

Über die technische Herstellung des Rheniums.

Von Dr. WILH. FEIT, Berlin-Zehlendorf.

(Eingeg. 19. Mai 1930.)

Die Ekamangane mit den Ordnungszahlen 43 und 75 wurden im Jahre 1925 von W. Noddack, J. Tacke und O. Berg entdeckt¹⁾ und mit dem Namen Masurium (43) und Rhenium (75) belegt. Während es den Entdecken bisher nicht gelungen ist, ein reines Masuriumpräparat herzustellen, da dieses Metall wegen seiner Seltenheit eines der am schwierigsten zugänglichen Elemente ist, konnten sie bis gegen Mitte des vorigen Jahres eine etwa 3 g reinem Metall entsprechende Menge von Rheniumverbindungen gewinnen, mit welcher sie die besonders charakteristischen Eigenschaften des Elementes und seiner Verbindungen schon recht weitgehend zu bestimmen vermochten.

Nachdem I. und W. Noddack vor kurzem über die Darstellung von 1 g Rhenium berichtet haben²⁾, soll im folgenden über die Gewinnung dieses interessanten Elements in größerer Menge berichtet werden.

Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, eine Zweigstelle der Kaliwerke Aschersleben, mußten infolge der in der Kaliindustrie notwendig gewordenen Rationalisierungsmaßnahmen ihren Kalibetrieb einstellen. Um wenigstens einen Teil der Belegschaft zu beschäftigen und die Anlagen nutzbringend zu verwerten, richtete ich dort einen Betrieb ein, welcher Erze und Rückstände von Hüttenwerken auf die noch darin enthaltenen Metalle zu gute macht; zu diesen Metallen gehören insbesondere Molybdän, Kupfer, Nickel und Kobalt.

Der Betrieb hatte wegen der mangelhaften Einheitlichkeit der einzelnen Rohmaterialien mit Schwierigkeiten zu kämpfen, so daß teilweise völlig neue Verarbeitungsmethoden gefunden werden mußten; aus diesem Grunde bin ich gezwungen, mir an manchen Stellen des folgenden Berichtes eine gewisse Zurückhaltung aufzuerlegen.

Die Anwesenheit einer größeren Zahl seltener vorkommender Elemente in einem solchen Betrieb war mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, und in der Tat gelang es, einige davon nachzuweisen; in keinem Falle waren jedoch bisher die Verhältnisse derartig, daß sie zu einem Versuche der Herstellung ermutigen konnten.

Als I. und W. Noddack³⁾ ihren klassischen, durch die Entdeckung der Ekamangane gekrönten Arbeiten die Darstellung von mehr als 1 g Rhenium aus 700 kg Molybdänglanz folgen ließen (a. a. O.), war die Anregung gegeben, in den Roh- und Zwischenprodukten der Fabrik, deren Molybdän doch wahrscheinlich einem Gehalt der ursprünglich zur Verhüttung gelangten Erze an Molybdänglanz entstammte, nach den neuen Elementen zu suchen.

Als etwaige Fundstelle kam ein Schlamm in Betracht, welcher in dem Zustande, in welchem er die Filterpresse verließ, eine schwarze Masse darstellte und hauptsächlich aus fein verteilten Metallen und Sulfiden bestand; der Schlamm war wegen seines hohen Molybdängehaltes (in trockenem Zustande etwa 12%) sorgsam aufgehoben worden; er enthielt außer Molybdän noch Eisen, Kupfer und Nickel, neben geringen Mengen anderer Elemente, wie Kobalt, Zink, Phosphor, Arsen und

Vanadin. Beim langsamen Eintrocknen an der Luft färbte er sich durch Oxydation graugrün. Die ältesten Partien des Schlammes hatten sich im Verlauf mehrerer Jahre recht weitgehend oxydiert und wurden für die Untersuchung verwandt. Beim Ausziehen mit Wasser gingen etwa 10% in Lösung. Die Lösung, welche sich gegen Methylorange völlig neutral verhielt, war bei einem spez. Gewichte von etwa 1,10 gelb gefärbt. Sie wurde zunächst in großen, flachen Schalen bei dem herrschenden sonnigen Wetter im Freien konzentriert, wobei sich Gips abschied, bis die Lösung mit den Sulfaten von Nickel und Kupfer, welche durch Oxydation der Sulfide entstanden waren, gesättigt war (Eisen war nicht zugegen). Beim Abkühlen schieden sich die Sulfate dieser Metalle aus; die Mutterlauge war braun gefärbt und zeigte ein wesentlich höheres spez. Gewicht, als die gesättigte Lösung der Sulfate für sich allein haben konnte. Sie wurde in gelinder Wärme weiter konzentriert und abermals der Kristallisation unterworfen, aus der wiederum Sulfate, vornehmlich Nickelsulfat, anfielen. In dieser Weise wurde weiter verfahren, wobei sich die Mutterlauge immer dunkler färbte, bis schließlich eine schwarze Lauge mit dem hohen spez. Gewichte von etwa 2,0 erhalten werden konnte. Diese Lauge enthielt immer noch beträchtliche Mengen von Nickel- und Kupfersalzen, darunter auch Sulfate, vorwiegend das des Nickels. Da das Nickelsulfat mit Ammoniumsulfat ein sehr schwerlösliches Doppelsalz bildet, versuchte ich, in dieser Form den größten Teil dieses Elementes und damit gleichzeitig einen Teil der isomorphen Salze der anderen Metalle zu entfernen. Die Lösung gab zwar mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat sofort einen Niederschlag des Doppelsalzes; ich zog es jedoch vor, in der Wärme zu der etwas verdünnten Lösung eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat hinzuzufügen, weil sich auf diese Weise beim Abkühlen größere Mengen zu identifizierende Kristalle bilden. Nur ein Bruchteil der erforderlichen Menge Ammoniumsulfat wurde verwendet. Nach der Kristallisation wurde die Operation mit der Mutterlauge wiederholt, und zwar derart, daß nunmehr das feste Salz in der heißen Lauge gelöst wurde. Beim Erkalten erhielt ich eine der ersten ähnliche Abscheidung. Eine dritte Kristallisation ergab nun zwar wiederum das Doppelsalz, doch hatten sich außerdem große, prachtvoll ausgebildete, fast schwarze Würfeloktaeder abgeschieden, welche auf den ersten Anblick an Chromalaun erinnerten. Es war jedoch das Ammoniumsalz einer Heteropolysäure, nämlich der bzw. einer Phosphorvanadinmolybdänsäure, in welcher ein kleiner Teil der Phosphorsäure durch Arsensäure ersetzt war. Das Salzgemenge ließ sich durch Umkristallisieren gut voneinander trennen, da das Komplexsalz in der Wärme sehr leicht löslich ist. Die Lösung des reinen Salzes gab mit Salpetersäure einen roten Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat, welcher seine Farbe einem größeren Gehalte an Vanadinsäure verdankt. Dieselbe Fällung wurde durch Salzsäure hervorgerufen, während Schwefelsäure keinen Niederschlag gab. Wahrscheinlich ist im Molekül des Phosphormolybdats ein Molekül einer einbasischen Säure enthalten. Alkalien zerstören den Komplex; daher schied sich beim Hinzufügen eines Überschusses von Ammoniak zu der heißen, konzentrierten Lösung des Salzes das Vanadin beim Erkalten fast quantitativ als

¹⁾ W. Noddack, J. Tacke u. O. Berg, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin, 19, 400 [1925]; Naturwiss. 13, 567 [1925], J. Tacke, Ztschr. angew. Chem. 38, 1157 [1925].

²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 353 [1929].

³⁾ Ergebn. d. exakten Naturwiss. Bd. VI, S. 354.

Ammoniummetavanadat aus. Ein kleiner Rest konnte durch Zusatz von festem Ammoniumchlorid, in dessen gesättigter Lösung das Metavanadat praktisch unlöslich ist, abgeschieden werden.

Aus der Mutterlauge ließen sich durch mehrmaliges Zusetzen von Ammoniumsulfat noch reichliche Quantitäten des Salzgemisches gewinnen. Das Verfahren wurde nun so lange wiederholt, bis sich beim Erkalten nur noch etwas Ammoniumsulfat ausschied. Die Endlösung, deren Menge durch das Auskristallisieren der wasserhaltigen Salze eine starke Reduktion erlitten hatte, war nur noch hellgelb gefärbt; sie gab beim Ansäuern mit Salpetersäure noch eine geringe Ausscheidung von rotem Phosphormolybdat, enthielt aber auch dann noch etwas Molybdän und Vanadin.

I. und W. Noddack⁴⁾ trennten das Molybdän vom Rhenium durch Fällung des ersteren als Ammoniumphosphormolybdat, da das Rhenium derartige Komplexsalze nicht zu bilden vermag. Wenn in meinem Materiale überhaupt Spuren von Masurium oder Rhenium vorhanden waren, so mußten sie sich in der Endlösung angereichert haben, was am besten durch eine Aufnahme des Röntgenspektrums entschieden werden konnte. I. und W. Noddack hatten die Liebenswürdigkeit, die Untersuchung auszuführen (21. September 1929), die ergab, daß das in der Lösung noch vorhandene Molybdän einen Gehalt von 1,5% Rhenium hat. Das Röntgenspektrogramm, welches mir von I. und W. Noddack freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, zeigt vom Rhenium die Linien der L-Serie⁵⁾.

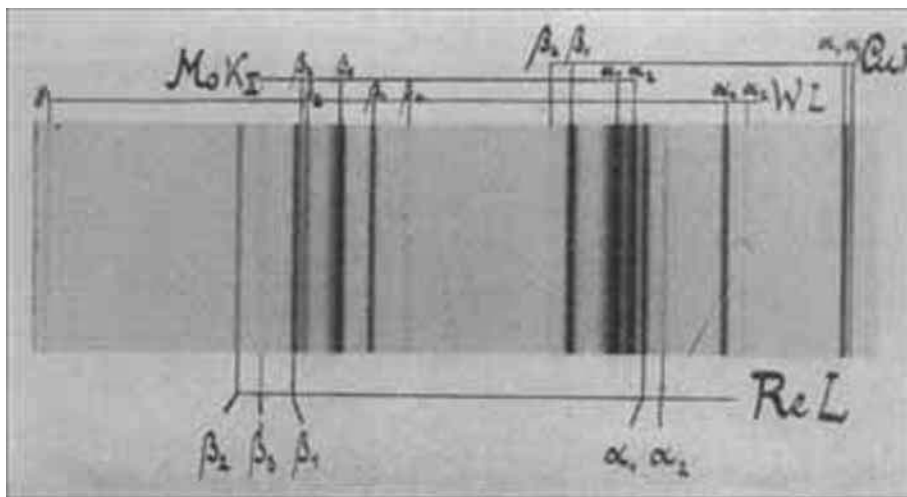


Abb. 1.

Rhenium war demnach vorhanden; aber eine Überschlagsrechnung ergab außerordentlich niedrige Ziffern; die Menge des Schlammes, die sich im Verlaufe mehrerer Jahre im Betriebe angesammelt hatte, betrug nur wenige Tonnen, so daß die Möglichkeit der Herstellung größerer Mengen des neuen Elementes nicht vorzuliegen schien. Immerhin war, wenn auch mit großen Kosten, eine ganze Anzahl von Gramm gewinnbar.

Nachdem größere Quantitäten des komplexen Salzes dargestellt und der fraktionierten Kristallisation unterworfen worden waren, zeigte sich zunächst, daß außer dem schwarzen Salze etwas leichter lösliche braune bis rubinrote Salze vorhanden waren, welche dieselben

Reaktionen gaben wie das schwarze Salz. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist bekanntlich recht kompliziert. — Nebenbei sei erwähnt, daß sich aus der angesäuerten Lösung durch Ausschütteln mit Äther nach der Drechselschen Methode leicht die freie Säure erhalten läßt; sie bildet sehr leicht lösliche, große reguläre Kristalle von der Farbe des Kaliumdichromats. Zur Gewinnung der Säure konnte auch die erwähnte schwarze Lauge vor dem Zusatz des Ammoniumsulfats direkt benutzt werden. —

Wichtiger war jedoch, daß sich beim Fraktionieren in der Kristallmasse in geringer Menge feine, weiße, nadelförmige Kristallaggregate zeigten, von denen etwa 1 g mit Hilfe einer Pinzette gesammelt werden konnte. Die Kristalle wurden mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Erhitzen im Reagensglase färbten sie sich schwarz und verflüchtigten sich alsdann unter Bildung eines weißen Sublimats bis auf einen minimalen Rest. Die Lösung des Salzes gab mit Natriumsulfid keine Reaktion; auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure fiel dann sofort ein schwarzer Niederschlag. War die Lösung sehr verdünnt, so färbte sie sich zunächst rosa, worauf allmähliche Abscheidung des schwarzen Niederschlages erfolgte. Die stark saure Lösung gab beim Einleiten von Schwefelwasserstoff denselben Niederschlag. Ich hatte es offenbar mit fast reinem Ammoniumperrhenat zu tun, was mir von I. und W. Noddack bestätigt wurde.

Das gesammelte Granum stellte nur einen Bruchteil der Gesamtmenge dar, welche in dem Komplexsalze eingeschlossen war, so daß nunmehr Aussicht auf die Gewinnung etwas größerer Quantitäten des kostbaren Körpers bestand. Da sich die Trennung des Ammoniumperrhenats von dem Komplexsalze ziemlich schwierig gestaltete, wurde eine andere Methode versucht:

Da die in dem schwarzen Schlamme ursprünglich vorhandenen Metalle und Sulfide sich beim Trocknen an der Luft weitgehend oxydiert hatten, war anzunehmen, daß das vorhandene Rhenium sich zu seiner beständigsten Sauerstoffverbindung, Re_2O_7 bzw. der Perrheniumsäure oxydiert hatte, nachdem es aus der Lösung ohne weitere Oxydation als Perrhenat auskristallisiert war. Die schwarze Lösung mußte daher neben Nickelsulfat und Nickelphosphorvanadinmolybdat auch Nickelperrhenat enthalten, wobei unter Nickel ein Gemenge von stark überwiegendem Nickel mit Kupfer, Kobalt und Zink zu verstehen ist.

Die Perrheniumsäure bildet nach I. und W. Noddack ähnlich wie die Perchlorsäure und die Permangansäure überwiegend leicht lösliche Salze. Das am schwersten lösliche Salz scheint das des Thalliums zu sein; der Reihe nach folgen das Silber-, Cäsium-, Rubidium- und Kaliumsalz; alle übrigen Salze sind wesentlich leichter löslich.

Die schwarze Lösung wurde also mit einer kalt gesättigten Kaliumchloridlösung versetzt; nach kurzer Zeit schied sich ein bräunlicher, kristallinischer Niederschlag ab, welcher abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Er wurde in heißem Wasser gelöst, und von unlöslichen braunen Flocken — wahrscheinlich basische Molybdate und Sulfate — abfiltriert. Aus dem

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Ich verfehle nicht, den Forschern I. und W. Noddack für das Interesse, welches sie meiner Arbeit entgegengebracht haben, sowie für die Ausführung der Röntgenspektrogramme einer Anzahl von Präparaten verbindlichst zu danken.

farblosen Filtrat kristallisierte beim Erkalten weißes, fast völlig reines Kaliumperrhenat aus.

Ich vermochte so in wenigen Tagen 4 g des Salzes, entsprechend etwa 2,6 g metallischen Rheniums, herzustellen. Es gereichte mir zur besonderen Freude, diese erste Ausbeute den Entdeckern des Elementes überreichen zu können.

Der bei der Auslaugung des Schlammes verbleibende Rückstand enthielt noch Rhenium in unlöslicher Form, also wahrscheinlich als Metall. Er ließ sich durch oxydierendes Schmelzen nach der Methode von I. und W. Noddack leicht aufschließen; er wurde zunächst zurückgestellt.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen wurde nunmehr im Anschluß an die bestehende Fabrik eine vorläufige Anlage zur Herstellung von Rhenium errichtet. Während der Bauperiode wurde die Gewinnung von Kaliumperrhenat im Laboratoriumsmaßstab betrieben; hierdurch gelang es nach einiger Zeit, täglich etwa 10 g herzustellen.

Die dabei gemachten Beobachtungen wurden bei der Errichtung der Anlage verwertet, so daß die Möglichkeit vorgelegen hätte, den vorhandenen Schlamm in wenigen Monaten aufzuarbeiten. Leider zeigten sich bei der Verarbeitung größerer Mengen des Materials Schwierigkeiten. Der wässrige Auszug des Schlammes, der in der ersten Zeit eine je nach seiner Konzentration gelbe bis braune Farbe hatte, war plötzlich intensiv blaugrün gefärbt; zweifellos war die Oxydation dieser Partie noch nicht weit genug vorgeschritten, so daß das Molybdän teilweise in einer niedrigeren Oxydationsstufe vorhanden war. Die Lösungen enthielten außerdem sehr viel Aluminiumsulfat, wodurch sich dem gefällten Kaliumperrhenat große Mengen von Kaliumalaun beigesellten, die hohe Verluste an Rhenium verursachten.

Da das Ammoniumperrhenat wesentlich löslicher als das Kaliumsalz ist, welches sich nach I. und W. Noddack*) zu etwa 12 g im Liter Wasser löst, da ferner der Ammoniumalaun noch etwas schwerer löslich ist als der Kaliumalaun, so versuchte ich mit einigem Erfolg, die Tonerde zunächst mit einer kalt gesättigten Chlorammoniumlösung auszufällen; Ammoniumsulfat erschien mir weniger geeignet, weil ich die Zahl der vorhandenen SO_4 -Ionen nicht noch vermehren wollte, um nicht die Veranlassung zur Ausscheidung von Ammoniumsulfatdoppelsalzen zu geben. Es gelang auf diese Weise, die Tonerde zu entfernen, worauf dann das Rhenium mit Kaliumchlorid zur Abscheidung gebracht wurde. Leider war die Ausbeute, auf die gleiche Menge an Schlamm berechnet, geringer als zuvor. Dies war einmal durch den umständlicheren Gang der Fabrikation, andererseits aber wohl dadurch zu erklären, daß wegen der nicht weit genug vorgeschrittenen Oxydation auch weniger Rhenium wasserlöslich geworden war. Übrigens waren die verschiedenen Partien des Schlammes, dessen Anfall außerdem im Laufe der Zeit immer weiter zurückgegangen war, nicht einheitlich zusammengesetzt.

Während des Baues der Rheniumanlage waren auch andere Zwischenprodukte des Betriebes auf Rhenium untersucht worden. Hierbei fand sich, daß ein Rückstand, der in wesentlich größerer Menge anfiel und ebenfalls, wenn auch nur wenig Molybdän enthielt, einen allerdings außerordentlich niedrigen Rhenium-Gehalt, und zwar wahrscheinlich als Metall, aufwies.

Trotzdem gelang es, ein Verfahren zur Aufbereitung des Rückstandes zu finden, welches gestattet, fast die ganze Menge des Rheniums in einem angereicherten

Produkte zu konzentrieren. Das Konzentrat wurde dann einem besonderen Oxydationsverfahren unterworfen, bei welchem die Temperatur von 100° nicht wesentlich überschritten wurde, um eine Verflüchtigung der höheren Oxyde des Rheniums zu vermeiden⁷⁾. Die Oxydation nahm allerdings geraume Zeit in Anspruch, doch genügten im allgemeinen einige Monate. Das Produkt enthielt dann den größten Teil des Rheniums als Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Kobalt- und Zink-Perrhenat, außerdem waren große Mengen von Sulfaten dieser Metalle, aber nur wenig von dem Komplexsalze vorhanden.

Das Material wurde wieder mit Wasser ausgelaugt und die Lösung eingedampft. Die Mutterlauge wurde weiter konzentriert und dies Verfahren nach Bedarf wiederholt, bis die Lauge genügend an Perrhenat angereichert war. Hierbei stellte sich heraus, daß das Rohmaterial einen geringen Kaliumgehalt besaß. Infolgedessen fiel schon beim Auskristallisieren der Sulfate, besonders wenn die Verdampfung zu oft wiederholt worden war, ein Teil des Rheniums aus; es war aus der großen Menge von Sulfaten nicht leicht wieder herauszuholen, weshalb dieser Prozeß aufmerksam überwacht werden mußte.

Zur Abscheidung des Rheniums wurde die Lösung der die Perrhenate enthaltenden Sulfate mit Waschlauge einer vorhergehenden Operation etwas verdünnt und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid versetzt; das Kaliumchlorid wurde in großem Überschuß verwandt, um durch Anhäufung von K-Ionen die Löslichkeit des Kaliumperrhenates nach Möglichkeit herabzudrücken. Das Salz scheidet sich sehr bald als feines, schweres, graues Kristallpulver aus; bei öfterem Umrühren ist die Fällung nach einer halben Stunde beendet. Die klare Flüssigkeit wird abgossen; sie gibt beim ruhigen Stehen noch eine geringe Abscheidung des Salzes, worauf meistens die Kristallisation von Doppelsulfaten einsetzt. Die Fällung wird mit kaltem Wasser gewaschen und abgesaugt.

Das rohe Kaliumperrhenat enthält geringe Mengen einer großen Zahl von Elementen, vor allem Molybdän, Eisen, Nickel und Kupfer. Zur Reinigung wird es in der zehnfachen Menge kochenden Wassers unter Zusatz von etwas Ätzkali gelöst; die Hydrate der Metalle scheiden sich dabei aus, so daß im Filtrate außer Kaliumperrhenat im wesentlichen nur noch Kaliummolybdat enthalten ist, welches beim Abkühlen in Lösung bleibt. Das Salz wird noch drei- bis viermal umkristallisiert und ist dann völlig rein.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg, welcher ein Muster des Produktes zur Analyse eingesandt wurde, urteilte wie folgt:

„Die chemische Analyse ergab die Zusammensetzung Kaliumperrhenat mit einem Gehalte von 64,6% Rhenium. Die röntgenspektroskopische Analyse im Gebiete der Elemente von Calcium bis Uran ergab keinerlei Verunreinigungen. (Empfindlichkeit 0,01%.) Da sich auch Kieselsäure, Tonerde, Chlor, Phosphor und Schwefel nicht nachweisen ließen, ist das Kaliumperrhenat als außerordentlich rein zu bezeichnen.“

Das Werk wird eine Tagesproduktion von wenigstens 400 g Kaliumperrhenat entsprechend einer jährlichen Ausbeute von 120 kg erzielen können. Wie weit sich dieses Quantum noch dadurch erhöhen läßt, daß auch die noch in Wasser unlöslichen Anteile an Rhenium in lösliche Form übergeführt werden, ist noch nicht entschieden; Versuche darüber sind im Gange.

⁷⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. physikal. Chem. 125, 264 [1927].

*) Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181, 22 [1929].

Die Herstellungskosten werden vorwiegend durch die umständlichen Anreicherungsverfahren bedingt, die sich in den sonstigen Gang des Betriebes nicht einfügen lassen. Hinzu kommt die lange Dauer des Oxydationsprozesses, deren Abkürzung noch nicht gelungen ist und auch wahrscheinlich nicht gelingen wird, sowie die Notwendigkeit, Tausende von Tonnen vielfach zu bewegen. Die Auslaugung, Konzentration, Fällung und Reinigung spielen nur eine untergeordnete Rolle. Immerhin ist es gelungen, nach anfänglich phantastischen Kosten, soweit sich diese überhaupt ermitteln ließen, bei einer monatlichen Produktion von 2–3 kg bis auf etwa 10 RM. an reinen Betriebskosten für 1 g Kaliumpererrhenat herunterzukommen. Ich halte es jedoch für möglich, die Selbstkosten bis auf den Platinpreis, vielleicht noch etwas darunter, zu senken, wenn das Werk in die Lage kommen sollte, in einer neuen, endgültigen Anlage das erwähnte

Quantum von 120 kg herzustellen und abzusetzen. Die Fabrik gibt das Kaliumpererrhenat zu 12 RM. je g ab und gewährt den Laboratorien der deutschen Hochschulen hohe Vergünstigungen, um die weitere Untersuchung des Metalles und seiner Verbindungen nach Möglichkeit zu fördern. Ich hoffe, daß es gelingen wird, das interessante Element, welches sich durch einen außerordentlich hohen Schmelzpunkt auszeichnet, industrieller Verwertung zuzuführen.

Die Arbeiten, über welche vorstehend berichtet worden ist, wurden in der zweiten Hälfte des Jahres 1929 und im ersten Quartal 1930 im Laboratorium und in der Fabrik der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall ausgeführt; ich nehme Gelegenheit, den Herren Dr. Goldacker und Dr. Dönhardt in Leopoldshall für ihre wertvolle Mitarbeit, vornehmlich auf fabrikatorischem Gebiete, bestens zu danken.

[A. 63.]

Fortschritte in der Technologie der Kunstseide.

Von Dr.-Ing. E. SMOLLA, Berlin-Zehlendorf.

(Eingeg. 3. Mai 1930.)

Einleitung.

Die Herstellung künstlicher Textilfasern erfolgt heute ausschließlich aus Cellulose. Die Verarbeitung von Celluloseäthern zu Textilfasern ist bisher über das Versuchsstadium nicht hinausgekommen. Verfahren, die als Rohmaterial andere Stoffe wie Gelatine, Casein, Chitin usw. verwenden, haben keine praktische Bedeutung erlangt. Von den vier zur Zeit ausschließlich angewandten Verfahren, Viscose-, Kupfer-, Acetat- und Nitroverfahren, hat wirtschaftlich das Viscoseverfahren die weitaus größte Bedeutung. Folgende Tabelle gibt an, wie die einzelnen Verfahren an der Weltproduktion 1929 beteiligt sind¹⁾.

	t	%
Viscoseseide	166 300	84,0
Acetatseide	14 800	7,5
Kupferseide	12 900	6,5
Nitroseide	4 000	2,0
Summe	198 000	100,0

Die Fortschritte in der Kunstseideindustrie betreffen in erster Linie die Verbesserung des Fertigproduktes und die Herstellung von Spezialprodukten und in zweiter Linie die Verbilligung der Herstellungsmethoden. Die Maßnahmen zur Verbilligung beruhen zumeist auf der Einschränkung der in der Kunstseidenfabrikation noch in großem Umfange erforderlichen Handarbeit

Viscoseverfahren.

Cellulose.

Als Ausgangsmaterial wird in der Viscoseseideindustrie fast ausschließlich Sulfitzellstoff benutzt. Nur in geringem Umfange werden neuerdings anscheinend besonders in Amerika dem Sulfitzellstoff Linters beige-mischt, die dem Faden größere Weichheit und höhere Festigkeit verleihen sollen. Leider ist es bis heute noch nicht möglich, an Analysendaten allein die Eignung eines Zellstoffes für die Viscosekunstseide zu erkennen. Ein zuverlässiges Bild liefert immer erst die Verarbeitung zu Viscoseseide. Während man noch vor einigen Jahren einen besonders hohen Gehalt der Cellulose an Alphacellulose für besonders günstig hielt, steht man heute auf dem Standpunkt, daß diese Zellstoffe mit Rücksicht auf den hohen Preis keine Vorteile bieten, und verarbeitet

zumeist Cellulosen mit einem Gehalt von 86–90% Alphacellulose. Neben geringem Harz- und Aschengehalt wird besonders auf eine niedrige Kupferzahl und ein gutes Quellungsvermögen in 18%iger Natronlauge Wert gelegt. Die wichtigste Forderung des Kunstseidenherstellers an den Zellstofffabrikanten, die gar nicht genug betont werden kann, ist die der vollkommensten Gleichmäßigkeit des Zellstoffs, auch in bezug auf seine Viscosität.

Der Zellstoff wird der Viscosefabrik in Pappenform angeliefert und zum Teil vor der Verarbeitung einem Trocknungsprozeß unterworfen, der dazu dient, den schwankenden Feuchtigkeitsgehalt auszugleichen. Hierbei wird jedoch die Cellulose zweckmäßig nicht unter einen Feuchtigkeitsgehalt von 5–6% getrocknet, da sonst die Quellfähigkeit leidet.

Herstellung der Alkalicellulose.

Die Zellstoffpappen werden in Wannen in 17- bis 18%iger Natronlauge mercerisiert und dann mit Hilfe hydraulischer Pressen bis auf das Dreifache ihres Gewichtes abgepreßt. Neuerdings verwendet man meist an Stelle der früher üblichen gewöhnlichen hydraulischen Pressen sogenannte Tauchpressen, in denen das Tauchen und Abpressen in einem Arbeitsgang vorgenommen wird. Die Entleerung erfolgt entweder durch Herausheben des Tauchkorbes oder durch eine Bodenklappe nach unten. Die Tauchpresse erspart gegenüber dem alten Verfahren einige Arbeitskräfte, vor allem wird die Gefahr, daß die mit dem Tauchprozeß beschäftigten Arbeiter sich Laugenverätzungen zuziehen, erheblich herabgesetzt.

Die abgepreßte Alkalicellulose wird in Zerkleinerern zerkleinert und bleibt dann in der Vorreife bei genau einzuhaltender Temperatur, die im allgemeinen zwischen 18 und 25° liegt, für eine genau nach Stunden festgelegte Zeit — meist 48 bis 96 Stunden — sich selbst überlassen. Von der Zeit und Temperatur der Vorreife hängt die Viscosität der Viscose ab. Da bereits geringe Temperaturänderungen deutliche Viscositätsschwankungen hervorrufen, reguliert man in modernen Fabriken die Temperatur in den Vorreiferäumen automatisch. Bei der Vorreife tritt eine Oxydation ein, über deren Bedeutung und Umfang indessen noch keine völlige Klarheit herrscht²⁾. Man hat sowohl versucht, die Vorreife durch Oxydation der Alkali-

¹⁾ Dr. H. Stadlinger, Das Kunstseidetaschenbuch 1930, S. 301.

²⁾ Melliands Textilber. 1929, 787.