

# Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 141—144

Aufsatzteil

23. Juli 1918

## Die Fadenbildung beim Spinnen der Kunstseide.

Von H. Ost.

(Hierzu eine Kunstbeilage mit Fig. 1 und Figg. 4—16.)

(Eingeg. 30./5. 1918.)

Die künstlichen Seidenfäden werden in der Weise hergestellt, daß man sirupdicke zähe Lösungen eines Celluloseabkömmlings aus capillaren Öffnungen in Fällbäder eintreten läßt, worin sie erstarren. Sie stehen dabei unter der Wirkung zweier Kräfte, einer Druck- und einer Zugkraft. Der Druck, welcher die Lösung auspreßt, ist je nach ihrer Zähflüssigkeit sehr verschieden; der Zug, von einer umlaufenden Walze ausgeübt, pflegt zwischen 30 bis 60 m in einer Minute zu liegen. Diese Abzugsgeschwindigkeit bestimmt die Fadenslänge für die Arbeitsstunde, also die Nutzleistung des Spinnapparates. Bei dem raschen Durchziehen von z. B. 1 m/sek durch eine nur 2 bis 3 cm hohe Schicht der Fällflüssigkeit (oder durch die Luft) muß der Faden so weit erstarren, daß sofort 15 bis 25 Einzelfäden zu einem zusammengesetzten Faden vereinigt und auf die ziehende Walze aufgewickelt werden können, ohne zusammenzukleben.

Kupferseide und Viscoseseide spinnt man aus Lösungen mit 6 bis 8% Cellulosegehalt von mäßiger Viscosität, bei welchen Drucke von  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  at genügen, so daß die Capillaren mit Gummischläuchen an das Zuleitungsrohr angeschlossen sind. Für die Kupferlösung verwendet man einzelne Glascapillaren von 0,20 bis 0,16 mm lichter Weite und 1 bis 4 mm Capillarenlänge, nimmt die im Fällbade erstarrten Einzelfäden von 15 bis 25 Capillaren auf einer Führungsgabel zusammen und wickelt den zusammengesetzten Faden kreuzweis auf die ziehende Glaswalze. Die Viscose ist bei gleichem Cellulosegehalt dünnflüssiger als die Kupferlösung, aber ebenso „fadenziehend“, sie wird mit demselben Druck von  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  at aus brauseartigen Platinspiunköpfen mit je 15—25 Löchern von nur 0,10 mm Öffnung versponnen, so daß jede Brause einen zusammengesetzten Faden von 15 bis 25 Einzelfäden liefert, die schon im Fällbade oder unmittelbar darüber zusammenlaufen und dann über Führungsgabel zur ziehenden Walze gelangen. Wesentlich anders spinnt man Kollodiumseide, soweit sie überhaupt noch hergestellt wird. Man spinnt stets „trocken“, d. h. läßt die Kollodiumlösung nicht in einer Flüssigkeit, sondern in der Luft erstarren, und damit dies genügend rasch erfolgt,

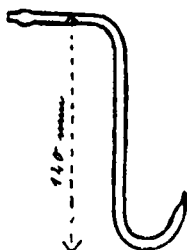


Fig. 2.

muß das Kollodium eine dicke Paste von 20 bis 25% Gehalt bilden, und müssen die Capillaren, in der Regel Glascapillaren, nicht über 0,1 mm Öffnung haben. Dazu braucht man aber Drucke von 30 bis 40 at, welche den Spinnapparat komplizieren und die Arbeit verteuern, zumal auch das Filtrieren der Paste durch Baumwollfilter diese hohen Drucke erfordert.

In Fig. 1 ist ein kleiner Apparat abgebildet, den ich in der Vorlesung zum Spinnen von Kupfer- und Viscoseseide benutzte. Auf einem kräftigen Holzgestell ist eine Glaswalze von 18 cm Länge und 21 cm Umfang angebracht, welche durch einen Elektromotor um ihre Längsachse drehbar ist; mittels zweier Stufenscheiben auf Walze und Elektromotor läßt sich die Umdrehungszeit so verändern, daß in einer Minute ein Faden von 3 bis 25 m Länge abgezogen und aufgewickelt werden kann. Die Spinnlösung befindet sich in einer 3 bis 5 m hoch verstellbar aufgehängten Glasflasche und fließt von da durch einen dickwandigen Gummischlauch (auf dem Bilde links) in ein wagerechtes Glasrohr mit 5 rechtwinklig angeschmolzenen Stutzen und weiter in 5 Glascapillaren von der üblichen Form der Fig. 2, die mit Schlauchstückchen und Quetschhähnen an die Stutzen angeschlossen sind. Man wählt Capillaren von 0,2 bis 0,3 mm Öffnung; die weiteren spinnen etwas dick, aber in der Vorlesung sicherer als engere. Zunächst läßt man die Spinnlösung aus den Capillaren an der Luft austreten, hängt diese dann ins Fällbad ein, holt die Fäden mit einer Pinzette aus der Flüssigkeit und legt sie über die an einem Holzgestell steckenden gläsernen Führungsgabeln

und von da auf die umlaufende Walze. Je nach der Viscosität der Spinnflüssigkeit müssen Druckhöhe der Vorratsflasche und die Zuggeschwindigkeit der Walze eingestellt werden. Auf der Figur sind die fünf feinen Fäden eben noch zu erkennen.

Die Herstellung einer guten Kupferammoniak-Celluloselösung von stets gleicher Viscosität ist schwierig und durch zahlreiche Patente geschützt oder geschützt gewesen. Eine fertige Lösung von Kupferoxydammoniak mit der Verbindung  $\text{Cu}(\text{NH}_3 \cdot \text{OH})_2$ , welche, bei 0° hergestellt, 4 bis 5% Cu, bei 15° nur 2 bis 3% Cu enthält, löst von gewöhnlicher Baumwolle nur 2 bis 3% leicht auf, bedeutend mehr von stark gebleichter und mit Natronlauge vorbehandelter Baumwolle. Viel reichlicher aber wird Baumwolle gelöst, wenn sie mit Kupfersulfat und Natronlauge oder mit Kupferhydroxyd oder basischem Kupfersalz und starkem Ammoniak gleichzeitig verrührt wird, wie es in manchen Fabriken geschieht. Die Elberfelder Glanzstofffabriken, welche die Kupferseide geschaffen haben und heute in dieser und in Viscoseseide den deutschen Markt beherrschen, stellen aus wässrigem Ammoniak und metallischem Kupfer durch Blasen mit Luft bei niedriger Temperatur zunächst die Kupferoxydammoniaklösung her und tragen in diese vorbehandelte Baumwolle ein; ihre Spinnlösung enthält 7 bis 8% Cellulose,  $2\frac{1}{2}$  bis 3% Cu und nur 7 bis 8%  $\text{NH}_3$ , dazu Rohrzucker und andere Zusätze; bei aufmerksamer Arbeit besitzt sie den stets gleichen gewünschten Viscositätsgrad. Schließlich filtriert man sie mehrere Male durch feinstes Stahldrahtgewebe, entlufte und führt sie dem Vorratskessel für die Spinnapparate zu<sup>1)</sup>.

Zur Bestimmung der Viscosität bedienen sich die Fabriken des in Fig. 3 abgebildeten Glasrohres, welches zwischen zwei Marken 150 cm faßt; die Ablaufzeit dieser 150 cm aus einer 5 mm weiten kurzen Öffnung in Minuten ist das Maß der Viscosität, sie liegt zwischen 5 bis 6 Minuten. Außerdem ergibt sich die „Spinnfähigkeit“ aus der Länge des ausfließenden Fadens bis zu seiner Auflösung in Tropfen, die etwa 2 m beträgt.

Für Vorlesungszwecke arbeite ich nach folgender Vorschrift: 50 g Baumwolle werden in einer 1 l-Stöpselflasche mit 50 g basischem Kupfersulfat, 20 g Rohrzucker und 750 cm 15% igem Ammoniak bei Zimmertemperatur mehrere Tage gut durchgeschüttelt, bis die Baumwolle gelöst ist, und die Lösung nach dem Absitzen klar abgesehen. Diese Lösung enthält erheblich mehr Ammoniak als diejenigen der Fabriken, ist etwas dünnflüssiger, aber für die Vorlesung gut und noch nach monatelangem Aufbewahren brauchbar. Das basische Kupfersulfat wird aus einer verdünnten heißen Kupfervitriollösung mit so viel Ammoniak gefällt, daß die Mutterlauge farblos ist, filtriert und ausgewaschen, was leicht vonstatten geht. Das lufttrockene Salz ist von etwas wechselnder Zusammensetzung, um die Formel  $7\text{CuO}, 2\text{SO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  schwankend.

Eine gute Viscose für die Vorlesung erhält man wie folgt. 50 g Baumwolle werden mit 18% iger Natronlauge durchtränkt, nach einigen Stunden in einer Porzellanpresse auf 200 g Gewicht abgepreßt, aufgezupft und zum Aufschließen 2 bis 3 Tage in einer Stöpselflasche hingestellt; dann mit 30 g Schwefelkohlenstoff übergossen und nach 15 Stunden, ehe die gelbe Masse verschleimt ist, mit 27 g Ätznatron in 120 g Wasser in kleinen Anteilen verrührt; schließlich mit Wasser auf 750 cm aufgefüllt und durch Baumwollfilter abgesaugt, was viel Zeit erfordert. Die Lösung ist bei Zimmertemperatur nach 1 bis 2 Tagen, im Eisschrank nach 3 bis 5 Tagen spinnreif. Mehr als bei der Kupferlösung ist bei der Viscose die richtige „Reife“ wichtig; die frische Viscose enthält das normale Xanthogenat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{OCS}_2\text{Na}$  (oder dessen Natriumalkoholat), welches beim Stehen unter Abspal-

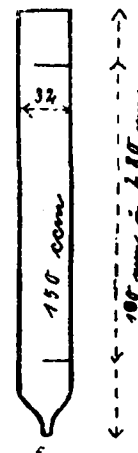


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Becker, Die Kunstseide, 1912, S. 195—245. — Die Kunststoffe 1, 301 [1911]. — Ost, Chemische Technologie, 9. Aufl. 1918, S. 521.



tung von  $\text{OCS}_2\text{Na}$ -Gruppen in basischere Ester, z. B.  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{19}$   $\text{OCS}_2\text{Na}$  übergeht, unter Erhöhung der Viscosität und Fällbarkeit durch Salze und schwache Säuren. Schließlich gesteht sie, in der Wärme rasch, zu einer Gallerte von Cellulosehydrat; durch Zusatz von Natronlauge wird sie haltbarer<sup>2)</sup>.

Als Fällflüssigkeit für Kupferseide diente früher 30 bis 60% ige warme Schwefelsäure, seit einem Jahrzehnt aber überall 30% ige warme Natronlauge mit allerlei Zusätzen, wie Zucker u. a. Der durch Natronlauge zunächst als Kupfernatroncellulose gefällte blaue Faden wird auf der Glaswalze durch Berieseln mit verdünnter Schwefelsäure kupfer- und natronfrei und mit Wasser säurefrei gewaschen. Das Natronbad gibt der Kupferseide höheren Glanz und namentlich größere Festigkeit und Dehnbarkeit als das Schwefelsäurebad. — Aus der Viscose fällt Schwefelsäure sofort Cellulosehydrat, doch wird der Faden durch mitgefällten Schwefel und Schwefelwasserstoffbläschen leicht trüb, gelb und wertlos; das früher vielbenutzte Chlorammoniumbad koagulierte zunächst einen klaren, anfangs weichen Faden von Xanthogenat, der aber nach dem Verlassen des Bades sich durch Hitze und mit Säure rasch in den festen Cellulosefaden, ohne Änderung des Gefüges umsetzt. Die meisten Fabriken scheinen heute mit Bädern von freier Schwefelsäure und Natriumsulfat nach Müller oder mit Natriumbisulfat zu arbeiten<sup>3)</sup>.

Kupferseide. Im folgenden wird nur das Spinnen der Kupferseide besprochen werden, welches Vf. vor einigen Jahren in Groß- und Kleinbetrieben kennen gelernt und untersucht hat. Die Aufgabe, feine Fäden zu spinnen, ist durch enge Capillaren allein nicht zu lösen; man kann zwar Öffnungen von 0,08 mm und weniger in Platin, selbst in Glas herstellen, aber praktisch nicht verwenden, weil sie sich zu leicht verstopfen, auch hohe Drucke erfordern. Kupferseide wird in der Regel aus 0,20 mm-, selten aus 0,18 bis 0,16 mm-Capillaren gesponnen, bei 2,5 bis 4 mm, selten 1,5 bis 1,0 mm Länge; die Literatur sagt über die Capillarenlänge nichts aus, die wie die Weite von großem Einfluß auf die Technik des Spinnens ist, weil mit der Länge der Reibungswiderstand der durchströmenden Flüssigkeit stark wächst, und der Zug vermindert werden muß. Aus den 0,20 mm-Capillaren lassen sich leicht und sicher Fäden ziehen, welche naß 0,10 mm und nach dem Trocknen nur 0,03 mm Durchmesser besitzen. Sucht man durch stärkeres Ziehen noch größere

Feinheit zu erzielen, so reißt der Faden. Sehr starker Zug erfordert gleichzeitig Erhöhung des Druckes und kürzere und weitere Capillaren, so daß der Verfeinerung bestimmte Grenzen gezogen sind. Im Interesse der Einfachheit der Apparate spinnt man gewöhnlich mit 1,5 bis 2,5 at Überdruck und 40 bis 50 m Abzugsgeschwindigkeit. Bei allen Kunstseiden schwankt der Durchmesser im trockenen Zustande zwischen 0,020 und 0,040 mm und beträgt im Mittel 0,030 mm oder 30  $\mu$ ; die Fäden sind also soviel größer als die der Naturseide mit 8 bis 20, im Mittel 15  $\mu$ . Es ist bisher nicht gelungen, nach dem üblichen „Capillarverfahren“ die Feinheit der Naturseide zu erreichen, doch ist das kein erheblicher Mangel und steht der vielseitigen Verwendung der Kunstseiden nicht im Wege; viel wichtiger wäre größere Festigkeit, namentlich in nassem Zustande, die leider noch viel zu wünschen übrig läßt.

Es ist aber doch gelungen, nicht durch Capillarspinnen, sondern durch das „Streckspinnen“ nach Thiele - B e m b e r g die Feinheit der Naturseide zu erreichen und zu überholen. Die Firma Bemberg in Barmen läßt die Kupferammoniakcelluloselösung aus Spinnbrausen mit vielen, 0,8 mm weiten Öffnungen in eine ganz langsam koagulierende Fällflüssigkeit, z. B. 2% ige Natronlauge, von oben einfließen, so daß die in einer 500 mm hohen Flüssigkeitsschicht herabsinkenden Fäden zunächst noch bildsam bleiben und sich allmählich verjüngen, und nimmt sie schließlich nach dem Erstarren mit einer nur schwach ziehenden Walze ab. Diese Bembergseide mit 15 bis 10  $\mu$  Fadendurchmesser, ist inzwischen verbessert worden, und mit Viscose wird in jüngster Zeit auch nach dem Capillarverfahren eine ebenso feine schöne und sehr dehnbare Viscoseseide gesponnen. Andererseits spinnt man nach dem Capillarverfahren aus der Kupferlösung das grobe, sehr begehrte, künstliche „Robhaar“ aus 0,5 mm-Capillaren, mit Hilfe der rasch koagulierenden 30% igen Natronlauge als Fällflüssigkeit.

Nach dem Spinnen werden die parallel liegenden Einzelfäden des zusammengesetzten Fadens durch Umspulen auf eine andere, um den Winkel von 90° kreisende Spule verdreht, „gezwirnt“, und schließlich zu Strähnen von 500 m Länge abgehaspelt. Gewöhnlich besteht der Kunstseidefaden des Capillarverfahrens aus 15 bis 20 Einzelfäden, derjenige der Naturseide bei halbem Durchmesser aus der vierfachen Anzahl für gleiche Gewichte. Maßgebend für den Handel ist das Gewicht des zusammengesetzten Fadens von 10 000 m (früher 9000 m) Länge in deniers (ds), welches durch „Titrieren“ der Strähne auf selbsttätig sortierenden Wagen ermittelt wird. Ein Kunst- oder Naturseidefaden von 10 000 m Länge und 100 g Gewicht hat den

<sup>2)</sup> Becker, Die Kunstseide 1912, S. 245—273. — Ost, Westhoff und Gessner, Zellstoffviscose und Stärkeviscose, Liebigs Ann. 382, 340 [1911].

<sup>3)</sup> Becker, Die Kunstseide 1912, S. 47.

#### Spinnen in Natronlauge.

Nr.	Fällbad, Zusammensetzung in 100 ccm	Grade C.	Capillare	Druck mm Hg	Zug m/Min.	Zusammengesetzter Faden				Einzelfaden		
						Titer ds	Fadenzahl	Festigkeit für 100 ds	Dehnbarkeit in %	Titer ds	Dicke (trocken)	Bemerkung
1	33 g NaOH } + 8 g Zucker }	50 °	{ 0,20 mm weit 3,5 mm lang }	1450 mm	6 m	596	16	65 g	11,0	37,0	67 $\mu$	viel zu dick
2	desgl.	51 °	desgl.	1500 „	30 „	180	15	76 „	10,7	12,0	33 „	gut
3	desgl.	48 °	desgl.	1500 „	45 „	120	14	84 „	11,8	8,6	31 „	gut
4	desgl.	48 °	desgl.	1500 „	50 „	80	11	89 „	13,1	7,3	34 „	reißt öfter

#### Spinnen in Schwefelsäure.

5	50 g $\text{H}_2\text{SO}_4$	19 °	{ 0,20 mm weit 3,5 mm lang }	1500 mm	5 m	700	16	53 g	10,0	44,0	56 $\mu$	viel zu dick
6	desgl.	19 °	desgl.	600 „	5 „	240	16	67 „	9,0	15,0	36 „	zu dick
7	desgl.	19 °	desgl.	600 „	56 „	164	15	73 „	6,3	11,0	31 „	gut
8	32 g $\text{H}_2\text{SO}_4$	21 °	{ 0,20 mm weit 1,5 mm lang }	600 „	6 „	340	15	81 „	9,9	23,0	41 „	zu dick
9	desgl.	21 °	desgl.	650 „	40 „	120	12	74 „	8,3	10,0	31 „	gut
10	desgl.	21 °	desgl.	1550 „	50 „	150	15	128 „	10,9	11,0	39 „	—
11	desgl.	30 °	{ 0,18 mm weit 1 mm lang }	1500 „	30 „	450	14	58 „	7,0	32,0	54 „	zu dick
12	desgl.	30 °	desgl.	1500 „	62 „	205	9	73 „	7,3	23,0	39 „	—
13	desgl.	47 °	{ 0,20 mm weit 1 mm lang }	1400 „	85 „	102	14	90 „	6,9	7,3	27 „	gut
14	desgl.	30 °	{ 0,16 mm weit 1 mm lang }	1450 „	31 „	97	14	88 „	7,1	7,0	24 „	gut

Titer 100 deniers; die üblichen Handelsseiden haben Titer von 100 bis 300 ds. Ein einzelner Kunstseidefaden von 0,03 mm Durchmesser und 10 000 m Länge hat 7,07 ccm Inhalt und wiegt bei 1,5 spez. Gew. 10,1 g; für 200 ds sind demnach 20 solcher Einzelfäden erforderlich. Nach diesen Anforderungen des Handels werden Feinheit des Einzelfadens und Fadenzahl des zusammengesetzten bemessen. Ein Einzelfaden ließ sich nach dem Capillarverfahren bis 7 ds als kleinstem Titer herstellen, während Naturseide von 15  $\mu$  Durchmesser den Titer von nur 2,5 ds besitzt, denn  $15^2 \mu : 30^2 \mu = 2,5 : 10,1$ .

Man prüft die Seide auf Zugfestigkeit und Dehnbarkeit mit einem „Festigkeitsprüfer“, in welchem der Faden von bestimmter Länge senkrecht eingespannt und durch Gewichte gezogen wird, bis er reißt. Gewichte und Dehnung werden gleichzeitig angegeben und jene auf 100 ds umgerechnet, diese in Prozenten der Länge angegeben.

Über die Streckfähigkeit des Kupfercellulosefadens, die Verjüngung des die Capillare füllenden Flüssigkeitszylinders beim Spinnen, wurde in einer Fabrik eine Reihe von Versuchen angestellt, mit verschiedenen Capillaren, Druck- und Zugkräften, um die Grenze der erreichbaren Fadenfeinheit zu ermitteln. Die angewandte Kupferlösung enthielt in 100 g 6,7 g Cellulose, 2,88 g Kupfer und 6,87 g  $\text{NH}_3$ , das spez. Gewicht betrug 1,056, die Viscosität 6,1 und die Spinnfähigkeit 2 m. Als Fällbäder dienten a) warme Natronlauge mit 33 g NaOH und 8 g Rohrzucker in 100 ccm; b) Schwefelsäure mit 50 und mit 32 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 100 ccm. Druck und Zug konnten in weiten Grenzen verändert werden. Bei jedem Versuch wurden einige hundert Meter Kupferseide in Strähnen gesponnen, nach den Vorschriften der Fabrik fertig gemacht und trocken auf Titer, Fadenzahl, Festigkeit, Dehnbarkeit und mikroskopisch auf Fadendicke untersucht. Als Maß der Fadendicke ist die unmittelbare Messung schlecht zu verwerten, weil die Messung unsicher ist, und weil die Fadenform von der zylindrischen häufig stark abweicht; vielmehr gilt als zuverlässiges Maß der Titer, d. h. das Gewicht des Einzelfadens von 10 000 m Länge. Die nebenstehende Tabelle enthält die Einzelheiten dieser Versuche und ihre Ergebnisse.

Beim Spinnen in Natronlauge wurden mit gleichen Capillaren und gleichem Druck durch die von 6 bis 50 m/min steigenden Zugkräfte die Titer von 37 bis 7,3 ds herab erzielt (Vers. 1 bis 4); beim Spinnen in Schwefelsäure die Titer 44 bis 7,0 ds (Vers. 5 bis 13). Aus allen angewandten Capillaren, auch aus engen, lassen sich grobe Fäden ziehen (Vers. 1, 5, 10, 8); ebenso aus weiten feine Fäden (Vers. 3, 4, 7, 9); kurze Capillaren erfordern wesentlich stärkeren Zug für gleichen Titer als lange (Vers. 12, 13); und tadellose Fäden sind auch zu erzielen, wenn der normale Druck von 1500 mm auf 600 mm Quecksilbersäule herabgesetzt wird. Die dicksten Fäden der Tabelle, Vers. 5 und 1, welche mit der geringsten Zugkraft hergestellt waren und mikroskopisch die Durchmesser von 56 und 67  $\mu$  anzeigten, mögen naß den dreifachen Durchmesser, also nahezu den der Capillaren von 0,20 mm gehabt haben. Sie können ohne zu großen Fehler als nicht oder nur wenig gestreckt gelten und als Einheiten des Vergleichs gesetzt werden. Es ergeben sich dann folgende Streckungen:

Nr.	in Natronlauge		Nr.	in Schwefelsäure	
	Titer	Streckung		Titer	Streckung
1	37,0 ds	1,0	5	44,0 ds	1,0
2	12,0 „	3,1	11	32,0 „	1,4
3	8,6 „	4,3	12	23,0 „	1,9
4	7,3 „	5,1	7	11,0 „	4,0
			14	7,0 „	6,3

Geht man von dem nicht zuverlässig zu ermittelnden Durchmesser der trockenen Fäden aus, so sind deren Quadrate als Maße der Streckung zu setzen:

Nr.	(Durchm.) <sup>2</sup>	Streckung	Nr.	(Durchm.) <sup>2</sup>	Streckung
1	(67 $\mu$ ) <sup>2</sup>	1,0	5	(56 $\mu$ ) <sup>2</sup>	1,0
2	(33 $\mu$ ) <sup>2</sup>	4,1	11	(54 $\mu$ ) <sup>2</sup>	1,1
3	(31 $\mu$ ) <sup>2</sup>	4,7	12	(39 $\mu$ ) <sup>2</sup>	2,1
4	(34 $\mu$ ) <sup>2</sup>	3,9	7	(31 $\mu$ ) <sup>2</sup>	3,3
			14	(24 $\mu$ ) <sup>2</sup>	5,4

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß der Flüssigkeitszylinder der spinnenden Kupfercelluloselösung aus den verschiedenen Capillaren durch starke Zugkräfte auf wenigstens die fünf- bis sechsfache Länge ausgezogen, gestreckt werden konnte, ohne daß die

Fäden rissen, im Großbetrieb der Praxis, sowohl in Natronlauge- als in Schwefelsäurefällbädern. Aber eine Streckung bis zur Feinheit der Naturseide war auf diese Weise nicht möglich.

Wo erfolgt das Strecken? Nach Theorien von Char-donnet und Witt soll der aus den Capillaren austretende Flüssigkeitszylinder im Fällbade auf seiner Oberfläche eine feste Haut bilden, während das Innere zunächst flüssig bleibe; ziehe man das Gebilde, welches an der Capillare mehr oder weniger festgehalten werde, so dehne sich die Haut und zerreiße in Ringe, zwischen denen neue Flüssigkeit an die Oberfläche komme und sich dann ebenfalls mit fester Haut bedecke usf., bis völliges Erstarren dem weiteren Strecken ein Ziel setze. Becker<sup>4)</sup> wendet dagegen mit Recht ein, daß ein Faden beim Ziehen in seinen am wenigsten festen Teilen, also da, wo er flüssig aus der Capillare tritt, zuerst nachgeben müsse; zuerst werde Streckung, dann Koagulieren eintreten. Auch würde der wiederholte Zerfall der Oberfläche in Ringe den Faden trüb und unansehnlich machen. Da beim Streck-spinnen nach Thiele-Bernberg in ein langsam wirkendes Fällbad ein beträchtliches Strecken im Fällbade stattfindet, so schien es a priori möglich, auch beim Capillarspinnen eine merkliche Verjüngung des Fadens im Bade zu erreichen. Wenn auch hier die Fällbäder sehr schnell koagulieren und koagulieren müssen, so könnte das völlige Erstarren sehr wohl kein plötzliches, sondern innerhalb der durchgezogenen Flüssigkeitsschicht von 2 bis 3 mm ein allmähliches sein, zumal bei 0,20 mm weiten Capillaren mit dem großen Durchmesser der spinnenden Fäden. Eine einwandfreie Antwort auf diese viel erörterte Frage ist bisher nicht gefunden, sie läßt sich aber durch Projektion des spinnenden Fadens geben, wie im folgenden gezeigt wird.

In einer größeren Fabrik und mit deren Hilfsmitteln wurde eine schmale Glaswanne aus Spiegelglasscheiben aufgestellt, mit den üblichen Fällflüssigkeiten beschickt und eine normale Kupferammoniakcelluloselösung durch Glascapillaren hindurchgesponnen; der Druck wurde auf etwa 1000 mm Quecksilber festgehalten, der Zug einer umlaufenden Glaswalze von 0 bis 88 m/min verändert. Hinter dieser Spinnvorrichtung stand der Projektionsapparat und warf in dem verdunkelten Raum das Bild des spinnenden Fadens auf eine 6 m entfernte weiße Wand in etwa 40facher Vergrößerung von genügender Schärfe, den senkrecht aufsteigenden Faden nach abwärts gerichtet. Die Projektionsbilder wurden auf einem an die Wand gelegten Papierblatt nachgezeichnet, und die Fäden, welche infolge der Beugung der Lichtstrahlen etwas zu dick erschienen, aber zum Durchmesser der Capillaren in richtigem Verhältnis standen, mit einem Mikrometer nachgemessen. Auch Photographien wurden durch einen Berufsphotographen abgenommen, sie gaben die Fadendicken, vom Austritt aus den Capillaren an, gut wieder, nicht aber die Vorgänge im Innern der Capillaren. Die an Ort und Stelle auf der Wand angefertigten Zeichnungen sind in den Figuren 4 bis 13 verkleinert möglichst genau wiedergegeben; ebenso drei Photogramme in den Fig. 14 bis 16, diese im Maßstabe von etwa 5 : 1 der natürlichen Größe. Die Versuchsbedingungen, Druck, Zug, Weite und Länge der Capillaren und die Dicke der Fäden, sind bei den einzelnen Figuren angegeben. Aus allen Bildern ist klar ersichtlich, daß die Fäden schon an der Mündung der Capillaren ihren endgültigen Durchmesser besitzen und im Innern der Capillaren interessante Verjüngungen erleiden.

A. Spinnen in Natronlauge, 33 g NaOH und 8 g Rohrzucker in 100 ccm. Der Faden besteht aus blauer, stark gequollener Kupferammoniakcellulose. — Fig. 4 und 14. Bei dem schwachen Zuge von 6,5 m/min, der in der Praxis nicht vorkommt, hat der Faden etwa den gleichen Durchmesser wie die 0,20 mm-Capillare und bleibt im Fällbade unverändert. — Fig. 5 und 15. Bei einer üblichen Zugkraft von 44 m/min geht der Fadendurchmesser auf die Hälfte zusammen, bei derselben Capillare von 0,20 mm Weite und 3,5 mm Länge, und man sieht auf Fig. 5 deutlich, auf dem Photogramm Fig. 15 weniger gut, wie die Verjüngung bereits im unteren Ende der Capillare eintritt, so daß dieses von der blauen Flüssigkeit nicht mehr ganz gefüllt ist; dafür tritt Fällflüssigkeit ein und verfestigt den Faden schon innerhalb der Capillare so weit, daß er an deren Mündung seinen endgültigen Querschnitt erreicht hat. — Fig. 6 und 16. Ist die Capillare länger, 6,5 mm bei 0,20 mm Weite, so muß bei gleichem Druck die Abzugsgeschwindigkeit auf 34 m/min ermäßigt werden, damit der Faden nicht reißt. Die Verjüngung des flüssigen Fadens beginnt weiter rückwärts und ist an der Mündung mit etwa 0,12 mm Durchmesser ebenfalls beendet. — Fig. 7. Wählt

<sup>4)</sup> Becker, Die Kunstseide 1912, S. 20.

man umgekehrt eine kürzere, nur 1,5 mm lange Capillare, bei gleicher Weite von 0,20 mm, so kann der Zug auf 80 m/min gesteigert werden; die Spinnlösung füllt die Capillare bis zur Mündung vollständig aus, weil sie infolge geringerer Reibung genügend rasch nachströmen kann. Aber trotzdem ist der Faden schon unmittelbar vor der Mündung erstarrt und hat hier seine endgültige Verjüngung auf 0,09 mm erreicht. — Fig. 8. Wieder etwas anders wird das Bild bei einer noch kürzeren (1,0 mm) und sehr engen (0,16 mm) Capillare; sie gestattet einen Abzug von 85 m/min, selbst von 100 m/min; die Verjüngung tritt noch in der Capillare ein und ist an der Mündung mit 0,10 mm beendet. — Fig. 9. Wenn der Faden reißt, also bei 0 Zugkraft, so schwillt er, in der Fällflüssigkeit sich spiralig windend, auf mehr als den doppelten Durchmesser der Capillare an.

B. Spinnen in Schwefelsäure, 30 und 65 g  $H_2SO_4$  in 100 ccm; es wird ein farbloser, stark gequollener, durchscheinender Faden von Cellulosehydrat gefällt. — Fig. 10 und 11. Schwefelsäure von 30 g in 100 ccm und 65 g in 100 ccm fallen aus denselben Capillaren unter denselben Erscheinungen wie Natronlauge, bei 74 m/min Zug. Ebenso entspricht das Bild Fig. 12 mit dem schwachen Zuge von 9 m/min dem der Fig. 4; der die Capillare verlassende Faden ist infolge starker Quellung ein wenig stärker als der Capillarendurchmesser. Auffallend ist das Bild der Fig. 13. Bei der sehr großen Zugkraft von 88 m/min und der sehr kurzen 1 mm-Capillare beginnt die Verjüngung bereits im weiten Rohrteile, die rasch abgezogene Spinnlösung füllt die 0,20 mm weite Capillare — im Gegensatz zu der ebenso kurzen, aber nur 0,16 mm weiten der Fig. 8 — von Anfang an nicht mehr ganz aus.

Die Projektionsbilder bringen, trotz kleiner Ungenauigkeiten der starken Vergrößerung, den bestimmten Beweis, daß der Faden, sowohl beim Spinnen in starker Natronlauge wie in starker Schwefelsäure, schon an der Mündung der Capillare erstarrt und im Fällbade keiner Streckung mehr fähig ist, weder wenn er bei dem großen Capillardurchmesser von 0,20 mm langsam, noch wenn er mit 0,1 mm Durchmesser sehr schnell, mit 1,5 m/sek abgezogen wird. Bei zu starkem Zuge durch die Reibung in den Capillaren „festgehalten“, reißt er, ohne einem etwa noch vorhandenen Reste von Bildsamkeit nachzugeben. Dagegen ist der noch flüssige Faden innerhalb der Capillaren und unmittelbar an deren Mündung so nachgiebig, daß er hier leicht bis auf weniger als den halben Durchmesser verjüngt werden kann und dann die Capillare meist nicht mehr vollständig ausfüllt. Es ist festgestellt worden, daß noch weit verdünntere Natronlauge, bis zu 5% NaOH herab, feine Fäden sofort koaguliert, und daß auch das dicke Roßhaar, aus 0,5 mm-Capillaren in 30% iger Natronlauge gesponnen, sofort erstarrt, eine wesentliche Voraussetzung des Roßhaarspinnens.

Diese Ausführungen gelten für alle Kupferseiden. Bei Viscose-seide ist neuerdings eine erhebliche Streckbarkeit erzielt worden.

#### Zusammenfassung.

Nach einem kurzen Überblick über das Spinnen der verschiedenen Kunstseiden wird ein kleiner Apparat zum Spinnen beschrieben und abgebildet und die Herstellung der Spinnlösungen von Kupferammoniacellulose und von Viscose für Vorlesungszwecke angegeben. Beim Spinnen der Kupferseide im Großbetriebe kann der in der Capillare enthaltene Flüssigkeitszylinder durch starke Zugkraft auf wenigstens die 5 bis 6 fache Länge ausgezogen, „gestreckt“ werden. Dies Strecken findet bei Kupferseide nicht in den Fällbädern, Natronlauge oder Schwefelsäure, statt, sondern nur innerhalb der Capillare oder unmittelbar an deren Mündung, solange der Faden noch flüssig ist; beim Verlassen der Capillare besitzt er bereits seinen endgültigen Durchmesser. Der Beweis wurde geführt durch Projektion des spinnenden Fadens, nach den Bildern der Figuren 4 bis 16. [A. 56]

## Ein elektrisches Zinkspritzverfahren.

VON WITOLD KASPEROWICZ.

(Eingeg. 21./5. 1918.)

Das Schöopsche Metallspritzverfahren hat in der letzten Zeit einen bedeutenden Fortschritt zu verzeichnen. Dieses Verfahren wurde bis zuletzt in der Weise ausgeübt, daß das zu verspritzende Metall mit Hilfe eines Knallgas- oder Leuchtgasbrenners geschmolzen wurde. Die Verwendung von Wasserstoff und von Sauerstoff ist umständlich, die Spritzanlage ist kompliziert, die Kosten der Metallisierung sind wegen der teuren Brenngase bedeutend. Auch ist es nicht leicht, die verdichteten Gase regelmäßig in den gewünschten Mengen zu erhalten. In der letzten Zeit ist es den Schöopschen Werken gelungen, eine brauchbare elektrische Spritzpistole zu bauen, in welcher der elektrische Strom das Schmelzen des Metalles besorgt. Diese Verbesserung des Spritzverfahrens dürfte besonders die Spritzverzinkung fördern, weil für diese die Arbeitskosten in viel größerem Maße ins Gewicht kommen, als bei Metallisierung mit anderen Metallen. Die praktische Lösung des elektrischen Spritzverfahrens war nicht leicht, weil es sich um regelmäßiges Schmelzen von kleinen Mengen von Metall handelt, auch ist zu befürchten, daß die entwickelte Wärme den Apparat in kürzester Zeit außer Betrieb setzen kann. Diese Schwierigkeiten wurden dadurch umgangen, daß das Metall in Drahtform, ohne irgendeine Wandung zu berühren, elektrisch geschmolzen wird, es besteht also eine gewisse Ähnlichkeit mit der bekannten Metallisatorpistole von einem Knallgasbrenner.

Das elektrische Zinkspritzverfahren besteht darin, daß zwei Zinkdrähte an eine bestehende elektrische Leitung angeschlossen und mit Hilfe eines Antriebsmechanismus (elektrische Metallspritzpistole) so bewegt werden, daß die Drahtenden in Berührung kommen, wobei der Stromkreis kurzgeschlossen wird. Die Drahtenden schmelzen ab, es bildet sich ein kleiner Lichtbogen, welcher das weitere Abschmelzen der mechanisch nachgeschobenen Drähte besorgt. Das abschmelzende Metall wird sofort von einem Preßluftstrahl erfaßt, zerstäubt und aufgeworfen. Da die Drähte mechanisch nachgeschoben werden, so wird der Vorgang immer wieder erneuert. Das Abschmelzen des Metalles ist sehr gleichmäßig, so daß ein ununterbrochenes Arbeiten gewährleistet wird. Bei Benutzung von Gleichstrom und großer Vorschubgeschwindigkeit wird die Kurzschlußerscheinung immer mehr unterdrückt, so daß endlich ein ruhig brennender Lichtbogen zwischen den Zinkdrähten erhalten wird.

Die Vorteile des neuen elektrischen Spritzverfahrens bestehen in der großen Verbilligung der Arbeitskosten, diese sind bedeutend kleiner als beim Verzinken nach dem alten Spritzverfahren, weil an Stelle des teuren Wasserstoffes und Sauerstoffes der billige elektrische Strom benutzt wird, auch ist die Wärmeausnutzung beim elektrischen Schmelzen viel vorteilhafter. Es läßt sich auch mit Hilfe des neuen Apparates etwa zweimal mehr Metall in gleichem Zeitraum schmelzen und auftragen, wodurch die Ausgaben für die Bedienung des Apparates verringert werden.

Das neue elektrische Zinkspritzverfahren ist dem älteren Verfahren mit Gasbrenner überlegen, insbesondere in bezug auf Wirtschaftlichkeit, und dürfte deswegen auf eine weitgehende Anwendung rechnen und in Verbindung mit einer Massenverzinkungsmaschine sich auch für die Massenverzinkung von metallischen und nicht-metallischen Gegenständen eignen. Zurzeit werden andere ähnliche Verfahren, wobei nur ein Draht benutzt wird, auf ihre praktische Brauchbarkeit untersucht. [A. 71.]