von der Essigsäure befreit und die weiße, schleimige Masse ohne vorherige Trocknung direkt von der aufgesaugten Flüssigkeit getrennt. Die Masse erhärtet alsdann beim Trocknen zu einer nach und nach immer klarer durchscheinenden festen Masse. Man kann auch mit Benzol ausfällen und nachwaschen, ferner können geeignete Füllmittel oder Farbstoffe zugesetzt werden und die Masse mit Einlagen wie Geweben, Papier usw. versehen werden.

Die wesentlichen Ausgangsmaterialien zur Herstellung künstlicher Fäden oder ähnlicher Produkte¹⁵⁾ nach dem amerikanischen Patent von W. A. Beathy und G. W. Beadle sind Dioxidiphenyldimethylmethan und Celluloseacetat.

Auf die Beobachtungen, daß die mit geringen Mengen Säure, z. B. Schwefelsäure, behandelte Cellulose nur in vorteilhafter Weise verändert wird, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Bildung von Oxycellulose unbedingt vermieden wird, gründet sich ein Verfahren zur Vorbereitung von Cellulose für die Herstellung von Spinnlösungen¹⁶⁾. Mit etwa 1/100 bis zu 1/5% Schwefelsäure getränkte und bei niedriger Temperatur getrocknete Baumwolle nimmt zum Beispiel 10—30% an Festigkeit zu, ohne daß es möglich ist, Oxy- oder Hydrocellulose auch nur in Spuren nachzuweisen¹⁷⁾. Erst beim Erhitzen des trockenen schwefelsäurehaltigen Fasermaterials tritt die Bildung der Hydro- und Oxycellulose ein. Gerade wie die mercerisierte Baumwolle bei der Herstellung von Viscoselösung ein besseres Lösungsvermögen zeigt, so ist die mit Säuren oder sauer reagierenden Salzen auf die angegebene Weise behandelte Cellulose nunmehr erheblich leichter löslich. Ein Auseinanderfallen der Molekularaggregate im Cellulosemolekül hat bei der Behandlung mit Schwefelsäure trotzdem anscheinend noch nicht stattgefunden, was sich daraus ergeben dürfte, daß die später erhaltenen Kunstfäden eine vorzügliche Festigkeit besitzen. Die Schwierigkeit der

¹²⁾ E. Berl und W. Isler, Brit. Pat. 14 216 [1914].

¹³⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide. W. Vieweg. Franz. Pat. 474 163.

¹⁴⁾ Herstellung von Formlingen aus Acetylcellulose. Knoll u. Co., D. R. P. 293 261.

¹⁵⁾ V. St. A. Pat. 1 156 969. Siehe auch: Herstellung von Cellulosederivaten. Soc. chimique des Mines du Rhone, Gilliard, Monnet et Charlier, Paris. Brit. Pat. 7773 [1914]. — Herstellung von Cellulosefettsäureestern. Gesellschaft für Chemische Industrie Basel. Brit. Pat. 21 016. 1914. — Herstellung von Cellulosefettsäureestern mit mehr als 30% gebundener Fettsäure. Deutsche Gasglühlicht-A. G., Auergesellschaft, Berlin. Brit. Pat. 75. 1915.

¹⁶⁾ Verein für chemische Industrie in Mainz. D. R. P. 290 131; Angew. Chem. 29, II, 144 [1916].

¹⁷⁾ Schwalbe, Ber. 40, 1347, 4523 [1907]. Siehe auch Färber-Ztg. [Lehne] 24, 280 [1913].

Kunstseidefabrikation, eine stets gleiche Viscosität der Spinnlösungen und damit eine stets gleiche Fadenqualität zu erhalten, soll durch das dem Patent zugrunde liegende Verfahren angeblich zum großen Teile behoben werden. Es wird weiter hervorgehoben, daß durch die angegebene Vorbehandlung die trotz aller Sorgfalt nicht zu umgehende Ungleichmäßigkeit der natürlichen Ausgangsmaterialien ziemlich unschädlich gemacht wird, auch sollen mit relativ geringen Mengen von Chemikalien die erforderlichen Lösungen zu erzielen sein. An Stelle von Schwefelsäure werden auch andere beliebige Säuren, saure oder Säure abgebende Salze in Vorschlag gebracht.

Durch Kondensation von Cellulose mit Trioxymethylen in Gegenwart von Eisenchlorid oder einer organischen Säure mit oder ohne wasserentziehende Mittel wie Calciumchlorid, gebranntem Alaun usw. wird ein wasserfestes Produkt erhalten, welches bei der Hydrolyse Formaldehyd abspaltet¹⁸⁾.

Um Kunststroh zu mattieren, wird dasselbe nach dem Färben mit Seifenlösung unter Zusatz von Gerbstoffen behandelt. Zweckmäßig wird diese Behandlung vorgenommen, nachdem das Kunststroh bereits vor dem Färben eine Behandlung mit Türkischrotöl erfahren hat und dann getrocknet worden ist¹⁹⁾.

Einer Notiz über die Zugfestigkeit von Kunstseiden, welche zur Herstellung von Spitzen und Wirkwaren dienen sollen, seien folgende Angaben entnommen²⁰⁾. Trockene, feuchte und wieder getrocknete Kunstseiden wurden auf ihre Festigkeit in der Weise untersucht, daß je 6 Zoll Fäden aufgehängt wurden. Unten wurde ein Behälter mit Wasser befestigt, in den aus einer Bürette Wasser getropft wurde, bis der Faden riß. Chardonnetside von 120 Den. zeigte trocken die Festigkeit 42, feucht 0, wieder getrocknet 95. Glanzstoff von 130 Den. ergab die Zahlen 40, 33, 41. Viscoseseide von 120 Den. ergab die Zahlen 51, 50, 51, und Viscoseseide von 200 Den. die Zahlen 91, 86, 88²¹⁾. Als Reagens zur Unterscheidung der drei genannten Kunstseiden wird konzentrierte Schwefelsäure empfohlen, welche zuerst von Paul Maschner²²⁾ für diese Zwecke angewandt wurde und sich vortrefflich bewährt hat.

Baumwollgewebe mit Kunstseideeffekten färbt man meist mit substantiven Farbstoffen, da in der Regel keine besonderen Echtheitseigenschaften verlangt werden. Seltener werden für bessere Qualitäten basische oder Schwefelfarbstoffe genommen²³⁾. Unter den Kunstseiden hat sich für stückfarbige Artikel die Viscoseseide am besten bewährt. Sie ist bedeutend weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit und verliert bei den verschiedenen Operationen am wenigsten an Glanz und Elastizität. Am ungeeignetsten dürfte für diesen Zweck die Nitroside sein, sie wird jedoch viel als gefärbtes Effektgarn in der Buntweberei gebraucht.

Künstliches Leder erhält man unter Mitverwendung von Nitrocellulose auf folgende Weise²⁴⁾. Eine Mischung aus einem Teil Lumpenfasern und einem ungefähr gleichen Teile eines aus Ledermaterial und kurzem Fasermaterial hergestellten Gemenges wird mit einer Bindemittellösung durchtränkt und durchgeknetet, worauf man aus der erhaltenen teigartigen Masse Formlinge herstellt, die unter starkem Druck so lange gepreßt werden, bis die in ihnen enthaltene Feuchtigkeit beseitigt ist. Das zu der Mischung verwendete kurze Fasermaterial kann aus kurzen Haaren, Wolle oder pflanzlichen Fasern bestehen. Die Bindemittellösung besteht aus etwa 6 Teilen Nitrocellulose, etwa 3 Teilen Harz, ungefähr 3 Teilen nicht-trocknenden Öles und etwa 100 Teilen Alkohols. Daraus wird eine

¹⁸⁾ Verfahren zur Herstellung einer Celluloseverbindung. La soie artificielle. Franz. Pat. 477 655. Hingewiesen sei ferner auf folgende Verfahren: Verfahren zur Herstellung von Textilgebilden ähnlichen Produkten. Traugott Schmidt u. Co., Horn a. Bodensee, und Josef Foltzer, Metz. Schweiz. Pat. 70 719. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. P. Girard u. J. Sonnerg, Lyon. V. St. A. Pat. 1 164 084. Über Kunststrohhaar siehe G o t t h a r d H e r z o g, Kunststoffe 6, 235 [1916].

¹⁹⁾ Verfahren zum Mattieren von Kunststroh. Clara Mann, Barmen. Schweiz. Pat. 72 041.

²⁰⁾ S. J. Pentecost, J. Soc. Chem. Ind. 35, 586—587 1916.

²¹⁾ Die Unterschiede zwischen den Zahlen für trockene und feuchte Seiden sind auffallend gering bei Glanzstoff und Viscoseseiden, auffallend groß bei Chardonnetside.

²²⁾ Paul Maschner, gefallen auf dem Felde der Ehre 1914, Färber-Ztg. [Lehne] 21, 352—353 [1910].

²³⁾ Über das Färben von Baumwollgeweben mit Kunstseideeffekten, Monatschr. f. Text.-Ind. 31, 13—14 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 200 [1916].

²⁴⁾ Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. M. Brecht, Luzern. Schweiz. Pat. 71 810.

teigartige Masse geknetet. Je zäher das Leder sein soll, um so mehr Nitrocellulose verwendet man. Um das Kunstleder feuersicher zu machen, können Asbestfasern, Glimmermehl usw. zugesetzt werden. Das fertige Produkt kann nach Einweichen in heißem Wasser wie natürliches Leder verarbeitet werden.

Einen interesantesten Überblick über die Entwicklung der Düsen zum Spinnen von Kunstseide lieferte K. S ü v e r n²⁵⁾. Char-d o n n e t beschreibt die ersten Spinnndüsen als Capillaren, die aus Glasröhren gezogen und in Fassungen befestigt sind. Die Capillaren hatten einen Durchmesser von 0,8 mm. Die Düsen, welche anfangs nur für die Naßspinnerei Verwendung fanden, dienen in gleicher Weise auch für das Trockenspinnen²⁶⁾. Eine bessere Wirkung suchte man dadurch zu erreichen, daß man nicht eine, sondern mehrere Fadenaustrittsöffnungen anbrachte²⁷⁾. Um Preßmundstücke mit feinen gleichmäßigen Löchern herzustellen, wurden nach dem D. R. P. 96 060 von A. N o b e l s Platindrähte an der Stelle, wo man die Löcher wünschte, in gerader Linie und in der beabsichtigten Richtung eingeschmolzen und dann in Königswasser herausgelöst. Weitere Konstruktionen schlossen sich dem Drahtverfahren an, wobei man vielfach von dem Prinzip ausging, Kunstfäden zu erzeugen, die nicht rund, sondern kantig, gewellt oder mehr oder weniger bandförmig sein sollten. Es wurden keine runden, sondern entsprechend geformte Drähte kantiger oder gewellter Struktur verwendet. In verschiedener Weise wurde das System der Herstellung von Düsen mit mehreren Spinnöffnungen zur Ausführung gebracht.

Anders gestaltet sind die Systeme, bei welchen eine gelochte Platte aus Platin den Austritt der Spinnöffnungen in einzelnen zahlreichen Strahlen ermöglicht. Nach B o i s s o n²⁸⁾ ist die gelochte Platte durch eine Schraubklappe an der Zuführungsleitung für die Spinnlösung befestigt. Als Stoff für die Herstellung der Spinnscheibe werden gegen Reibung und die benutzten Chemikalien widerstandsfähige Stoffe, wie Glimmer, mit Iridium überzogenes Gold oder Ebonit, genannt. Auch hier sind naturgemäß manche Änderungen und Verbesserungen getroffen worden. Derjenige Teil der Spinndüse, in welchem die feinen Spinnöffnungen angebracht werden, muß verhältnismäßig dünn sein, damit die feinen Löcher gebohrt werden können, die übrigen Teile der Spinndüse müssen stark sein, um sie an den Zuführungsöffnungen befestigen zu können. Zu den Spinnndüsen, bei welchen die Spinnöffnungen in Platten aus widerstandsfähigem Stoff gebohrt werden, gehört auch die Düse, welche in der französischen Patentschrift 459 849 von J. L. L a r o c h e beschrieben ist. Die Löcher sind in Glas oder einen anderen widerstandsfähigen Stoff so gebohrt, daß die auf Fäden zu verarbeitende Masse zunächst verhältnismäßig weite Öffnungen durchfließt, deren Querschnitt dann abnimmt, und die schließlich regelmäßig zylindrisch sind. Da mit den bisher beschriebenen Düsen nur Fäden von derselben Dicke und bei Fadenbündeln stets solche derselben Fadenzahl herstellbar waren, schlug man vor, die Düsen so einzurichten, daß mit einer und derselben Düse Fäden von verschiedenem Querschnitt und von wechselnder Zahl der Einzelfäden erzeugt werden könnten. G. G u a d a g n i²⁹⁾ verwendete als Träger eine eiserne oder aus einem anderen geeigneten Stoff bestehende Scheibe, die mit der nötigen Anzahl von Löchern versehen wurde. Auf dieser Scheibe wurde Gummi aufvulkanisiert, und zwar in der Weise, daß an den Stellen, wo die Löcher der Scheibe sich befanden, der Gummibelag am oberen Teile trichterförmig gestaltet war. In diese Löcher werden nun die gläsernen Spinnröhren gesteckt, die nach oben gleichfalls trichterförmig erweitert sind. Die Scheibe mit den Röhren wird in eine Fassung eingesetzt, die auf die Zuführungsröhre für die Spinnflüssigkeit aufgeschraubt werden kann. Um die Zahl der mit der Düse zu erzeugenden Fäden herabzusetzen, werden statt der Röhren teilweise undurchbohrte Stücke eingesetzt. Um Fäden anderen Querschnitts hervorzubringen, müssen andere Röhren eingeführt werden. Düsen von veränderlichem Querschnitt wurden dadurch erhalten, daß eine Platte den Querschnitt der Durchlaßöffnungen der anderen zu regeln gestattet³⁰⁾.

²⁵⁾ Die Spinnndüsen zur Herstellung künstlicher Seide. Kunststoffe 6, 4—7, 19—20 [1916]. Siehe auch K. S ü v e r n, Fällbäder für die Herstellung von Viscoseseide. Kunststoffe 6, 156 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 420 [1916].

²⁶⁾ Angew. Chem. 11, 32—33 [1899].

²⁷⁾ Schweiz. Pat. 4449 und 34 741. Metz in Basel. Franz. Pat. 364 912.

²⁸⁾ Franz. Pat. 436 556 und Zusatz 15 925.

²⁹⁾ Brit. Pat. 30 306 [1910].

³⁰⁾ D. R. P. 216 391.

Eine andere Bauart wird nach dem Inhalt einer Patentschrift von Reents und Eilfeld³¹⁾ erreicht. Spinddüsen zur Herstellung zusammengesetzter Fäden, bei welchen ein Naturseidfadens zusammen mit einem Kunstseidfadens aus der Spinddüse austritt und dann mit mehreren Kunstseidfäden noch vereinigt wird, beschreibt B. Löwe³²⁾. Um Viscellin oder Baykogarn zu erzeugen, verfährt man nach der französischen Patentschrift 421 900 folgendermaßen. Der mit der dickflüssigen Celluloselösung zu überziehende Faden geht durch eine Düse, welcher durch einen seitlichen Ansatz die den Überzug liefernde Lösung zugeführt wird. Vor der Austrittsöffnung des Fadens ist eine Führung vorgesehen, die den Faden genau in der Mitte hält und jedes Abschaben des Überzuges verhindert. Die Düse der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.³³⁾ läuft in eine längere elastische oder federnde Spitze oder Röhre aus, deren Volumen etwa dem Durchmesser des Fadens entspricht, insbesondere auch etwas geringer sein kann. Durch ihre elastische Beschaffenheit gestatten solche Düsen ohne Schwierigkeit den Unebenheiten des Fadens, wie Knoten usw., den Durchgang. Gleichzeitig verursacht die Form der Düsenöffnung ein Festpressen der mit dem Faden in die enge Röhre hineingezogenen Flüssigkeit auf den Faden, was eine sehr gute Imprägnierung und gutes Egalisieren des Fadens bewerkstelligt³⁴⁾.

Die praktische Erfahrung lehrt, daß sich die mikroskopische Prüfung der verschiedenartigen Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie in mehr als einer Hinsicht als nützlich und notwendig erweist³⁵⁾. Im vorliegenden Falle beschäftigte sich Herzog mit der Untersuchung der Kunstbändchen aus Kunstseidemasse und ging dabei folgendermaßen vor. Bei der mikroskopischen Prüfung der Längsansicht wurde das Präparat in üblicher Weise in Wasser liegend betrachtet, doch ist es empfehlenswert, auch trockene Bändchenstücke unmittelbar unter dem Mikroskop im auffallenden Lichte zu untersuchen, da auf diesem Wege in der Regel eine gute Vorstellung über die Ursachen der Glanzwirkung des Bändchens bei verschiedenem Lichteinfall erhalten wird. Besonders wichtig ist die Prüfung von Querschnitten, da diese am raschesten über die Beschaffenheit der Bändchen Aufschluß geben. Namentlich ist das Querschnittsbild wichtig zur sicheren Feststellung etwa vorhandener Faltungen. Vor der Herstellung der Schnitte müssen die Bändchen in Paraffin eingeschlossen werden. Etwa 5—10 Schnitte werden auf einem trockenen Objektträger entsprechend verteilt und sodann ohne Zugabe einer Flüssigkeit mit einem Deckgläschen bedeckt und dieses wenig angedrückt. Infolge des Unterschiedes in der Durchsichtigkeit des Bändchens und der umgebenden Paraffinmasse gelingt es fast immer, die äußere Form des Bandes mit Sicherheit festzustellen. Die Untersuchung hat naturgemäß bei schwacher Vergrößerung zu erfolgen. Um bei starker Vergrößerung die Untersuchung fortzusetzen, ist das Paraffin zuvor mit Hilfe von Xylol zu entfernen, eventuell die Schnitte mit Paraffin anzufärben.

(Fortsetzung folgt.)

Über den Carbonsäuregehalt in deutschen Kokerei- und Gasanstaltsteeren.

Von FRANZ FISCHER und HEINRICH GRÖPPEL.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.)

(Eingeg. 25/1. 1917.)

1. Arbeitsweise.

Je 20 kg Teer bzw. Teergemisch wurden aus einer großen Eisenblase bis zu 230° abdestilliert. Die Destillate wurden folgendermaßen behandelt:

Das übergegangene Öl wurde unter Anwärmen (um das ausgedehnte Naphthalin in Lösung zu bringen) mit seinem gleichen Volumen 10%iger Natronlauge kräftig auf der Schüttelmaschine $\frac{1}{4}$ Stunde durchgeschüttelt. Nach Absitzen wurden die beiden Schichten (Phenolat- und Ölschicht) im Scheidetrichter voneinander getrennt und damit die Volumzunahme der Lauge und die Volumabnahme des Öles ermittelt.

³¹⁾ D. R. P. 221 572.

³²⁾ D. R. P. 252 059.

³³⁾ D. R. P. 227 238.

³⁴⁾ Siehe auch: Einrichtung zur Herstellung von Fäden aus Cellulosehydrat. Aug. Pellerin. Schweiz. Pat. 71 446.

³⁵⁾ A. Herzog, Zur Technik der mikroskopischen Prüfung von Kunstbändern: Kunststoffe 6, 103—105 [1916]; Angew. Chem. 29, II, 350 [1916].

Um sicher zu sein, daß alle Carbonsäure herausgezogen war, wurde noch einmal mit dem vierten Teil der zuerst angewandten Natronlauge in derselben Weise, wie oben erwähnt, durchgeschüttelt. Das Ergebnis findet sich in der Tabelle unter der Überschrift: „Zweite Natronlaugebehandlung“.

Sodann wurde die Phenolatlösung durch Auskochen von fremden, in ihr gelösten Bestandteilen befreit (Klardampfen). Zu diesem Zwecke füllte man sie in eine genügend große Destillierblase, schloß einen Kühler an und destillierte etwa den fünften Teil ab. Das Destillat war milchig trübe und roch nach Pyridin und Naphthalin. Nach dem Abkühlen wurden die klargedampften Carbolnatronlauge, um sie von etwaigen festen Bestandteilen zu befreien, durch ein angefeuchtetes Faltenfilter gegossen. Darauf wurden sie mit konzentrierter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion unter kräftigem Umschütteln versetzt. Nach einigem Stehen scheiden sich die Phenole als dunkelbraunes Öl ab, das im Scheidetrichter abgetrennt wurde. Die noch in der salzsauren Lösung gelösten Phenole wurden durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnen und mit den obigen vereinigt. Das Gesamtergebnis der Phenole ist in der Tabelle unter der Bezeichnung „Rohphenole“ angegeben.

Zur Ermittlung des Carbonsäuregehaltes wurden die Phenole aus einer kleinen Raschigschen Kolonne destilliert. Das bis 180° Übergehende wurde für sich als Vorlauf, das von 180—191° Übergehende als Phenolgemisch aufgefangen. Das aus dem wäßrigen Vorlauf sich absetzende flüssige Phenolgemisch wurde mit den Phenolen vereinigt, die zwischen 180 und 190° übergangen. Die Bestimmung der Carbonsäure in diesem Phenolgemisch geschah nun in folgendem durch Ermittlung des Erstarrungspunktes desselben und zwar an Hand einer von Dr. Raschig in Ludwigshafen zur Verfügung gestellten Tabelle, deren Richtigkeit zunächst nachgeprüft wurde.

2. Kontrolle der Erstarrungsbestimmung nach Raschig.

Herr Dr. Raschig, Ludwigshafen, bestimmt den Carbonsäuregehalt eines Phenol-Kresolgemisches nach einer von ihm ausgearbeiteten Tabelle, die wir hier folgen lassen:

Erstarrungspunkt	Phenolgehalt	Erstarrungspunkt	Phenolgehalt	Erstarrungspunkt	Phenolgehalt
9,5	47,3	21	66,8	32,5	86,4
10	48,1	21,5	67,7	33	87,2
10,5	49	22	68,5	33,5	88,1
11	49,8	22,5	69,4	34	88,9
11,5	50,7	23	70,2	34,5	89,8
12	51,5	23,5	71,1	35	90,6
12,5	52,4	24	71,9	35,5	91,4
13	53,2	24,5	72,8	36	92,3
13,5	54,1	25	73,6	36,5	93,2
14	54,9	25,5	74,5	37	94
14,5	55,8	26	75,3	37,5	94,9
15	56,6	26,5	76,2	38	95,7
15,5	57,5	27	77	38,5	96,6
16	58,3	27,5	77,9	39	97,4
16,5	59,2	28	78,7	39,5	98,3
17	60	28,5	79,6	40	99,1
17,5	60,9	29	80,4	40,5	100
18	61,7	29,5	81,3		
18,5	62,6	30	82,1		
19	63,4	30,5	83		
19,5	64,3	31	83,8		
20	65,1	31,5	84,7		
20,5	66	32	85,5		

Nach Übereinkunft mit den Herren Dr. Spilker, Dr. Weissgerber, Dr. Raschig wurde die Kontrolle der Tabelle in der Weise vorgenommen, daß ein Gemisch von synthetischem p-m-o-Kresol im Verhältnis seines Vorkommens im Teer mit wechselnden Mengen synthetischer Carbonsäure versetzt und der Erstarrungspunkt bestimmt wurde. Die Präparate stammten von der Firma E. de Haën, Seelze bei Hannover.

Das Kresolgemisch bestand aus 25 g o-Kresol, 12,5 g m-Kresol und 12,5 g p-Kresol.

1. Versuch.

5 g Kresolgemisch wurden mit 5 g Phenol versetzt. Der Erstarrungspunkt dieses Gemisches lag bei 8,5°. Nach der Tabelle entspricht das einem Phenolgehalt von 45,6%, wenn man die Tabelle in der Weise verlängert, daß 1° 1,7% Carbonsäure entspricht. In Wirklichkeit waren aber 50% Carbonsäure enthalten. In der An-