

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 49—56

Aufsatzteil

9. Februar 1915

Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe in den Jahren 1913 und 1914.

Von Prof. Dr. W. Massot.

(Eingeg. 18. I. 1915.)

Wie früher, so umschließen auch in den beiden vergangenen Jahren die Bemühungen, die Kunstseiden und ihre Ausgangsmaterialien zu verbessern und weiter auszugestalten, den erheblichsten Teil des Stoffes, welcher auf dem oben genannten Gebiete bearbeitet wurde. Das Kapitel über Neuerungen im Hinblick auf künstliche Glanzfasern möge daher den Eingang zu den nachfolgenden Ausführungen bilden. Das Interesse, welches man diesem Spezialgebiet widmet, führte bereits zu einigen in der Literatur der beiden letzten Jahre zerstreuten ausführlicheren Abhandlungen, die hier kurz Erwähnung finden sollen: *Die Entwicklung der Kunstseideindustrie im Jahre 1912* von Reg.-Rat Süvern; *Kunststoffe* 3, 81. *Aus der Praxis der Kunstseidenindustrie*, von H. Jentgen; *Kunststoffe* 3, 145; *Angew. Chem.* 26, II, 406. *Rückblick auf die Entwicklung der Kunstseidenindustrie 1913*; *Kunststoffe* 4, 57. *Beiträge zur Kenntnis der Cellulose*, von C. Piest; *Angew. Chem.* 26, I, 24. *Die Nitrocellulose und die Nitrierbäder*, von L. Clément und C. Rivière; *Moniteur Scient.* 57 [5], 73—80. Siehe auch *Kunststoffe* 3, 203; *Angew. Chem.* 26, II, 481. *Die Herstellung künstlicher Haare*, M. Schall; *Kunststoffe* 4, 361. *Über den heutigen Stand der Kunstseidenfabrikation*, von G. von Georgievicz; *Chem.-Ztg.* 1913, 313.

I. Nitrokunstseide.

Um gelegentliche Verbrennungen der Charge, des Gemisches von Nitrocellulose mit Säure, zu vermeiden, wird nach beendeter Nitrierung die Nitrocellulose mit gekühlter Säure gewaschen, die auf die nitrierte Masse nicht mehr einwirkt. Das Waschen geschieht vorteilhaft mit Ablaufsäure einer vorhergehenden Charge, die man in geeigneter Weise kühlt. Das Nitriergut wird dadurch auf eine Temperatur gebracht, welche eine freiwillige Zersetzung ausschließt¹⁾.

Über die Änderung des optischen Verahltens der Cellulose bei der Nitrierung berichtete H. Ambronn²⁾. Zur Beobachtung diente ein Polarisationsmikroskop der Firma C. Zeiss, in dessen Tubus seitlich ein Gipsplättchen eingeschoben werden konnte. Die Durchsicht der Präparate geschah mit schwacher Vergrößerung, die genauere Untersuchung einzelner Membranen mit etwas stärkerer Optik. Die Fasern waren in eine Flüssigkeit, meist in destilliertes Wasser, eingebettet. Zunächst wurde reine Baumwolle untersucht, wie sie zur Herstellung von Kollodium und Celluloid in der Technik benutzt wird. Sie ergab das Resultat, wie es von A. Herzog³⁾ veröffentlicht wurde. Baumwolle zeigt starke Doppelbrechung. Zwischen gekreuzten Nikols erscheint die Faser in Polarisationsfarben 1. Ordnung, meist gelblich; nur an jenen Stellen, wo sie ihre Schmalseite nach oben kehrt, treten auch Farben 2. Ordnung auf. Sie ist optisch positiv. Sogenannte Kollodiumwollen, d. h. schwach nitrierte Baumwollen, zeigen ebenfalls

Farben 1. Ordnung, besonders treten Lavendelblau bis Graublau hervor. Sie sind positiv doppelbrechend wie reine Baumwolle, jedoch ist ihre Anisotropie erheblich schwächer. Anders verhält sich Schießwolle. Im polarisierten Lichte leuchtet sie blau auf, es liegt ein negativer Charakter der Doppelbrechung vor. Werden die Präparate gedreht, so löschen die Farben etwas aus, wenn sie den Polarisations Ebenen des Nikols parallel liegen. Eine genau und gerade Auslöschung findet nicht statt. Die reine Baumwolle und die Schießwolle zeigen demnach entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung. Dabei drängt sich nach den Angaben Chardonnets die Vermutung auf, daß zwischen den beiden Stadien verschiedene Übergänge liegen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, daß die Doppelbrechung bei steigendem Stickstoffgehalt sinkt, bei einer gewissen Stufe Null wird und dann wieder ansteigt. Dabei ändert sie auch ihren Charakter um, der bei niedrigem Stickstoffgehalt positiv, wie bei gewöhnlicher Baumwolle, bei höherem aber negativ ist.

Es zeigten z. B. 6 Proben folgende Resultate:

N in %	Charakter der Doppelbrechung	Stärke der Doppelbrechung	Farbe zwischen gekreuzten Nikols
10,54	positiv	stark	klareres Grau
10,97	positiv	schwach	graublau
12,13	negativ	schwach	bläulich
12,33	negativ	schwach	bläulich
12,80	negativ	stark	blau
13,22	negativ	stark	blau

Es sinkt also mit steigendem Stickstoffgehalte die Doppelbrechung, geht durch Null hindurch und steigt dann wieder. Bei niedrigem Stickstoffgehalt ist sie positiv, bei höherem negativ. Ferner hat der Vf. Versuche mit nitrierten Ramiefasern angestellt und gelangt dabei zu folgenden Resultaten: 1. Bei der Nitrierung wirkt die stark positive Doppelbrechung der Ramie, bis sie etwa bei 11,80% Stickstoff zu Null wird; bei noch weiter steigendem Stickstoffgehalt nimmt die Doppelbrechung wieder zu, wird aber jetzt negativ. 2. Durch Ammonsulfid wird die Nitrocellulose wieder in reine Cellulose umgewandelt. 3. Die Faser der reinen Ramie hat das Indexellipsoid eines optisch zweiachsigen positiven Kristalls, während die hochnitrierte das eines optisch zweiachsigen negativen Kristalls aufweist. 4. Eine Dehnung der Faser ruft positive akzidentelle Doppelbrechung hervor, einerlei, ob reine oder nitrierte Ramie vorliegt. 5. Die Achsen des Absorptionsellipsoides in künstlich gefärbten Fasern sind für nitrierte und reine Ramie gleich gelegen. 6. Die Lumineszenz der Fasern im ultravioletten Licht von 300—400 μ nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt ab, das ausgestrahlte Licht ist in allen Fällen am hellsten, wenn Faserrichtung und Polarisations Ebene gekreuzt sind. 7. Die Absorption im ultravioletten Licht von 280 μ Wellenlänge nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt zu, aber nicht wesentlich, doch ist der Unterschied gegen reine Ramie sehr groß. Das durchgelassene Licht ist bei den hoch und bei den niedrig nitrierten Fasern am hellsten, wenn Faserrichtung und Polarisations Ebene gekreuzt sind. 8. Phenol, Nelkenöl usw. kehren die negative Doppelbrechung der nitrierten Ramie in positive um, während andere Flüssigkeiten, wie Thymol und Zedernholzöl, sich nach dieser Richtung vollständig indifferent verhalten. 9. Die Festigkeit der Fasern nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt ab.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften der mit konz. Salpetersäure behandelten Baumwolle ist die erhöhte Affinität für alle Arten Farbstoffe mit Ausnahme des Methylblaus⁴⁾. Schon früher wurde gezeigt, daß mit Sal-

⁴⁾ E. Knecht und A. Lipschitz, Die Wirkung konz. Salpetersäure auf Baumwollcellulose. *J. Soc. Chem. Ind.* 33, 116 bis 122 [1914]; *Angew. Chem.* 27, II, 567 [1914].

¹⁾ Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulosen. Vereinigte Kunstseidefabriken A. G. Franz. Pat. 455 011.

²⁾ Dissertation. *Kunststoffe* 4, 211; *Angew. Chem.* 27, II, 210, 734 [1914].

³⁾ Mikrophotographischer Atlas der technisch wichtigen Faserstoffe 1908, 44; siehe auch: C. Häussermann, Über das Verhalten der Cellulose gegen reine Salpetersäure. *Angew. Chem.* 26, I, 456 [1913]; C. G. Schwalbe und August Schrimppf, Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen. *Angew. Chem.* 27, I, 662 [1914].

petersäure behandelte Baumwolle bis zu 13% einschrumpft. Dabei nimmt gleichzeitig die Zugfestigkeit ab. Die vorliegenden Versuche zeigen den großen Einfluß von Zeit und Temperatur bei der Säurebehandlung. So wird z. B. eine beträchtliche Festigkeitserhöhung erzielt durch Säurebehandlung bis zu 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur; nach 30 Minuten langer Behandlung nimmt die Festigkeit wieder ab und beträgt nach 32 Stunden weniger als ein Drittel der ursprünglichen. Die mikroskopische Untersuchung der säurebehandelten Baumwolle zeigte eine wesentliche Übereinstimmung mit der mercerisierten Faser. Die Analyse des durch dreistündige Behandlung mit Salpetersäure von 83° Tw. bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Nitroprodukte ergab: 40,23% C, 5,91% H, 2,14% N und 51,72% O. Gegen Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure verhält sich diese nitrierte Baumwolle wie gewöhnliche. In 20%iger Natronlauge löst sie sich bei Wasserbadtemperatur rasch auf. Eine Anzahl von Tabellen und Kurven veranschaulicht die Ergebnisse der angestellten zahlreichen Versuche.

Nach E. Berl und M. Isler⁵⁾ lassen sich die Nachteile des Naßspinnverfahrens bei der Herstellung von Nitro-seide dadurch vermeiden, daß man die wie gewöhnlich ausgeschleuderte feuchte Nitrocellulose mit 20–30% Wassergehalt in Äther-Alkohol löst, wobei vorteilhaft an Stelle des beim Trockenspinnverfahren angewandten Mischungsverhältnisses von 60 Teilen Äther und 40 Teilen Alkohol ein solches dient, welches nur etwa 40–50 Teile Äther und 60 bis 50 Teile Alkohol enthält. Man erhält sehr elastische, klare, in ihrem Querschnitt durchaus regelmäßige Fäden, wenn man an Stelle des bisher verwendeten Fällbades aus reinem Wasser ein solches aus erwärmtem, verd. Alkohol benutzt, wobei dieser zweckmäßig in Stärke von 25–50 Vol.-% zur Verwendung kommt. Ferner zeigte es sich, daß die Entfernung des Äthers aus dem koagulierten Produkt um so leichter vor sich geht, je näher das Koagulationsbad dem Siedepunkte des Äthers gehalten wird. Unter diesen Umständen ist die Erzielung von glasklaren durchsichtigen Fäden mit kreisrundem Querschnitt und einer Spinn-geschwindigkeit möglich, welche derjenigen des Trocken-spinnverfahrens mit 40–50 m in der Minute nicht nachsteht.

Eine Mitteilung über die Wiedergewinnung der Nitrier-abfallsäuren in der Kunstseidenindustrie⁶⁾ weist darauf hin, daß, auch wenn man die Nitriersäuren durch Zusatz von starken Säuren mehrmals aufbessern und regenerieren kann, sich doch zum Schluß ein Säuregemisch ergibt, das aufzufrischen sich nicht mehr lohnt. Durch Verkauf würden sich daraus nur geringe Vorteile erzielen lassen, dagegen hat es sich als lohnend erwiesen, diese Säuregemische voneinander zu trennen und die getrennt aufzufangenden Säuren entweder direkt weiter zu verwerten oder nach voraufgegangener Konzentrierung wieder im Betriebe zu verwenden. Zu diesen Zwecken wurden die sog. Denitrierungen eingerichtet, die im wesentlichen darin bestehen, daß man durch Erhitzen des Säuregemisches die Salpetergase aus der Mischsäure her austreibt und in einer Kondensationsvorlage diese Gase wieder zu Salpetersäure kondensiert. Eines der für diese Zwecke vielfach angewandten Systeme ist das nach Evers, welches es ermöglicht, sowohl die Schwefelsäure in hoher Konzentration und rein von organischen Substanzen und von nitrosen Verbindungen zu gewinnen, als auch die Salpetersäure in großer Reinheit in der Kondensationsanlage zu regenerieren.

Um die Wiedergewinnung von flüchtigen Lösungsmitteln beim Verspinnen von Kollodium auf Kunstseide und ähnliche Gespinnstfasern zu erleichtern⁷⁾, wird empfohlen, in wässrigen Lösungen von Körpern zu spinnen, die zugleich in Wasser und Alkohol löslich sind, und deren wässrige Lösungen für Alkohole eine größere Aufnahmefähigkeit be-

sitzen als für Wasser. Solche Stoffe sind Calcium-, Magnesium-, Zink- und Aluminiumsalze, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die Brom-, Chlor- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe der aliphatischen und aromatischen Reihe mit einem Siedepunkte über 100° können dazu gebraucht werden, um Luft von Alkohol und Ätherdämpfen zu befreien⁸⁾. Diese Körper besitzen ein ganz erhebliches Absorptionsvermögen für Alkohol und Äther und geben diese nur langsam und schwer an den Luftstrom ab, der darüber streicht. Infolge ihrer schwachen Dampfspannung werden sie selbst von dem durchstreichenden Luftstrom fast nicht mitgerissen, und durch ihren hohen Siedepunkt geben sie bei der Destillation den gelösten Alkohol und Äther leicht wieder ab.

Die Erscheinung des sog. Säurefraßes an Nitrokunstseiden tritt in der Praxis noch häufig auf. Äußerlich ist das Bild der Erscheinung sehr verschieden, es äußert sich oft in Gestalt weißer milchiger oder kalkiger Stellen oder durch Brüchigkeit und Morschheit der Fäden, je nach Umständen stärker oder schwächer, (siehe Angew. Chem. 26, II, 302). Nach Heermann⁹⁾, der sich neuerdings wieder mit der Frage beschäftigte⁹⁾, wird die Stabilitätsprobe bei Nitro-seiden in der Weise durchgeführt, daß die neutral reagierende Seide (sauer reagierende Seide muß vorher mit destilliertem Wasser bis zum Eintritt neutraler Reaktion gewaschen werden) eine Stunde im Trockenschranke bei 135–140° erhitzt und dann geprüft wird: 1. auf freie Schwefelsäure, 2. auf stattgehabte Schwärzung oder Bräunung. Die Prüfung auf Festigkeit ist von sekundärer Bedeutung, da der Festigkeitsrückgang nur eine Folge der Schwefelsäurespaltung und der Carbonisation ist. Tritt nach der Erhitzung freie Schwefelsäure auf und schwärzt oder bräunt sich die Seide auffallend, so hält die Kunstseide die Stabilitätsprobe nicht aus; dann enthält sie Verbindungen, die der Ware schädlich sein können. Die Temperatur von 140° als Höchsttemperatur wurde von Heermann gewählt, weil dies beispielsweise die Konditioniertemperatur für alle Kunstseiden der Elberfeld-Barmer Seidentrocknungs-A.-G. ist, und man verlangen kann, daß die Ware die Trocknungstemperatur aushält. In welcher Weise die schädlichen und unschädlichen Schwefelsäureester an Cellulose gebunden sind, läßt sich gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Anschließend an die Mitteilungen Heermanns bemerkt Briggs¹⁰⁾, daß der Fabrikant die Nitrierung seiner Baumwolle derart leiten muß, daß er die Bildung von Schwefelsäureestern soweit als möglich beschränkt. Dies kann nach Cross, Bevan und Jenks¹¹⁾ dadurch bewirkt werden, daß man das Material längere Zeit in die Nitriersäure taucht. Bei längerer Behandlung wird der zuerst entstandene Schwefelsäureester von der Salpetersäure zersetzt, die ihren Platz in der Verbindung mit der Cellulose einnimmt. Wenn ferner — angenommen, es werde eine kleine Menge Schwefelsäureester gebildet — die Nitrobaumwolle bis zur neutralen Reaktion mit basischem Calciumcarbonat enthaltendem Wasser gewaschen wird, so wird der saure Schwefelsäureester vollständig mit Calcium abgesättigt, und nachfolgendes Kochen mit Wasser wird das stabile Calciumsalz nicht hydrolysieren; der Schwefelsäureester wird in der Kunstseide bleiben. Wenn aber die Nitrobaumwolle durch längeres Kochen mit saurem Wasser stabilisiert werden soll, wird der Schwefelsäureester in der sauren Beschaffenheit bestehen bleiben und während andauernden Kochens langsam hydrolysiert werden, bis die gebundene Schwefelsäure schließlich eliminiert ist und ein stabiles Cellulosenitrat erreicht wird. Dann kann das Pro-

⁸⁾ Verfahren zur Wiedergewinnung in der Luft enthaltener Alkohol- und Ätherdämpfe. Th. Chandelon, Fraipont, Belgien. Angew. Chem. 26, 175 [1913]. D. R. P. 254 913; siehe auch D. R. P. 267 509. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel Alkohol und Äther durch Abkühlung der mit den Dämpfen erfüllten Luft. M. Denis.

⁹⁾ P. Heermann, Der Säurefraß bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. Färber-Ztg. (Lehne) 24, 6 [1913].

¹⁰⁾ J. F. Briggs, Der Säurefraß bei Nitrokunstseiden und die Stabilitätsprobe. Färber-Ztg. (Lehne) 24, 73 [1913]; Angew. Chem. 26, II, 303 [1913]; siehe auch Angew. Chem. 26, I, 660 [1913].

¹¹⁾ Ber. 34, 2496 [1901].

⁵⁾ Verfahren zum Verspinnen von Nitrocellulosequellen zum Zwecke der Herstellung von Fäden, künstlichem Roßhaar, künstlichem Stroh usw. D. R. P. 273 936; Angew. Chem. 27, II, 391 [1914].

⁶⁾ Kunststoffe 3, 199.

⁷⁾ J. Delpech, Paris, Belg. Pat. 263 359. Franz. Pat. 16 214. Zus. zu franz. Pat. 439 721; J. Duclaux.

dukt bis zur neutralen Reaktion gewaschen werden. Angenommen, der Schwefelsäureester verbleibt in der Nitrobaumwolle in Form des stabilen Calciumsalzes, so wird dieses Calciumsalz zusammen mit dem Nitrat im Denitrierungsstrom nicht verseift werden. Wenn die Denitrierung mit Magnesiumsulfhydrat erfolgt, wird die Kunstseide den Celluloseschwefelsäureester in Form des verhältnismäßig stabilen Magnesiumsalzes zurückhalten. Dieser Ester wird nur so lange stabil sein, als er das Magnesium oder Calcium in Verbindung mit der Celluloseschwefelsäure behält. Wenn die Kunstseide in irgendeinem Behandlungsstadium gesäuert wird, z. B. nach dem Bleichen oder beim Färben, wird das Magnesium oder Calcium verdrängt. Diese Gefahr könnte vermieden werden, wenn der Bleicher oder Färber nur Essigsäure zum Absäuern der Seide gebrauchen würde, da diese die Base aus dem neutralen Salz der Schwefelsäureester nicht verdrängen kann. Denselben Gedanken verfolgt P. Weyrich¹²⁾, welcher, um das stellenweise Zerstücktwerden von Farben zu verhüten, empfiehlt, dem letzten Bade, welches die Kunstseide passiert, 8—12% Natriumacetat zuzusetzen, damit die ev. vorhandene freie Schwefelsäure neutralisiert und durch freie Essigsäure ersetzt werden kann.

2. Kupferammonseiden.

Die in der Kälte bereitete Kupferoxydammoniaklösung enthält¹³⁾ eine erhebliche Menge kolloidalen Kupferoxydammoniakhydrates, dagegen verhältnismäßig wenig freies Kupferoxydhydrat, welches letzteres auch gegenüber der Cellulose nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Löslichkeit der Cellulose ist vielmehr proportional der Konzentration des kolloidalen Kupferoxydammoniakhydrates. Die Cellulose absorbiert wachsende Mengen des letzteren und geht dadurch so lange in Lösung, bis ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase erreicht ist. Der stark hydratisierte kolloidale Komplex nimmt auch seiner Konzentration entsprechende Mengen Ammoniak auf, wodurch er beständiger wird.

Auf Verbesserungen in der Herstellung von Lösungsmitteln für Cellulose bezieht sich ein Verfahren von A. P e r l und P. S p e n c e and Sons Ltd.¹⁴⁾ Kupfer wird in viel feinerer Verteilung als bisher dadurch für die Herstellung einer Kupferlösung nutzbar gemacht, daß es aus einer geeigneten Kupfersalzlösung durch ein lösliches reduzierendes Mittel gefällt und dann mit Luft oder einem anderen Oxydationsmittel und Ammoniak in Gegenwart von genügend Wasser behandelt wird. Es lassen sich auf diese Weise Kupferoxydhydratlösungen in viel kürzerer Zeit herstellen, als wenn man metallisches Kupfer in anderer Form behandelt. Als Reduktionsmittel wird Titansulfat vorgeschlagen. Oder es wird¹⁵⁾ fein verteiltes Kupfer in geeigneten Mengen auf der Faser niedergeschlagen. Die Mischung ist dann der Einwirkung eines oxydierenden Mittels, z. B. von Luft, ferner von Ammoniak und Wasser auszusetzen.

Die Bildung eines besonders lichtlöslichen Kupfersalzes wird in Aussicht gestellt, wenn man gleichzeitig, während eine nicht vollständige Umsetzung eines Cuprisalzes vorgenommen wird, noch Kohlensäure hinzufügt. Vom Kupfersulfat ausgehend, wird z. B. nur so viel Ätznatronlauge zugesetzt, daß gleichzeitig ein Gemisch von Kupferoxydhydrat und basischem Kupfersulfat und durch Hinzufügung von Bicarbonat auch Kupfercarbonat entsteht. Eine künstliche Herabsetzung der Temperatur macht sich weder bei der Fällung des Hydrates, noch bei der späteren Auflösung der Cellulose nach Ammoniakzusatz erforderlich¹⁶⁾. Ähnlich ist der Inhalt eines Patentes der Glanzfäden-A.-G. Berlin¹⁷⁾.

¹²⁾ Über einen bei Kunstseide durch Säurefraß entstandenen Fehler und seine Verhütung. Färber-Ztg. (Lehne) **25**, 114; Angew. Chem. **17**, II, 376 [1914].

¹³⁾ E. C o n n e r a d e, Die Einwirkung von ammoniakalischem Kupferoxydhydrat auf Cellulose. Bil. Soc. Chim. Belg. **28**, 176—186 [1914]; Angew. Chem. **27**, II, 661 [1914].

¹⁴⁾ Brit. Pat. 25 532.

¹⁵⁾ Brit. Pat. 25 533; siehe auch Brit. Pat. 25 334.

¹⁶⁾ Verfahren zur Erzeugung von zur Herstellung von Kupferoxydammoniak besonders geeigneten Kupferverbindungen. Ph. F r i e d r i c h, Halensee. Österr. Pat. 58 299.

¹⁷⁾ Verfahren zur Herstellung haltbarer Kupfersalze für Kupferoxydammoniakcelluloselösungen. D. R. P. 269 787; Angew. Chem. **27**, II, 216 [1914].

Man kann bei der Herstellung der Kupferoxydammoniakcelluloselösungen die künstliche Kühlung entbehren und ein haltbares Kupfersalz gewinnen, wenn man Kupfersulfatlösungen mit einer zur vollständigen Fällung des Kupfersalzes ungenügenden Menge Natronlauge versetzt und dann gelöstes Bicarbonat oder andere saure Salze zugibt, wobei die Fällung der Kupfersalze durch weiteren Zusatz von Natronlauge nach dem Bicarbonatzusatz vollendet werden kann. Bei dieser Art der Ausfällung hat sich gezeigt, daß das Bicarbonat nicht in Carbonat übergeführt wird und dann wie dieses wirkt, sondern daß ein eigenartiges Kupfersalz ausfällt. Man erhält aus dem so hergestellten Kupfersalz, das vielleicht ein Gemisch von basischem Sulfat, basischem Carbonat und Hydroxyd ist, aber auch eine besondere Verbindung sein kann, mit Leichtigkeit 15%ige Spinnlösungen, die sich besonders gut zur Herstellung von Kunstseide eignen, weil die Lösungen infolge des niedrigen Ammoniak- und des hohen Zellstoffgehaltes außerordentlich viscos und fadenziehend sind, und weil schon mit bedeutend schwächeren Fällmitteln als sonst Gebilde unmittelbar ausgefällt werden können.

Es zeigte sich, daß man die Entfernung der Alkalisalze durch Krystallisation aus den Kupferlösungen vollständig umgehen und eine große Menge Ammoniak sparen kann, wenn man zunächst das Kupfersalz unter Rühren mit einer glycerinhaltigen Kochsalzlösung vermischt, dann mit einer wässrigen Ammoniaklösung bestimmter Stärke und mit einem bestimmten Gehalt an Ätzkali behandelt. In einer solchen Lösung löst sich das Kupfersalz vollständig auf. Gibt man zu einer solchen Lösung Cellulose, so entsteht sofort eine viscose Flüssigkeit, die man beliebig mit Wasser verdünnen kann. Die Auflösung des Kupfersalzes wie der Cellulose findet bei jeder Temperatur statt, auch beim Abkühlen auf 0° scheidet sich nichts ab. Die erhaltene Lösung kann daher ohne weitere Verbreitung zur Herstellung von Fäden Verwendung finden, sie ist, in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, fast unbegrenzt haltbar. Als Mengenverhältnisse werden angeführt 120 kg Kupfersulfat mit 200 l einer Lösung, die 1—2% Chlornatrium und 2,25—3 l Glycerin enthält. Dazu kommen 300 l Ammoniak vom spez. Gew. 0,91, worauf Lösung eintritt. Hinzuzufügen sind schließlich 200 l Natronlauge vom spez. Gew. 1,125 bis 1,2 und 50 kg Cellulose¹⁸⁾.

Wasserlösliche Ester des Glycerins oder des Glykols werden als vorzügliche Mittel genannt, die Ausscheidung von unlöslichen Kupferverbindungen aus Kupferoxydammoniak während des Lösungsprozesses nicht nur in der Kälte, sondern auch bei Temperaturen bis zu 25° gänzlich zu verhindern. Selbst bei Gegenwart größerer Mengen der genannten Ester werden homogene und gut verspinnbare Lösungen erhalten. Am geeignetsten für diesen Zweck erweisen sich die Essigsäure- und Ameisensäureester des Glycerins, die Acetine oder das Diformin. Bei Zugabe von größeren Mengen, z. B. 15—30% vom Gewicht der Baumwolle wird die gelöste Cellulose auch vor der Oxydation durch das Kupferoxydammoniak geschützt, und es zeigte sich ferner, daß der gewonnene Faden besonders in nassem Zustande höhere Festigkeit besaß¹⁹⁾.

Versuche haben ergeben, daß es gelingt, Lösungen mit einem bis jetzt noch nicht erreichten Kupfergehalt darzustellen, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt. 100 cc Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 werden bei niedriger Temperatur mit 25 g Chlorammonium versetzt, und in diese Flüssigkeit 25 g Kupferoxydul eingebracht. Diese gehen hierbei vollkommen und schnell in Lösung. Hiernach werden bei Aufrechterhaltung der niedrigen Temperatur 25 cc Kalilauge von 28% oder eine entsprechende Menge Natronlauge hinzugefügt und gut durchgemischt. Dersich bildende

¹⁸⁾ Verfahren zur Herstellung viscoser Celluloselösungen. O s k a r M ü l l e r. Franz. Pat. 451 406; siehe auch schweiz. Pat. 57 951. Verfahren zur Herstellung sehr konz. Celluloselösungen. Compagnie Française des applications de la Cellulose in Fresnoy le Grand; ferner D. R. P. 260 650. Verfahren zur Herstellung konz. ammoniakarmer Kupferoxyd-Ammoniakcelluloselösungen. Hanauer Kunstseidenfabrik. Angew. Chem. **26**, II, 407 [1913].

¹⁹⁾ Herstellung von haltbaren Kupferoxydammoniakcelluloselösungen. D. R. P.-Ann. E. 18 037.

hellblaue Niederschlag setzt sich, sofern die Flüssigkeit in der Kälte aufbewahrt wird, in 2—3 Stunden ab. Die überstehende Lösung, die einen erheblichen Kupfergehalt besitzt, wird abfiltriert und löst Cellulose in hohem Grade²⁰⁾.

Unter Cuproid versteht man ein auf chemischem Wege nach einem Spezialverfahren der Firma Wassermann & Jäger, Kalk bei Köln, hergestelltes Kupferpräparat in Pulverform. Die Lösungsflüssigkeit für Cellulose wird mit diesem Produkt in der Art bereitet, daß man das Kupferpräparat in eine entsprechend starke Ammoniakflüssigkeit einbringt. Als Vorteile werden zunächst die pulverförmige Beschaffenheit genannt, welche eine größere Angriffsfläche garantiert als kleine Kupferteilchen, und infolge davon die Bildung von Metallammoniumverbindungen von hohem Kupfergehalt und großer Lösungsfähigkeit für Cellulose. Im Vergleich zu den anderen Präparaten soll die Herstellungszeit bedeutend abgekürzt werden²¹⁾.

Es wurde festgestellt, daß ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür zur Darstellung beständiger und hochprozentiger Spinnlösungen geeignet sind²²⁾. Infolge des Reduktionsvermögens des Kupferchlorürs wird die Cellulose auch beim Auflösen in Kupferchlorürammoniak im Gegensatz zum Kupferoxydammoniak und Kupferoxydchloridammoniak vor Oxydationswirkungen geschützt, selbst wenn man ohne Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Kupferchlorür kann aber auch zum Anreichern von Kupferoxydammoniaklösungen an Cellulose und zum Beständigmachen derartiger Lösungen dienen. Wird in eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Kupferoxydammoniaklösung Cellulose so lange eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst, so können nach Zusatz von Kupferchlorür bei gleichbleibendem Ammoniakgehalt weitere Mengen von Cellulose darin aufgelöst werden, und zwar bis zur Bildung derartig hochprozentiger Lösungen, wie sie mit Kupferoxydsalzen nicht erhältlich sind. Mischt oder vermählt man trockene Cellulose mit trockenem Kupferchlorür innig in molekularem Verhältnis, so erhält man ein bei Luftabschluß unbegrenzt haltbares und jederzeit verwendbares Pulver, das mit konz. wässriger Ammoniakflüssigkeit sofort eine gut verwendbare Spinnlösung gibt.

Zum Fällen der Kupferoxydammoniakcelluloselösungen bei der Fadenbildung werden dem Fällbade aus alkalischen Salzlösungen z. B. einer Nitratlösung, genügende Mengen von Nitriten zugesetzt. Dadurch soll nicht nur die Schnelligkeit der Fällung beträchtlich erhöht werden, sondern es soll auch ein Faden entstehen, der an Festigkeit und Elastizität den Produkten überlegen ist, die mit anderen kombinierten Salzlösungen, mit Säuren oder Natronlauge erhalten werden können. Mit Präzisionsinstrumenten ausgeführte Untersuchungen ergaben in allen Fällen, daß die Stärke und Elastizität der nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden ungefähr 50% höher sind als die der besten seither erhaltenen Fäden²³⁾.

Man erhält Fäden mit besonders wertvollen Eigenschaften, wenn man den Fällbädern bei der Herstellung von Kunstseide aus Kupferoxydcelluloselösungen reduzierende Stoffe wie Natriumarsenit, Natriumformiat oder Natriumsulfit hinzusetzt. Diese Stoffe sollen Veranlassung zur Bildung eines an Oxycellulose armen Fadens geben, dem eine besondere Haltbarkeit zugeschrieben wird. Auf solche Weise hergestellte Fäden zeigten eine Elastizität von 206, 247, 207 auf 1 m Länge, gegenüber 128, 162 und 104 bei Fäden, die mit Bädern aus Schwefelsäure, Natronlauge oder alkalischen Salzbädern erhalten wurden²⁴⁾.

²⁰⁾ Verfahren zur Herstellung von Lösungsflüssigkeit für Cellulose. D. R. P. 274 658. Max Wassermann, Kalk bei Köln. Angew. Chem. 27, II, 437 [1914].

²¹⁾ Kunststoffe 3, 17.

²²⁾ Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films, sowie künstlichen Roßhaares mittels hochprozentiger Celluloselösungen. Österr. Pat. 57 698. Vereinigte Kunstseidefabrik A. G., Kelsterbach a. M.

²³⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Amer. Pat. 1 034 235. J. Hermanns in Herrenhausen bei Hannover und E. de Haën, Chem. Fabrik List in Seelze.

²⁴⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniakcelluloselösungen. Franz. Pat. 15 861. Zus. zu franz. Pat. 440 907.

Es ist bekannt, daß konzentrierte Natronlauge besonders in der Wärme ein Fällmittel für Kupferoxydammoniakcelluloselösungen darbietet. Auch schwächere Natronlauge, bis zu 5%, wirken noch fällend und geben zunächst Kupfernatroncellulosen. Die Schnelligkeit der Fällung ist um so geringer, je schwächer der Gehalt des Fällbades an Alkali ist. Dies ist ein Übelstand für das Spinnen, denn der Faden kann dann nur langsam aufgewickelt werden. Es gelang nur eine Natronlauge unter 5% Gehalt anzuwenden, wenn man geeignete Transportvorrichtungen benutzte, eine konzentrierte Kupfercelluloselösung verwandte und die koagulierten Produkte mit einer konzentrierten Lauge oder einer Säure nachbehandelte. Den Gehalt des Fällbades an Alkali kann man bedeutend herabsetzen, ohne daß die fällende Wirkung des Bades vermindert wird, wenn man dem Fällbade Natriumlactat oder Natriumglykolat, zwei leicht lösliche Salze, hinzugibt. Verwendet man ein solches Bad bei höheren Temperaturen, z. B. bei 50—70°, so erhält man mit einer Natronlauge von nur 2½% direkt Fäden von solcher Festigkeit, daß sie sich mit derselben Schnelligkeit aufspulen lassen wie Fäden, die mit konzentrierter Natronlauge gefällt sind. Mit gleichem Erfolge lassen sich auch die Salze anderer Oxyssäuren verwenden, z. B. die der Weinsäure oder Citronensäure. Nach vollkommener Entkupferung hat man reine Produkte von bemerkenswertem Glanze und großer Festigkeit und Elastizität. Die oxysauren Salze können auch schon der Spinnlösung zugesetzt werden²⁵⁾.

Nach einem anderen Verfahren werden zum Koagulieren der Kunstfäden Fällbäder angewandt, die 40 Proz. Natronlauge und 4% Diastase bei 40—50° enthalten²⁶⁾. In einem späteren Patent²⁷⁾ wird eine schwächere Natronlauge mit 16—21% NaOH mit 3,5—4% Diastase vorgeschlagen. Die Verstärkung der Cellulosefaser durch die Diastase in Gegenwart schwacher Alkalien ist genügend, um eine vollkommene Koagulation und ein Produkt von bemerkenswerter Elastizität zu erzeugen.

Nach E. Tiele²⁸⁾ stellt man Fäden her mit Hilfe von Ätzkalilauge von weniger als 5% Alkali, die mit Salzen, Alkoholen und analogen neutralen, wasserlöslichen Stoffen versetzt ist.

Die aus der Hopfenranke oder verwandten Pflanzen gewonnenen Fasern werden zur Herstellung einer Spinnlösung mit Kupferoxydammoniak in Vorschlag gebracht. Auf diese Weise soll ein Abfallprodukt zur Verwendung gebracht werden, auch soll die Faser die Eigenschaft besitzen, sich leichter und schneller zu lösen als andere Faserstoffe. Den entstandenen Fäden wird Zartheit und Festigkeit nachgerühmt. Sie sollen die Nachbehandlung gut vertragen und den aus anderen Rohmaterialien gebildeten Fäden an Festigkeit und Geschmeidigkeit sogar überlegen sein. Die Hopfenranken werden gewaschen, entblättert und in Stücke von 3—5 cm Länge geschnitten. Alsdann werden sie in einem Kessel mit Wasser gebracht, dort mit Soda und Schmierseife behandelt und etwa eine Stunde der Kochhitze ausgesetzt. Die Bastfasern trennen sich dann vom Holzkörper und können abgezogen werden. Auf 2 kg Ranken erhält man etwa 200 g Faser²⁹⁾.

Zur Herstellung von Cellulosewatte (künstlicher Baumwolle)³⁰⁾ wird Cellulose in einem schwach alkoholischen Bade von Fettstoffen befreit, stark ausgedrückt und mit Chlorkalklösung gebleicht. Alsdann folgt eine Behandlung mit einem schwachen Natrium- und Kaliumcarbonatbade, sorgfältiges Waschen und Abschleudern. Nach erfolgter

²⁵⁾ Verfahren zur Herstellung von Fäden oder Kunstprodukten mittels einer ammoniakalischen Kupferoxydcelluloselösung. Franz. Pat. 454 871. Vereinigte Glanzstoffabriken A. G. und E. Bronner.

²⁶⁾ D. R. P. 250 357; Angew. Chem. 25, 2381 [1912].

²⁷⁾ Verbesserungen an alkalischen Fällbädern zum Fällen von Kupferoxydammoniakcelluloselösungen für die Herstellung künstlicher Seide und ähnlicher Produkte. Franz. Pat. 17 170. Zus. zu franz. Pat. 445 896. E. G. Legrand.

²⁸⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Belg. Pat. 254 161. E. Tiele, Berlin-Halensee.

²⁹⁾ Verfahren zur Herstellung von Kunstseide. D. R. P. 256 351. C. A. Müller und D. Wolf, Teplitz-Turn.

³⁰⁾ Herstellung von Cellulosewatte. Franz. Pat. 447 068. Alfred Bloch.

Lösung in Kupferoxydammoniak wird unter Druck filtriert. Die Abflußöffnungen des Filters befinden sich über dem Einsatz einer Zentrifuge, wie sie in dem belgischen Patent vom 18. August 1911 von Bloch beschrieben ist. Eventuell setzt man auf 1 l Lösung 1 g Ricinusöl zu. In den Fälltrog der Zentrifuge kommt eine große Menge Wasser und ein gewisses Quantum Schwefelsäure.

Beim einwandfreien Fällen der Celluloselösungen mit Alkalilauge kommt es darauf an, daß das in der Lösung enthaltene Ammoniak so gelockert wird, daß es leicht entweichen kann. Das Erwärmen der Kupferoxydammoniaklösung vor dem Eintreten in die Fällungslauge, die alsdann kalt sein kann, hat vor der Verwendung warmer Lauge den Vorteil, daß die Erwärmung auf die einfachste Art und Weise bewerkstelligt werden kann, was sich bei großen Mengen Fällflüssigkeit niemals so gleichmäßig durchführen läßt. Man braucht zum Zwecke der Erwärmung nur die Lösung, ehe sie im Fällbad eintritt, an einer konstanten Wärmeleitung vorbeizuführen. Noch bessere Resultate sollen indessen erzielt werden, wenn man die Lösung vorher erwärmt und dann auch noch in erwärmte Natronlauge eintreten läßt. Die Dissoziation der Lösung geht dann noch rascher vor sich, so daß man die Abzugsgeschwindigkeit der gesponnenen Fäden wesentlich erhöhen kann³¹⁾.

Nach einem Verfahren der Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld³²⁾ werden die einem warmen Zuckernatronfällbad entsteigenden Fäden zusammengeführt und auf eisernen Trommeln aufgenommen, dann mit warmem Wasser nur so lange abgespritzt, bis die anhaftende Natronlauge entfernt ist, was an dem Klarwerden des Fadens ersichtlich ist. Dann wird unter geeignetem Rotieren der Trommeln in warmem Wasser, zwecks leichter Loslösung, abgewickelt und schließlich über eine geheizte Platte oder Trommel der Zwirnspeule zugeführt. Zwischen Trockenvorrichtung und Zwirnspeule benetzt man das warme Faserbündel behufs Kühlung, Minderung der Sprödigkeit, der Spannung, zur Erhöhung der Zwirnbarkeit, sowie zum Einschmieren des Läufers der Ringzwirnspeule mit schwachem Seifenwasser. Die Entkupferung geschieht in Strangform durch Behandlung mit Säure, Waschen und Trocknen.

Viscoseseide.

Zur Herstellung einer Viscoselösung mittels Holzcellulose werden entsprechende Cellulosepräparate 2—3 Stunden mit 18%iger Natronlauge behandelt und nach Ablassen der Lauge gepreßt, bis die Masse das 3—4fache der ursprünglichen Cellulose beträgt. Man bringt nun die feinzerteilte Alkali-cellulose in einen drehbaren Behälter, der nach Art eines Butterfasses angetrieben werden kann. Die entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff wird zugesetzt, dann gibt man nach Bildung des Xanthates die Masse in einen vertikalen Behälter mit konischem Boden, der mit einem Siebe und einem Entleerungsboden versehen ist. Man füllt den Behälter mit kaltem Wasser und bringt ein Rührwerk in Gang. Nach einigen Minuten wird der Entleerungshahn geöffnet, welchem eine rötliche Flüssigkeit entläuft. Dem kalten Wasser kann eine geringe Menge einer organischen Säure, z. B. Essigsäure, zugesetzt werden. Das Verfahren soll nicht nur einen großen Teil der schädlichen Nebenprodukte, sondern auch überschüssigen Schwefelkohlenstoff entfernen. Das gereinigte Xanthat gelangt in das Lösungsgefäß, wo es mit schwacher Natronlauge verflüssigt wird. Den Fäden, welche mit einer solchen Viscose hergestellt werden, wird eine bessere Beschaffenheit nachgerühmt als denjenigen, welche mit nicht gereinigter Cellulose gewonnen sind³³⁾.

³¹⁾ Verfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose unter Verwendung von Ätzkalilauge als Fällmittel. D. R. P. 255 549. Hanauer Kunstseidefabrik A. G.; Angew. Chem. 26, II, 175 [1913].

³²⁾ Verfahren zur kontinuierlichen oder nur beschränkt unterbrochenen Herstellung von Cellulosefäden. D. R. P. 259 816; Angew. Chem. 26, II, 330 [1913].

³³⁾ Verfahren zur Herstellung einer Viscoselösung mittels Holzcellulose. Franz. Pat. 462 147. Arnold Bernheim.

Kunstseidefäden von guten Eigenschaften werden erhalten, indem man die Viscose in ein Koagulationsbad aus starken Säuren bringt, z. B. in ein solches aus verdünnter Schwefelsäure. Die besonderen Bedingungen der Einführung der Lösung, Größe und Temperatur des Bades, Schnelligkeit des Durchnehmens des Fadens durch das Bad, sind so gewählt, daß die Fäden, die aus einem ersten Bade kommen, noch wasserlöslich sind. Die erhaltenen Fäden können auf Haspeln, Spulen usw. aufgewickelt werden, ohne zu zerreißen und ohne zu verkleben. Die Überführung in unlösliche Kunstseidenfäden erfolgt indessen erst dadurch, daß man in einem zweiten Bade aus 4—10%iger Schwefelsäure behandelt. Auf diese Weise sollen sehr glänzende feste Fäden von großer Elastizität, Haltbarkeit und seidenartigem Aussehen erhalten werden. Statt Schwefelsäure können auch andere starke Mineralsäuren angewandt werden. Das zweite Bad, in welchem die endgültige Bildung der unlöslichen Fäden vor sich geht, kann aus einer Mineralsäure oder aus einer Salzlösung, wie Kochsalzlösung, Bisulfat oder Natriumsulfatlösung, bestehen. Dazu kann mehr oder weniger Mineralsäure gesetzt werden. Das zweite Bad kann auch weggelassen werden, wenn man die Konzentration des ersten Bades, die Dauer des Durchgehens des Fadens, die Schnelligkeit des Aufwickelns und den Lauf des Fadens zwischen dem Bade und dem Hasep so einstellt, daß die Menge Säure oder säureartig wirkender Lösung, die durch den Faden aufgenommen wird, genügt, allmählich und vollständig das Alkali in dem aufgewickelten Faden zu neutralisieren, der dadurch unlöslich wird. Die Arbeitsbedingungen und die Behandlung hängen von dem Reifegrade und der Zusammensetzung der verwendeten Viscose ab und müssen von Fall zu Fall ausprobiert werden³⁴⁾.

Eine weitere Erfindung besteht darin, daß den Viscoselösungen eine geringe Menge Ammoniak zugesetzt oder ein Teil des zur Herstellung von Viscose dienenden Ätzkalis durch Ammoniak ersetzt wird. Die erhaltenen Fäden sind zuerst glanzlos und weich, wenn sie durch Schwefelsäure koaguliert werden; sie werden aber nach einiger Zeit durchscheinend und fest genug, um unmittelbar nach dem Waschen abgespult zu werden. Viscoselösungen, welche Ammoniak enthalten, sind auch sehr geeignet, um in konzentrierten Salzlösungen in Gegenwart oder Abwesenheit von freier Säure versponnen zu werden³⁵⁾.

Ein Verfahren von Courtauld & Co.³⁶⁾ bedient sich als Fällbad eines Gemisches von verdünnter Schwefelsäure, Natriumsulfat und einer geringen Menge Zinksulfat.

Nach P. Girard³⁷⁾ führt man die rohe Viscose in ein erhitztes Metallsalzbad ein, dann wird in ein saures Bad gebracht, gewaschen und getrocknet. Friedrich Küttner und P. Girard benutzen als Fällbad ein Gemisch aus Salzlösungen und Säuren³⁸⁾.

Nach Antoine Boisson³⁹⁾ kommt als Fällungsmittel ein Sulfat und eine Säure in Betracht. Als erstes Bad wird ein solches mit Ammoniumsulfat, als zweites ein Salzsäurebad empfohlen.

Ein französisches Patent von Küttner⁴⁰⁾ empfiehlt ferner ein solches aus 27% Natriumbisulfat und 12% Natriumsulfat bei 50°. Bei Zimmertemperatur würde die fällende Wirkung zu schwach sein, um zu brauchbaren Fäden zu führen. Nach dem Fällen läßt man in einer

³⁴⁾ Verfahren zur Herstellung von Seidenfäden aus Viscose. Franz. Pat. 449 536. Chem. Fabrik von Heyden A. G.

³⁵⁾ Verfahren zur Herstellung von Viscoseseide. Franz. Pat. 451 156. Chem. Fabrik von Heyden A. G.; siehe auch Verfahren zur Herstellung von Films, Fäden, Bändern usw. Franz. Pat. 446 449. Chem. Fabrik von Heyden A. G.

³⁶⁾ Koagulierbar für die Herstellung von Fäden, Bändern usw. Schweiz. Pat. 57 506.

³⁷⁾ Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und anderer Cellulosegebilde aus Viscoselösungen. Belg. Pat. 247 990; siehe auch das belg. Pat. 247 992 von P. Girard.

³⁸⁾ Belg. Pat. 248 154.

³⁹⁾ Verfahren zum Koagulieren der Cellulosexanthogenatlösung. Franz. Pat. 16 655. Zus. zum franz. Pat. 436 590.

⁴⁰⁾ Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide mit Viscose. Franz. Pat. 451 276. F. r. K ü t t n e r; siehe auch franz. Pat. 453 569; derselbe Patentnehmer.

sauren wässrigen Flüssigkeit rotieren, z. B. in einer 7%igen Bisulfatlösung. Wasser kann zum Entfernen der nach dem Fällen anhaftenden Kryställchen nicht genommen werden, da der Faden zunächst noch wasserlöslich ist; er geht erst allmählich durch die Wirkung des mitgenommenen Bisulfates in wasserunlösliches Cellulosehydrat über. Die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Fäden haben eine Widerstandsfähigkeit von 20 kg auf den Quadratmillimeter. Der Querschnitt zeigt eine abgeplattete Form mit Rinnen.

Zur Fällung von Viscose wird folgende Mischung empfohlen⁴¹⁾: 9 l konz. Kochsalzlösung und 1 l konz. Salzsäure des Handels werden mit 3—4% freier Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Die Salzsäure wirkt weniger zerstörend auf die Apparate und die Kleider als die Schwefelsäure. An Stelle des Kochsalzes können alle löslichen Alkalisalze verwendet werden, ferner Erdalkali und sogar Schwermetallsalze, Chloride, Sulfate und andere, besonders die Salze und Oxyde, die sich in Chloride in Gegenwart von Salzsäure verwandeln. Das Fällbad darf nur schwach erhitzt werden. Die verhältnismäßig niedere Temperatur verhindert die rasche Entwicklung von Gasen, wie Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure, und es wird so ein glatter und glänzender Faden von guten Festigkeitseigenschaften erhalten. Eine vorherige Reinigung der rohen Viscose ist nicht unbedingt erforderlich, jedoch muß die Viscose eine geeignete Zusammensetzung haben, die in weiten Grenzen schwanken kann. Die mit dem Kochsalz-Salzsäurebad gefällten Fäden zeigen durch die Zersetzungsprodukte der Viscose eine ziegelrote Farbe, die an Stärke noch zunimmt, wenn man die Fäden einige Zeit an der Luft stehen läßt. Um diese Unreinigkeiten zu entfernen, ist es vorteilhaft, die Fäden durch ein zweites Bad von derselben Zusammensetzung zu nehmen wie das erste.

Nach den Anschauungen einer Patentschrift der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G.⁴²⁾ ist es vorteilhaft, diejenigen Säuren allein oder mit ihren Salzen anzuwenden, die mit dem Natron der Viscose zerfließliche Salze bilden. Man verwendet als Salze, welche die Einwirkung der Säure verstärken sollen, nicht Sulfate, sondern z. B. das Natronsalz der gewählten Säure. Als billige Säuren sind zu nennen besonders die nichtflüchtigen Verbindungen der Fettreihe, wie Milchsäure und Glykolsäure. Fügt man z. B. zu einem Liter einer gesättigten Natriumlactatlösung 140 g Milchsäure, so erhält man ein für die Fällung der Viscose geeignetes Bad, welches für das Zentrifugenspinnverfahren vorteilhaft ist und gestattet, die Fäden mit genügender Schnelligkeit aufzuspulen. Das Fällbad wird erhitzt angewendet.

(Fortsetzung folgt.)

Eine empfindliche Torsionswaage und ihre Anwendung auf die Bestimmung von Flüssigkeitsdichten.

Von Dr. FR. VOLLER, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 12./12. 1914.)

Die Verwendung der Federwagen hat sich bisher, abgesehen von den bekannten Hausstandwagen und ähnlichen größeren Meßgeräten, in sehr engen Grenzen gehalten. Alle Versuche, das Prinzip auch für feinere und empfindlichere Messungen zu benutzen, wurden mit mehr oder minder großem Mißtrauen angesehen. Dies wurde und wird auch noch in der Hauptsache mit der Veränderlichkeit der elastischen Eigenschaften der Federn begründet. Des weiteren wird auch die Abhängigkeit der Schwerkraft von der geographischen Breite und der Meereshöhe des Verwendungs-ortes angeführt, aus der sich ja allerdings die Notwendigkeit

ergibt, die Messungen an allen den Orten mit einer Korrektur zu versehen, die eine vom Orte der Eichung abweichende Breite und Seehöhe haben. Diese Korrektur ist aber mit Ausnahme weniger extremer Fälle verschwindend klein und vor allem auch für einen und denselben Ort konstant, so daß sie meist von vornherein eingeeicht werden kann. Für jede irgendwo in Deutschland geeichte Waage liegt sie z. B. weit innerhalb der Grenzen der erreichbaren Ablesegenauigkeit, wenn die Waage an irgendeinem beliebigen anderen Orte Deutschlands verwendet wird.

Wesentlich schwerwiegender ist jedenfalls die Schwierigkeit der elastischen Unvollkommenheit aller für die Herstellung der Federn in Frage kommenden Materialien. Es kann auch heute noch nicht davon gesprochen werden, daß diese Schwierigkeit vollkommen beseitigt wäre; das wird sie wohl kaum je werden. Immerhin ist es der Instrumententechnik aber gelungen, ihrer so weit Herr zu werden, daß sie gegenüber den sonstigen Vorzügen der Federwaage für sehr viele Zwecke nicht mehr erheblich ins Gewicht fällt. Unter diesen Vorzügen steht an erster Stelle das unvergleichlich schnelle Arbeiten, das dem Fortfall der Gewichtsstücke und der unmittelbaren Ablesung des Meßresultates an einer Skala zu verdanken ist.

Die im folgenden beschriebene Torsionswaage von Hartmann & Braun ist eine solche Federwaage. Sie ist schon seit mehreren Jahren bekannt und vielfach in der Praxis erprobt. Für ihren Aufbau sind in der Hauptsache Konstruktionsteile des elektrischen Meßinstrumentenbaues verwendet worden, der das Spezialgebiet dieser Firma bildet.

Allgemein bekannt sind ja die Präzisionsdrehschaleninstrumente für Gleichstrom, die eine außerordentliche Genauigkeit und Zuverlässigkeit zeigen. Die gleichen Torsionsfedern, die in diesen Instrumenten die Gegenkraft gegen die elektromagnetische Ablenkung darstellen, sind auch in der Torsionswaage zur Anwendung gelangt und bilden dort die Gegenkraft zur Schwere des zu wägenden Körpers.

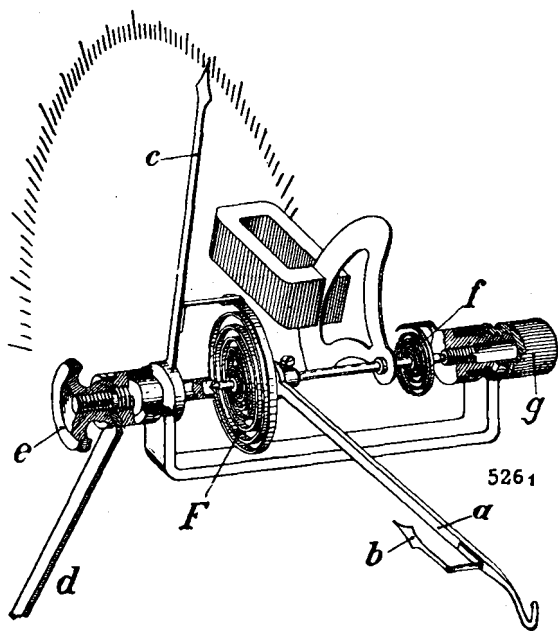


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt eine solche Torsionswaage schematisch. Sie besteht aus einem einarmigen Wagebalken *a*, dessen Achse mit geschliffenen Stahlspitzen in Edelmetallen gelagert ist, und den eine Torsionsfeder *F* gegen den Zug der Last zu drehen sucht. Senkt sich der Wagebalken unter der Belastung durch ein angehängtes Gewicht, so erfährt die Feder eine Torsion, bis ihre Spannkraft dem Zug des belasteten Balkens wieder das Gleichgewicht hält. Das zweite Federende ist an einem drehbaren Hebel *d* befestigt, dessen Stellung an einem Zeiger *c* über einer Skala abgelesen werden kann. Erfolgt durch Anhängen eines Gewichtes eine Torsion der Feder, so wird mit Hilfe des Stellhebels das ganze System so weit gedreht, daß der Wagebalken wieder in seiner

⁴¹⁾ Verfahren zur Fällung von Viscose für die Erzeugung künstlicher Seidenfäden usw. Franz. Pat. 454 061. L. Leder, H. Jacquemin und die Société anonyme des Soieries de Maransart.

⁴²⁾ Verfahren zur Herstellung von Fäden, Filas usw. Franz. Pat. 454 011.

aufweisen. Neuerdings hat Geheimrat Prof. Dr. Zuntz gefunden, daß die Ausnutzung von Vollkornbrot auch beim einzelnen Menschen immer besser wird, je mehr er sich daran gewöhnt. und daß nach einer gewissen Übergangszeit das Vollkornbrot aus gut aufgeschlossenem Vollkornmehl von den Verdauungsorganen in ganz befriedigender Weise ausgenutzt wird.

Das Reichsamt des Innern hat sich in hoch anzuerkennender Weise darum bemüht, festzustellen, ob es möglich ist, mit den vorhandenen Brotgetreidemengen auszukommen und durchzuhalten. Es ist zu dem Ergebnis gekommen, daß dies möglich ist, wenn sich die Bevölkerung an Brot aus höher ausgemahlenem Getreide gewöhnt. und wenn das Weizenmehl mit einem mäßigen Zusatz von Roggenmehl und das Roggenmehl mit einem Zusatz von getrocknetem Kartoffelmehl oder Kartoffelstärke versehen wird. Die Streckung des Weizenmehls durch einen Zusatz von Roggenmehl ist sicher gutzuheißen, dagegen muß man die Verwendung von Kartoffelstärkemehl und Kartoffelflocken zum Roggenbrot als bedenklich bezeichnen. Das Kartoffelstärkemehl enthält so gut wie gar keine Eiweißstoffe und Nährsalze. Durch seinen Zusatz wird also der so überaus wichtige Gehalt des Brotes an diesen wichtigen Nährstoffen noch vermindert, außerdem hat der BrotHersteller dadurch die Möglichkeit, bedeutend größere Wassermengen in das Brot zu bringen, als dies im Interesse der Bevölkerung liegt. Auch die Herstellung von Kartoffelflocken durch Dämpfung und Trocknung auf hoch geheizten Walzen ergibt eine Kartoffelpräservé („Kartoffelflocken“, gemahlen: „Kartoffelwalzmehl“), die alle Bestandteile der gereinigten Kartoffel enthält, in der aber das Eiweiß durch die zweimalige Erhitzung geronnen, die Enzyme geschädigt und die Stärke verkleistert ist. Das Verfahren hat an sich große Bedeutung, da dadurch die Möglichkeit gegeben ist, wenigstens einen Teil der sonst veratmenden und verfaulenden Kartoffel — in Deutschland beträgt der Veratmungs- und Fäulnisverlust 450 000 Doppelwagenladungen Kartoffeln zu je 200 Zentner — zu retten und in eine haltbare, für die Viehfütterung sehr geeignete Kartoffelpräservé umzuwandeln. Die Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung einer Kartoffelpräservé zur Brotbereitung stellt aber einen Fehlgriff dar, da durch die zweimalige Erhitzung der Kartoffel wichtige Nährstoffe geschädigt werden und bei der Teigbereitung mit dem kartoffelflockenhaltigen Roggenmehl eine sehr hohe Wasseraufnahme (infolge der Verkleisterung der Stärke) eintritt. Wenn man schon die Mitverwendung von Kartoffelerzeugnissen zur Brotbereitung durchführen will, so sollte man zur Trocknung der Kartoffel ein Verfahren wählen, bei dem unter Verwendung von ganz niederen Trockentemperaturen das Eiweiß, die Vitamine und sonstigen Nährstoffe in ihrer Quellbarkeit und Unversehrtheit erhalten bleiben, und die Stärke nicht verkleistert wird. Dies ist eigentlich selbstverständlich, da ja die Brotbereitung nur mit Getreidemehlen erfolgt, die nicht durch hohe Temperaturen geschädigt worden sind. Neuerdings hat Zuntz darauf aufmerksam gemacht, daß die Ausnutzung von Roggenbrot verschlechtert wird, wenn durch Erhitzung gewonnenes Kartoffelprodukt mit verwendet wird. Eine solche schonende Trocknung der Kartoffel zwecks Herstellung von Vollkartoffelmehl ist möglich, wenn nach dem Verfahren von Walter Loebele, Leipzig, in Trockentürmen die mäßig erwärmte Luft durch das fallende Trockengut streicht und, ohne die Zellwände zu schließen, die Feuchtigkeit aus ihnen gewissermaßen „wegatmet“. Hoffentlich gelingt es, diesen neuen Bestrebungen auch auf dem Gebiete der Kartoffeltrocknung den vollen Gehalt an Nährstoffen unversehrt zu bewahren und sich durchzusetzen. Man würde dann nichts gegen die Mitverwendung von Kartoffelerzeugnissen bei der Brotbereitung einzuwenden haben.

Es liegt kein Grund vor, an dem gesunden Sinn der Bevölkerung für sachgemäße und gesundheitsfördernde Ernährung zu zweifeln. Einem großen Teil unserer Bevölkerung fehlt es nur an der nötigen Aufklärung; zum Teil wird dies durch die widerstreitenden Interessen gewisser Erwerbsgruppen gehindert. Die Technik ist ohne Zweifel in gewisser Hinsicht falsche Wege gegangen. Das

Bestreben, Mehl so weiß herzustellen wie Papier, und vor allen Dingen das Roggenmehl in bezug auf Farbe mit dem Weizenmehl in einen Wettbewerb zu setzen, hat es dazu gebracht, daß unser Roggenbrot immer gehaltloser und zu einem unvollständigen Nahrungsmittel geworden ist. Die zunehmende Zahnverderbnis, die mangelhafte Entwicklung des Knochengerüsts unserer Kinder und die vielen Entwicklungsstörungen des kindlichen Organismus zeigen uns, daß wir Fehler begangen haben, und daß wir sie verbessern müssen, indem wir unserem Organismus nicht unvollständige Nahrungsmittel zuführen, sondern solche, welche alle Bestandteile enthalten, die von der Natur in sie hineingelegt worden sind. Durch den immer mehr zunehmenden Zuckergenuß — Zucker ist völlig nährsalzfrei —, durch die vielfach unsachgemäße Behandlung der Kartoffeln und Gemüse (Abbrühen, Auskochen und Wegwerfen der Brühe) ist unsere Nahrung ärmer an Fermenten und Mineralstoffen geworden, die nicht nur zum Aufbau der Zahn- und Knochensubstanz, sondern auch zur Unterhaltung der Austauschvorgänge in unseren Gewebeflüssigkeiten, zur Neutralisierung von Stoffwechselgiften unerlässlich sind. Prof. Bunge sagt: „Man denke an die armen, bleichsüchtigen Arbeiterinnen, die sich von Weißbrot und süßem Milchkaffee nähren. Mit Aufbietung unseres chemischen Wissens haben wir Versuchstieren, die wir blutarm machen wollten, keine nährsalz- und eisenärmere Nahrung als diese verabfolgen können“. Wenn wir also durch den Krieg gezwungen werden, uns wieder der natürlichen Vollkornernährung zuzuwenden, so schaffen wir nicht nur die Möglichkeit, mit der vorhandenen Getreidemenge länger auszukommen, sondern wir vereinfachen auch gleichzeitig unsere so kompliziert und künstlich gewordene Ernährung wieder. Wir betreiben daher Nationalwirtschaft im weiten Sinne des Wortes, wenn wir die breiten Massen des Volkes über die in den letzten Jahrzehnten begangenen Ernährungsfehler aufklären, ihnen zeigen, daß, wie Pfarrer Naumann sagte: „unser Acker zu fern liegt,“ und sie zur kräftigen, natürlichen Vollkornernährung und der Benutzung der heimischen Bodenfrüchte zurückführen. [A. 208.]

Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe in den Jahren 1913 und 1914.

Von Prof. Dr. W. MASSOT.

(Fortsetzung von S. 54.)

Die Grundlage eines weiteren Verfahrens bildet die Beobachtung, daß durch Zusatz von organischen Nitrobasen wie z. B. Nitrosodimethylanilin, bzw. Diäthylanilin usw., oder deren Salze, zu den für Viscose üblichen Fällungsmitteln, z. B. Alkalichloriden usw. in neutraler oder saurer Lösung, technisch äußerst wertvolle Eigenschaften der herzustellenden Produkte erzielt werden. Bereits ein geringer Zusatz des Nitrokörpers zu dem kalten oder warmen Fällbad verhindert den zur Abscheidung des Schwefels führenden Abbau der Cellulosexanthogenate, indem er sie vor der Oxydation schützt, und das ausgefällte Gebilde, sei es Faden oder Film, zeichnet sich bereits in nassem, rohem Zustande durch einen hohen Glanz, Durchsichtigkeit und große Festigkeit aus. Die fertigen Produkte sind außer durch die genannten Eigenschaften durch außergewöhnliche Festigkeit und Elastizität ausgezeichnet, die eine solche Seide namentlich für Webzwecke geeignet erscheinen lassen⁴³).

Als sehr brauchbare Fällbäder für Viscose werden Lösungen neutraler Salze mit einer gewissen Menge Ammoniumsulfat, z. B. Ammonsulfat, empfohlen⁴⁴). So gibt eine konz. Lösung von Kochsalz mit einem Gehalt von nur 10% Am-

⁴³) Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viscose. B. Borzykowska, Charlottenburg. Deutsche Patentanmeldung B. 69 990; siehe auch das brit. Pat. 12 090 desselben Patentnehmers über denselben Gegenstand.

⁴⁴) Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Cellulose, besonders von Fäden und Häutchen aus Viscose. Franz. Pat. 458 979. Franz Steimig.

monsulfat ein vollkommen brauchbares Fällbad. Dasselbe ist zu Anfang neutral, das freie Alkali der Viscose verbindet sich während des Spinnens mit der Säure des Ammoniak-salzes, wird also neutralisiert. Das ebenfalls in der Viscose enthaltene Alkalisulfid bildet Ammoniumsulfid, und dieses zusammen mit dem freien, in dem Bade gelösten Ammoniak, macht das Bad alkalisch. Infolgedessen wirkt das Bad ganz besonders günstig auf den Faden ein, sogar bei konstant wachsendem Gehalt an Alkalisulfid. Die den neutralen Fällbädern zuzusetzenden Mengen Ammonsulfat sind nur geringen Schwankungen unterworfen und richten sich nach der Art des herzustellenden Cellulosegebildes. Die Menge wird am besten praktisch ausprobiert. Der Zusatz wird aber schon des Preises halber möglichst niedrig gehalten. Wie bei den sauren Fällbädern wird auch hier empfohlen, Reduktions- oder Oxydationsmittel zuzusetzen, um den Glanz des Fadens zu erhöhen. (Siehe auch Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films usw. Brit. Pat. 5238. Verbesserung der brit. Patentschrift 11 104 von Franz Steimig.)

Die erste österreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G.⁴⁵⁾ läßt die austretenden Fäden in ein Schwefelsäurebad einlaufen, in welchem gleichzeitig ein Sulfat aufgelöst ist. Man spinnst zweckmäßig bei Temperaturen von 45–50° und hält die infolge Zutretens von Natronlauge aus der Viscose stetig abnehmende Acidität des Bades so, daß sie noch unter der dem normalen Bisulfat eigenen Acidität bleibt, somit stets ein Überschuß von neutralem Sulfat vorhanden ist.

J. E. Brandenberger schlägt zum Koagulieren der Viscose Lösungen von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumthiosulfat vor. Das koagulierte Produkt wird dabei von Schwefel durch die lösende Wirkung des Thio-sulfates befreit⁴⁶⁾. Nach einem französischen Patent desselben Patentnehmers⁴⁷⁾ wird als Koagulierungsmittel Kohlen-säure empfohlen. Die Cellulose wird durch Wasserdampf regeneriert.

Nach H. Lang e und G. Walther wird Viscose durch geeignete Vorrichtungen in Bäder eingeführt, welche Aldehydbisulfite, deren Reduktionsprodukte, wie Sulfoxylate, Ketonbisulfite oder auch Kondensationsprodukte aus Phenolen oder Naphtholen einerseits und Aldehyde und Sulfite andererseits, ohne oder mit Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen oder Zuckerarten, enthalten. Das gewonnene Ausfällungsprodukt wird nachträglich in geeigneter Weise zersetzt und fertig gestellt. Der Faden fällt einheitlich, geschmeidig, dehnbar und durchsichtig aus. Einen Vorteil bedeutet das völlige Klarbleiben der Bäder während des Fällens (D. R. P.-Anm. L. 39 873. Angew. Chemie 27, II, 437 [1914].)

Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Formen der Fällbäder für Viscoseseide gab K. S ü v e r n⁴⁸⁾.

Ein Verfahren von A. P e l l e r i n⁴⁹⁾ erstrebt die Herstellung eines neuen Produktes, welches aus einer fadenartigen Masse von künstlicher Seide bestehen und mit Baumwolle gestreckt und versponnen werden soll. Man läßt zu diesem Zwecke eine Cellulosexanthogenatlösung durch ein Gewebe hindurchgehen und erhält auf diese Weise ein Gewir von Fäden, welches durch die feinen Öffnungen in das Fällbad auf einen durch das Bad hindurchgeführten Riemen ohne Ende fällt. Dadurch erhält man eine aus vielen Einzelfäden bestehende Fadenmasse. Die Fäden sind sehr dünn und liegen ohne Ordnung durcheinander. Die zur Verwendung gelangenden Xanthogenatlösungen brauchen nicht gereinigt zu werden, auch ist es nicht notwendig, das Ausgangsmaterial zu filtrieren und den Lösungen die Luftbläschen zu nehmen, da es ohne Bedeutung ist, ob die Fäden regelmäßig gebildet sind. Als Fällbad wird eine verdünnte Schwefelsäure von 20° Bé. vorgeschlagen.

⁴⁵⁾ Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder usw. Österr. Pat. 63 635.

⁴⁶⁾ Engl. Pat. 24 045.

⁴⁷⁾ Verfahren zum Koagulieren und Regenerieren von Cellulose aus Viscoselösungen. Franz. Pat. 457 633.

⁴⁸⁾ Die Fällbäder für die Herstellung der Viscoseseide. Kunststoffe 3, 447; Angew. Chem. 26, II, 302 [1913].

⁴⁹⁾ Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden in Form eines Fadengewirres. Österr. Pat. 55 749.

Um kunstseideartige Fäden aus Baumwolle, Leinen-Hanf und anderen Cellulosefasern zu erhalten, werden dieselben in Strangform oder auf Spulen zunächst in Alkali, cellulose, wie bei der Mercerisierung, übergeführt⁵⁰⁾. Die Alkalicellulose wird dann mit Schwefelkohlenstoff oder auch mit Kupferoxydammoniaklösung behandelt, so daß sich die Fäden dabei nicht lösen, sich aber ausziehen lassen. Dieses Ausziehen geschieht gestrichen wie bei der Mercerisierung durch Spannen. Die Fäden werden dann in Cellulose zurückverwandelt und gereinigt. Das fertige Produkt soll einen der Kunstseide ähnlichen Glanz besitzen.

Um Nitro- und Viscosekunstseiden eine größere Widerstandsfähigkeit zu geben, werden den Seiden Metallresinate, besonders Zink- und Magnesiumresinat oder das Gemisch beider zugesetzt. Der Zusatz dieser Metalle zu Balsamen oder Gummiharzen erhöht ihren Schmelzpunkt beträchtlich. So treibt ein Zusatz von 4% Zinkoxyd den Schmelzpunkt des Kolophoniums von 70 auf 125°, ein Zusatz von 8% von 70 auf 170°. Diese Umstände gestatten dann die Anwendung von Temperaturen von 100°, ohne daß die Seide in schädlicher Weise weich wird. In der Kälte verhindern die Derivate, daß die Seiden von Wasser durchdrungen werden, und erhalten ihnen eine große Festigkeit. Sie machen die Seiden unangreifbar beim Waschen mit Seife oder mit Alkalicarbonaten. Die Metallderivate können den Viscose- oder Nitrocelluloselösungen in jedem Verhältnis zugesetzt werden. Da sie jedoch Härtungsmittel sind und den behandelten Produkten die Elastizität nehmen, so ist es doch erforderlich, daß der Zusatz von Resinaten 20% nicht übersteigt, damit das Endprodukt noch genügende Weichheit besitzt. Soll mehr Resinat angewendet und sollen doch genügend weiche Produkte erzielt werden, so ist es nötig, den Mischungen oxydierte trocknende Öle und besonders Stearin oder Elaidin, eventuell ein Gemisch dieser Stoffe, zuzusetzen. Erhöht man den Resinatzusatz, besonders den von Aluminiumresinat, ohne die soeben erwähnten Stoffe zuzusetzen, so entstehen celluloidartige Körper, welche das Celluloid in vielen Anwendungsformen vertreten können⁵¹⁾.

3. Acetatkunstseide.

Unter den Verfahren, welche sich mit der Herstellung von Essigsäure- oder Fettsäureestern der Cellulose als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Kunstfäden, Films und dergleichen beschäftigen, seien die nachfolgenden hervorgehoben.

Vorbehandelte Cellulose, Hydrocellulose, Oxy-cellulose oder ein Gemisch dieser Produkte wird durch Behandeln mit organischen Säureanhydriden bei Gegenwart von Chlor oder Brom in Säurederivate übergeführt. Unter diesen Umständen verläuft die Veresterung in relativ kurzer Zeit und bei niedriger Temperatur ohne Beeinträchtigung der Festigkeit des Endproduktes. Es wird beispielsweise 1 Gewichtsteil Oxy- oder Hydrocellulose oder eines Gemisches beider in ein Acetylierungsgemisch eingebracht, das aus 3 Teilen Essigsäureanhydrid mit etwa 2% Brom und 4 Teilen Eisessig besteht. Die Mischung wird bei etwa 50° gerührt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, was nach einer Stunde etwa erreicht sein dürfte. Der entstandene Ester kann in üblicher Weise isoliert werden⁵²⁾.

Als Kondensationsmittel dient nach dem Verfahren von F. P a s c h e⁵³⁾ ein wasserfreies Kupfersalz, z. B. Kupfersulfat, Kupfernitrat, Kupferchlorid oder ein Gemisch von Kupferacetat und Kupfernitrat. Man kann die Menge des Essigsäureanhydrides beträchtlich herabsetzen und damit

⁵⁰⁾ Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus Cellulose. Franz. Pat. 468 380. P. J o l l i o t; siehe auch Spinn- und Zwirnvorrichtung für Kunstseide u. dgl. Textilfäden aller Art. Franz. Pat. 465 322. P a u l V i l a n und Gesellschaft La Soie artificielle du Nord; ferner Zusatz zu dem franz. Pat. 465 322, nämlich franz. Pat. 18 730.

⁵¹⁾ Verfahren zur Herstellung von Viscose und Nitrocellulosekunstseide. Franz. Pat. 453 652. C. S h r a g e r und R. D. L a n c e.

⁵²⁾ Herstellung von Cellulosederivaten. Brit. Pat. 22 237. A.-G. für Anilinfabrikation.

⁵³⁾ Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetat. Brit. Pat. 15 868.

das Verfahren verbilligen. Das Reaktionsprodukt ist eine klare, viscose Flüssigkeit von gleichmäßiger Beschaffenheit. Um zu verhüten, daß die Flüssigkeit gelatiniert, wird 80—90%ige Essigsäure hinzugesetzt, gut durchgerührt und in irdenen Gefäßen entacetyliert. Zu diesem Zwecke wird Chlor durchgeleitet, bis das Acetat nur noch 50—60% Essigsäure enthält. Durch Erhitzen wird die Reaktion beschleunigt, jedoch soll die Temperatur 60° nicht übersteigen. Dann wird mit Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff gefällt. Auch das französische Patent 458 263 der Safety Celluloid Comp. Ltd., Verbesserung in der Herstellung von Celluloseacetat, bedient sich als Kondensationsmittel eines wasserfreien oder nur geringe Mengen Wasser enthaltenden Kupfer-salzes.

H. Peters und H. W. Cullum⁵⁴⁾ behandeln die Cellulose einige Zeit mit Palmitinsäure enthaltendem Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin oder mit Petroleum, eventuell mit Glycerin. Nach der Entfernung dieser Öle folgt die Behandlung mit einer Lösung, die Ameisensäure und ein Verdünnungsmittel, wie Methylalkohol, enthält, wozu noch Palmitinsäure gesetzt wird, falls diese bei der ersten Behandlung fehlte. Danach unterwirft man der Einwirkung eines acetylierenden Bades, das Schwefelsäure, Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und Eisessig enthält. Das Reaktionsprodukt wird mit Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff usw. gefällt, gepreßt und mit Ammoniumcarbonat enthaltendem Wasser gewaschen.

Im D. R. P. 269 193 (Angew. Chem. 27, II, 109 [1914]) der chemischen Fabrik von Heyden, A.-G., Radebeul, wurde die Acetylierung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Sulfurylchlorid bzw. von Chloriden der Schwefelsäure empfohlen, und zwar in der Wärme. Nach dem Zusatz D. R. P. 273 029 (Angew. Chem. 27, II, 321 [1914]) zeigte es sich, daß man auch in der Kälte arbeiten kann, wenn man die Cellulose in Form gereinigter und gebleichter Baumwolle bei genügender Menge von Chlorid anwendet.

Ein anderes Verfahren wird unter Benutzung von Hydrazin oder Hydroxylaminsulfat durchgeführt⁵⁵⁾. Man trinkt z. B. Cellulose mit einer Lösung von Hydrazinsulfat und trägt sie nach dem Trocknen in ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Beim Erhitzen erweicht die Cellulose rasch. Nach etwa 4—6 Stunden ist die Gelatinierung vollständig. Das erhaltene Acetat kann nach den gewöhnlichen Methoden isoliert werden. Das Präparat soll sich sehr zur Herstellung von Kunstseidefäden eignen.

Die Einwirkung des acetylierenden Mittels in dampfförmigem Zustande erstrebt ein Verfahren des britischen Patentes 25 893⁵⁶⁾. Die Acetylcellulosen behalten dadurch die Struktur der Ausgangsmaterialien bei, und es gelingt verhältnismäßig leicht, das überschüssige Anhydrid und die Essigsäure wiederzugewinnen.

Veränderungen in den Löslichkeitsbedingungen des Celluloseacetates werden auf folgende Weise erzielt⁵⁷⁾. Die Celluloseacetate werden mit Salzen oder Doppelsalzen, die in einem aromatischen Amin löslich sind oder von einem aromatischen Amin unter Bildung des Aminalsalzes zersetzt werden, behandelt. Solche Salze sind z. B. die Salze von Ammoniak, Hydrazin, Äthylamin, Pyridin, Chinolin, Piperidin und Äthylendiamin, Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Zinkammoniumchlorid und andere Schwermetallsalze. Ebenso können organische und anorganische Verbindungen, die mit aromatischen Aminen unter Bildung von Aminalsalzen oder Amidinen reagieren, wie Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Benzylchlorid oder Benzolsulfochlorid, mit Vorteil zur Beschleunigung der Reaktion verwendet werden. Es zeigte sich ferner, daß das Verfahren unter Druck ausgeführt werden kann, wodurch sich das Erhitzen abkürzen läßt. Dies ist

von besonderem Vorteil, wenn sehr viscose Celluloseacetate behandelt werden sollen. Das Produkt wird erst löslich in Aceton, kurz danach auch in Essigester. Bei weiterem Erhitzen tritt die Löslichkeit in Aceton zurück, die Löslichkeit in Essigester und Chloroform nimmt nach und nach ab, kann aber besonders für Chloroform durch Zusatz von Alkohol längere Zeit erhalten bleiben. Die immer abnehmende Löslichkeit in Essigester und Chloroform entspricht einer wachsenden Löslichkeit in heißen Mischungen von Benzol und Alkohol. Die Acetate, welche eine klare Lösung mit einer Mischung von heißem Benzol und Alkohol geben, sind in der Regel auch löslich in warmem, verdünntem Äthylalkohol. Wird weiter mit einem Amin erhitzt, so verschwindet die Löslichkeit in einem Gemisch aus heißem Alkohol-Benzol und in reinem Aceton nach und nach, und es zeigt sich eine steigende Löslichkeit in wässrigem Aceton, verdünntem Äthyl- und Methylalkohol und verdünnter Essigsäure. Der Grad, bis zu welchem das Lösungsmittel verdünnt werden kann, wächst mit der Dauer des Erhitzens. Das Endprodukt der Reaktion wird erhalten, wenn infolge der Abspaltung von Acetylgruppen eine krümlige oder pulverige Cellulose entsteht, die im Gegensatz zu dem Ausgangsstoff in konz. Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Atznatronlösung leicht löslich ist. Die Isolierung des Reaktionsproduktes kann erfolgen durch Wegschaffen oder Ansäuern des Amins oder durch Fällen mit einem organischen Lösungsmittel.

Auch bei geeigneter Anwendung der verschiedenen Katalysatoren, z. B. von Schwefelsäure, von Neutralsalzen, Bisulfaten, organischen Sulfo-säuren, Sulfinsäuren usw. bei Acetylierungsversuchen der Cellulosen gehen die zuerst gebildeten, in Essigsäure und Chloroform löslichen Acetylcellulosen bei längerer Berührung mit diesen Katalysatoren je nach Art der Wirkung derselben, nach Menge und Temperatur mehr oder weniger rasch in neue Acetylcellulosen über, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Chloroform und in Essigsäure auszeichnen⁵⁸⁾. H. Dreyfuß erstrebt die Herstellung von Celluloseestern, welche in einer Reihe von Lösungsmitteln löslich sind oder in mehreren Lösungsmitteln zugleich⁵⁹⁾, z. B. in Alkohol-Benzol, Alkohol-Chloroform, Alkohol-Tetrachloräthan, Chloroform, Essigester-Alkohol. Dies erreicht man dadurch, daß man eine gereinigte Cellulose verwendet, deren Molekül vorher durch alkalische Behandlung gelockert ist. Ferner geschieht die Fällung der Celluloseester aus dem primären Acidylierungsgemisch unter Bedingungen, die ein rasches, wirksames Waschen der Ester gestatten und Ester von weißem, beständigem Aussehen liefern, die auch nach dem Trocknen beständig sind. Die Fällung geschieht dadurch, daß man in das Acetylierungsgemisch geeignete Fällmittel in geringen Mengen nach und nach einträgt, z. B. Benzol und seine Homologen, so daß die nach jedem Zusatz eintretende Fällung Zeit hat, sich bei längerem Rühren zu lösen. Schließlich wird mit Wasser zur Ausfällung gebracht.

Zur Herstellung von Fettsäureestern der Cellulose, welche sich in Essigester zu klaren viscosen Flüssigkeiten lösen, werden in Chloroform oder in Aceton lösliche Celluloseester in einer wasserhaltigen Lösung in Abwesenheit aller hydrolysierend wirkenden Stoffe wie anorganischen Säuren oder sauren Salzen, auf Temperaturen von etwa 90—110° erhitzt, bis eine mit Wasser gefällte und getrocknete Probe mit Essigsäure eine klare Lösung gibt⁶⁰⁾.

⁵⁸⁾ Verfahren zur Darstellung von in Essigsäure und in Chloroform unlöslichen Acetylcellulosen. D. R. P. 273 706. Knoll & Co., Ludwigshafen. Angew. Chem. 27, II, 390 [1914].

⁵⁹⁾ Verfahren zur Herstellung neuer Celluloseester und ihrer Umwandlungsprodukte. Franz. Pat. 15 894. Zus. zu 432 046; vgl. auch hierzu die franz. Pat. 15 933, 16 316, 16 494, Zusätze zu 432 046; weiter: Herstellung von Celluloseestern, die löslich in Chloroform sind und von Umwandlungsprodukten von Celluloseestern, die schwer oder unlöslich in Chloroform sind. Brit. Pat. 20 978. H. Dreyfuß. Verbesserungen in der Herstellung von Celluloseacetat. Franz. Pat. 450 886. Société Debatte et Cie. Verfahren zur Herstellung von Celluloseäthern und ihren Derivaten. Franz. Pat. 447 974. L. Lilienfeld.

⁶⁰⁾ Verfahren zur Herstellung von Säureestern der Cellulose. Franz. Pat. 455 117. Verein für chemische Industrie in Mainz.

⁵⁴⁾ Verbesserungen in der Herstellung von Celluloseverbindungen. Brit. Pat. 16 000.

⁵⁵⁾ Verfahren zur Acetylierung von Cellulose und ihren Umwandlungsprodukten. Franz. Pat. 450 890. Chem. Fabrik auf Aktien vormals E. Schering und A. Loosc.

⁵⁶⁾ Verbesserungen bei der Herstellung von Cellulosematerialien. Société Chimique des Usines du Rhône anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, Paris.

⁵⁷⁾ Verbesserungen in der Behandlung der Acetylcellulose. Brit. Pat. 2178. Chem. Fabrik auf Aktien vormals E. Schering, Berlin.

Nach K n o l l & Co.⁶¹⁾ erreicht man die Umwandlung von Aceton unlöslichen Acetylcellulosen in solche, welche in Aceton löslich sind und viscose Lösungen liefern, vorteilhaft durch die Gegenwart schwach hydrolytisch spaltender Katalysatoren, wie von Sulfaten, Bisulfaten, Nitraten, mit oder in Abwesenheit von Säureanhydriden ohne Wasser. Sie kann auch durch Wasser allein ohne Katalysatoren bewirkt werden.

Zur Gewinnung von neutralen Celluloseacetatlösungen⁶²⁾ werden die primären sauren Acetylierungsgemische zunächst durch solche organische Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemische klar verdünnt, welche das aus der Reaktionslösung in üblicher Weise ausgefallene trockene Acetat nicht zu lösen vermögen, worauf die in dem verdünnten Lösungsgemisch enthaltene Säure durch Zugabe geeigneter Basen als Salz ausgefällt und abfiltriert wird. Es wird z. B. Baumwolle nach dem D. R. P. 163 316 acetyliert, wobei man das Acetat in sirupöser, etwa 15%iger Eisessiglösung erhält. Das Reaktionsprodukt wird nun mit Aceton verdünnt, sodann unter Umrühren mit gebranntem Kalk versetzt, bis die saure Reaktion verschwunden ist. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand wiederholt mit Aceton ausgezogen, bis alles Acetat in Lösung gegangen ist⁶³⁾.

Alkoholische Lösungen von Acetatcellulosen erhält man durch Behandlung derselben mit Alkohol in Gegenwart von Chlorzink oder Rhodansalzen mit oder ohne Zusatz anderer geeigneter Substanzen. Die so entstandenen Lösungen eignen sich vorzüglich zum Verspinnen⁶⁴⁾.

Als Lösungsmittel für Celluloseacetat werden Glycerinabkömmlinge in Vorschlag gebracht, besonders solche, in welchen eine oder mehrere Hydroxylgruppen des Glycerins durch Alkohol und Phenolradikale ersetzt sind oder auch Glycidderivate⁶⁵⁾.

Zur Gewinnung von Formylcellulosen werden Cellulosehydrate mit konz. Ameisensäure behandelt, die durch Fällung oder Zersetzung der in der Kunstseidenindustrie verwendeten Celluloselösungen (Kupferoxydammoniaklösungen, Viscoselösungen, Nitrocelluloselösungen) entstanden sind. Es werden z. B. 100 kg Baumwolle mit der aus 250 kg Kupfersulfat und 1100 kg konz. Ammoniak gewonnenen feuchten Kupferhydroxydmasse unter Zusatz noch weiterer 100 kg konz. Ammoniaks im Mischapparat behandelt, bis die Baumwolle völlig in Lösung gegangen ist. Diese Lösung wird in nicht zu dickem Strahle in ein aus verdünnter, etwa 10%iger Schwefelsäure bestehendes Fällbad eingegossen, wobei das Cellulosehydrat ausfällt. Es wird von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Das so gewonnene Produkt wird nun in Gefäßen aus geeignetem Material mit der zehnfachen Menge konz. Ameisensäure unter gleichzeitigem Erwärmen auf 40–60° behandelt, bis alles als Formiat in Lösung gegangen ist. Das Reaktionsprodukt kann für verschiedene Zwecke in Betracht kommen⁶⁶⁾.

⁶¹⁾ Verfahren zur Herstellung von organischen Säureestern der Cellulose. Franz. Pat. 453 835; siehe ferner: Verfahren zur Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse von Acetylcellulosen. Franz. Pat. 17 104. Zus. z. franz. Pat. 452 347.

⁶²⁾ D. R. P. 260 984. Internationale Celluloseestergesellschaft m. b. H., Sydowsauc bei Stettin. Angew. Chem. 26, II, 406 [1913].

⁶³⁾ Von Interesse sind ferner: Verbesserte Herstellung von Lösungen und anderer Produkte aus Cellulose. Brit. Pat. 10 430. C. A. Müller und D. Wolf in Turn-Téplitz. Ferner franz. Pat. 452 374. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering. Verfahren und Änderungen der Löslichkeitsverhältnisse der Acetylcellulosen. Franz. Pat. 445 798. D. Florentin, Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern besonders von Celluloseacetaten. Österr. Pat. 52 289. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern.

⁶⁴⁾ Verfahren zur Herstellung alkoholischer Lösungen von Acetylcellulosen. D. R. P. 256 922; Angew. Chem. 26, II, 290 [1913]. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.; vgl. auch D. R. P. 268 627; Angew. Chem. 27, II, 100 [1914]. Zusatz zum D. R. P. 256 922.

⁶⁵⁾ Lösungsmittel für Celluloseester für die Herstellung von Kinematographenfilms. Brit. Pat. 13 239. H. Danzer.

⁶⁶⁾ Verfahren zur Herstellung von Formylcellulosen. D. R. P. 245 093. Zusatz zu D. R. P. 233 589; Angew. Chem. 26, II, 16 [1913]; vgl. ferner: H. Münchner, Ameisensäureester der Cellulose. Kunststoffe 4, 274.

Ein Verfahren von B o r y k o w s k i⁶⁷⁾ zur Gewinnung gefärbter Celluloseester beruht im Gegensatz zu den übrigen bereits bekannten Verfahren darauf, daß man den Farbstoff in dem Azidylierungsgemisch direkt oder in einem Teile der etwa zur Verwendung kommenden Essigsäure auflöst und dann in dieser Farbstofflösung die Cellulose, Hydrocellulose oder Oxycellulose zur Lösung bringt. Mit der zur Verfügung stehenden Anzahl säureechter Farbstoffe kann man nach diesem Verfahren ohne besondere Vorsichtsmaßregeln lebhaft gefärbte azydilierte Produkte gewinnen, die sehr echt sind. Läßt man die gefärbte Lösung von Formyl, Acetyl oder Propionylcellulose in ein Fällungsmittel wie Wasser, Benzol, Alkohol usw. austreten, so erhält man die betreffenden Gebilde lebhaft und klar gefärbt, die ebenso widerstandsfähig sind als in ungefärbtem Zustande. So bringt man z. B. 100 Teile gereinigte trockene Baumwolle in ein Gemisch aus 450 Teilen wasserfreier Essigsäure und 400 Teilen Essigsäure, die 2% konz. Schwefelsäure enthält. Dazu gibt man eine Lösung von Bismarckbraun in 100 Teilen Essigsäure und erhitzt im Wasserbade, bis sich eine klare braune Lösung gebildet hat.

Hinsichtlich der Bestimmung der Viscosität für Lösungen mit hohem Cellulosegehalt sind Ausflußviscosimeter ungeeignet⁶⁸⁾, da sich die engen Öffnungen leicht verstopfen. In solchen Fällen werden die Viscosimeter von C o c h i u s oder A n d e s oder dasjenige von V i k t o r H e n r i empfohlen. Das Prinzip des Viscosimeters nach C o c h i u s beruht darauf, daß man die Zeit mißt, die eine Luftblase braucht, um eine bestimmte Länge einer mit der zu prüfenden Lösung gefüllten, graduierten Röhre zu durchlaufen. Im allgemeinen gibt man der Blase ein Volumen von etwa 2 cm und läßt sie durch einen Hahn in die Röhre eintreten. Das Ergebnis wird dann mit demjenigen des Versuches mit dem reinen Lösungsmittel verglichen. Das Viscosimeter nach V i k t o r H e n r i beruht darauf, daß man eine polierte Stahlkugel eine bestimmte Länge einer mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllten, graduierten Röhre durchlaufen läßt und die dazu nötige Zeit mißt. Da aber die Zeiten selbst bei sehr viscosen Lösungen nur klein sind, so ist man gezwungen, dem Viscosimeter eine Länge von etwa 2 m zu geben. Das Verhältnis der so gefundenen Zeit zu derjenigen, welche die gleiche Kugel zum Durchlaufen einer gleichen Strecke der Standardlösung gebraucht, gilt als Maß der Viscosität. An Stelle der Luftblase beim C o c h i u s s c h e n Apparate kann man auch einen Schwimmer aus Glas von bestimmtem Volumen anwenden. Die Viscositätsmessungen werden stets bei konstanter Temperatur, bei 17,5 oder 25° ausgeführt, da eine Temperatursteigerung oder Erniedrigung einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Viscosität der Lösungen hat. Bei Nitrocellulosen wirkt die Art, wie die Nitrierung geleitet wurde, stark auf die Viscosität ein. Für Acetatcellulose ist festgestellt, daß sich die Viscositätsverhältnisse mit den verschiedenen Katalysatoren, die mit dem Essigsäureanhydrid zur Anwendung kamen, ändert.

Gelegentlich verschiedener Untersuchungen über die Eigenschaften von Kunstseide aus Acetylcellulose machte A. H e r z o g in einem Falle die Beobachtung⁶⁹⁾, daß die Doppelbrechung von in Canadabalsam eingebetteten Fasern im Verlaufe der Zeit erhebliche Veränderungen erfährt, die sowohl in der allgemeinen Lage der wirksamen Elastizitätsellipse, als auch in deren Exzentrizität zum Ausdruck kommen (Höhe und Charakter der auftretenden Interferenzfarben). Leider führten alle Versuche, die auf eine Wiederholung dieser Beobachtungen hinczielten, zu keinem positiven Ergebnis. Erst als grobe Fäden aus Acetylcellulose, wie Roßhaarerersatzstoffe, in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurden, gelang es, die erwähnte Erscheinung wiederum und zwar in besonders ausgesprochenem Maße zu beobachten. Der Verfasser konnte im Verlaufe seiner Arbeiten auch namhafte Änderungen in der Struktur der längere Zeit aufbewahrten Acetylcellulosefäden feststellen, die höchstwah-

⁶⁷⁾ Verfahren zur Herstellung gefärbter Celluloseester. Franz. Pat. 444 588.

⁶⁸⁾ G. N o y e s, Die Viscosität und die Acetatcellulosen. Le Caoutchouc et la Guttapercha. 10. 8., 7009 [1913].

⁶⁹⁾ Zur Kenntnis der Acetylcellulose. Kunststoffe 3, 148; Angew. Chem. 26, II, 406 [1913].

scheinlich auf chemische Zersetzungen während der Lagerung zurückzuführen sein dürften. Mit Rücksicht auf die großen Unterschiede, welche die von Herzog geprüften Acetylcellulosefäden zeigten, ist anzunehmen, daß nach den Ausführungen des Verfassers für die Veränderungen folgende Umstände maßgebend sind: 1. Die Art des Veresterungsvorganges bei der Herstellung der Acetylcellulose; 2. der Spinnprozeß und insbesondere die Natur und Einwirkungs-dauer des angewandten Fällungsbades; 3. der Haspel- und Trockenvorgang; 4. die Einwirkung verschiedener aus dem Fällungsbade stammender, also unvollständig entfernter Substanzen auf den fertig gebildeten Fäden; 5. die Natur des Einschlußmediums (Canadabalsam, Wasser, Luft usw.); 6. spontane chemische Zersetzungen des Acetylcelluloseesters. Vf. weist darauf hin, daß es im Interesse aller Produzenten von Acetatfäden und Films liegt, den angegebenen vermeintlichen Ursachen weiter nachzugehen. Ein interessantes Verhalten zeigt die Acetylcellulose bei der Dehnung. Werden Acetatfäden z. B. mit der von Ambron⁷⁰⁾ angegebenen Vorrichtung gedehnt, so läßt sich feststellen, daß sie anfangs außerordentlich rasch auf Zug reagieren und zwar in gleichem Sinne wie Fäden aus Glas, Gelatine usw. Derartige Beobachtungen sind bei Benutzung verzögernder Gipsplättchen sehr leicht an der Änderung der Höhe und des Charakters der Interferenzfarben anzustellen. Schon ein leichter Zug auf den vorher im Mikroskop eingestellten Faden reicht hin, um eine deutliche Erhöhung der Interferenzfarbe zu bewirken. Der zuerst in Subtraktionsfarben leuchtende Faden geht sehr rasch durch neutrales Rot I (Gipsgrund) in Additionsfarben der zweiten Ordnung über. Das gleiche gilt auch von Beanspruchungen durch Biegung. Die konvexen, also auf Zug beanspruchten Teile erfahren eine starke Erhöhung, die konkaven, d. h. gedrückten Teile eine auffallende Erniedrigung der ursprünglichen Polarisationsfarbe. Nicht alle Kunstseidefäden erweisen sich zur Vornahme derartiger Versuche als geeignet. Ältere Fäden befinden sich zumeist unter + 45° schon in Addition, lassen also bei der Dehnung nur eine Erhöhung der Polarisationsfarbe, nicht aber in der allgemeinen Lage der wirksamen Elastizitätseellipse erkennen. Auffallenderweise sind alle Fäden aus Acetylcellulose gerade in der Zone ihrer stärksten Dehnbarkeit, d. i. in jenem Stadium, in welchem nahezu die gesamte Reißarbeit zur Dehnung verbraucht wird, optisch fast unempfindlich. Der Vf. hat die Beweise hierfür ziffernmäßig belegt. Die Beobachtung der Interferenzfarbenänderung erfolgte bei allen Versuchen unter dem horizontal gestellten Polarisationsmikroskop, während der in einem Schopperschen Präzisionsfestigkeitsprüfer mit hydraulischem Antrieb vertikal eingespannte Fäden auf Festigkeit und Dehnung beansprucht wurde. Es ist bekannt, daß Fäden aus Acetylcellulose schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in der Festigkeit ungünstig beeinflusst werden. Dies gilt sowohl für Acetatseide als auch für grobe Roßhaarartige Fäden. Im allgemeinen hat es sich gezeigt, daß die Festigkeitsverminderung bei feinen Fäden wesentlich größer ist als bei groben.

Festigkeitsverlust durch
Befeuchten in Proz.

Kunstseide aus Acetylcellulose	45
Roßhaarsersatzstoff	23

Dieses Verhalten, welches bei den übrigen Kunstseidematerialien in noch viel größerem Maße beobachtet werden kann, ist deshalb von Interesse, weil die Acetylcellulose keine nachweisliche Quellung in Wasser von gewöhnlicher Temperatur erleidet. Da die Fadenfestigkeit nach dem Austrocknen der befeuchteten Fäden die gleiche ist wie ursprünglich, kann es sich hierbei nicht um bleibende chemische Zersetzungen des Acetylcelluloseesters handeln. Quellungen konnten erst bei höheren Temperaturen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Bei 130° betrug die Quellung 17,3%, bei 150° 28,6%. Beim Erhitzen der Fäden mit Wasser läßt sich dabei im Polarisationsmikroskop folgendes beobachten. Ursprünglich ist die Faser unter +45° in Subtraktion, beim Erhitzen in Wasser geht sie aber sehr rasch in Addition über, um beim Erkalten alsbald in die Subtraktionsstellung zurückzukehren. Die ursprüng-

⁷⁰⁾ Anleitung zur Benutzung des Polarisationsapparates 1892.

lich quergestellte Elastizitätseellipse geht demnach beim Erwärmen in eine längsgestellte über, kehrt aber beim Erkalten in die Querlage zurück. Da die Quellung bei 100° nicht bedeutend ist, außerdem Änderungen in der Fadendicke und inneren Struktur beim Erkalten nicht zu beobachten sind, ist anzunehmen, daß es sich hierbei um vorübergehende chemische Spaltungen handelt, welche beim Erkalten größtenteils wieder rückgängig gemacht werden. Hierfür spricht auch der Einfluß des Erwärmens auf die Festigkeit der Fasern, die innerhalb Temperaturen bis 100° eine Steigerung erfährt. Sonst übt die Erwärmung sowohl im trockenen wie im feuchten Zustande einen ungünstigen Einfluß auf die Zugfestigkeit und Dehnung der Acetatfäden aus. Eine Ausnahme macht nur die oben schon erwähnte Erwärmung mit Wasser bei 100°, die Festigkeits-erhöhung bewirkt. Trockene Hitze wirkt in allen Fällen ungünstiger als feuchte. Der trocken erhitzte Faden büßt bei 130° seine Festigkeit vollständig ein, während der bei gleicher Temperatur feuchterhitzte Faden noch 86,5% seiner ursprünglichen Festigkeit besitzt. Die Bruchdehnung wird gleichfalls durch Erwärmen ungünstig beeinflusst. Trockene Hitze wirkt auch hier schädlicher als feuchte. Die äußere Form des Fadens wird durch trockene Hitze nicht nachweislich verändert, dagegen sind bei feuchter Hitze schon bei 110° deutliche Deformationen zu beobachten, die sich besonders in einem ungleichförmig-blasenartigen Abheben der äußeren Fadenteile zu erkennen geben. Außerdem quillt der Faden und erhält ein milchiges Aussehen. Das undurchsichtige Aussehen wird durch Einlagerung zahlreicher nadelförmiger Krystalle bedingt, deren Längsachse zur Faserrichtung parallel steht. Die chemische Natur dieser Krystalle ist noch nicht festgestellt. Schon bei 100° wird durch trockene Hitze eine deutliche Gelbfärbung der Fäden bewirkt, die bei höheren Temperaturen in Hell und Braun übergeht.

Zur Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes in Celluloseacetat⁷¹⁾ löst man letzteres in konz. Salzsäure und verdünnt dann mit Wasser. Die Lösung vollzieht sich, wenn man das Celluloseacetat unter zeitweiligem Umschütteln mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder auch in der Wärme stehen läßt. Im letzteren Falle kann man nach 1—2 Stunden, im ersteren nach 2 Tagen mit Wasser beliebig verdünnen, ohne daß Ausscheidung von Hydrocellulose erfolgt. Die Schwefelsäure wird dann in üblicher Weise mit Chlorbarium gefällt.

Gebilde aus Azidylcellulosen erhält man, wenn man eine primäre Acetylcelluloselösung, die Eisessig als Lösungsmittel enthält, in ein Fallbad preßt, das im Hinblick auf die Wiedergewinnung der Essigsäure vorteilhaft aus konz. wässriger Natriumacetatlösung besteht. Nach dem Passieren des Bades können die Fäden direkt aufgeschapelt und gewaschen werden⁷²⁾.

Wertvolle Mitteilungen über Acetylcellulosen, ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung finden sich in dem Aufsatz von L. Clément und C. Rivière, Compt. rend. 1913, übersetzt von W. Vicweg, Kunststoffe 4, 148, ferner in dem Referat über den Vortrag von E. Knövenagel, über Acetylcellulose, gehalten auf dem Kongreß in Bonn 1914⁷³⁾.

5. Allgemeines über Kunstseide.

Holzstoff, welcher als Ersatz von Baumwolle bei der Herstellung von Kunstfäden zur Verwendung gelangt, enthält stets gewisse Mengen von Lignocellulose, von Harzen, von Gummistoffen und chinonartigen Körpern, die sich als nachteilig erweisen. Um diese Substanzen zu entfernen,

⁷¹⁾ Zur Analyse von Celluloseverbindungen. V. Hottenrot, Chem.-Ztg. 1914, 515; Angew. Chem. 27, 11, 461 [1914]; siehe auch: Über einige fettsäure Ester der Hydrocellulose und ihre Verseifung. Angew. Chem. 26, 1, 673 [1913].

⁷²⁾ Verfahren zur Darstellung von Gebilden aus Azidylcellulosen. II, D. R. P. 274 260. Knoll & Co., Ludwigshafen. Angew. Chem. 27, 390 [1914]; siehe auch Verfahren zur Herstellung von Films, Überzügen, künstlicher Seide, celluloidartigen Massen und anderen Produkten aus Celluloseestern. Brit. Pat. 20 979. H. Dreyfuß, Basel.

⁷³⁾ Angew. Chem. 27, 1, 346 u. 505 [1914]

wird der zerkleinerte oder in Blätter gebrachte Holzstoff mit Flüssigkeiten behandelt, welche die Cellulose nicht, energisch aber die Harze lösen, wie z. B. mit Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, die einzeln oder zusammen angewendet werden und mit 5—10% käuflicher wässriger Formaldehydlösung versetzt sind⁷⁴⁾.

Unter den Nitrocellulosen sind solche, welche die Herstellung von Derivaten gestatten, die gleichzeitig den Rest einer organischen Säure wie Ameisensäure oder Essigsäure enthalten. Die als Ausgangsmaterialien dienenden Cellulosen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie wenig Stickstoff enthalten und in Eisessig und Essigsäureanhydrid unlöslich sind. Läßt man auf solche stickstoffhaltige Cellulosederivate Ameisensäure oder das Anhydrid einer organischen Säure in Gegenwart einer katalytisch wirkenden Substanz, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure einer Sulfo- oder Sulfinsäure usw. in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels einwirken, so erhält man die neuen Derivate, die in der Reaktionsmasse oder nach Isolierung hydrolysiert werden können⁷⁵⁾.

Wertvolle Quellungen und Lösungen lassen sich bei Verwendung von Cellulose erzeugen, die zur Herstellung von Kunstfäden geeignet sind, wenn man bei der Quellung auf die Einhaltung tiefer Temperaturen bei Anwendung von Schwefelsäure bestimmter Konzentration (60—77%ig) bedacht ist. Es wird unter diesen Bedingungen die abbauende und wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure auf Cellulose auf ein praktisch unschädliches Maß beschränkt. Dieser vorteilhafte Einfluß tiefer Temperatur muß auch während des Vorganges der Koagulation aufrecht erhalten bleiben. Andernfalls tritt die abbauende Wirkung der Schwefelsäure in den Vordergrund, und die entstandenen Produkte entbehren der nötigen Festigkeit. Z. B. wird 1 Teil gekühlter, getrockneter und feinst zersetzter Baumwolle in einem Knetapparat mit 12 Teilen Schwefelsäure von 74% Gehalt bei einer Temperatur von etwa -15° durchgeknetet und einige Zeit der Ruhe überlassen. Es erfolgt die Bildung einer viscosen Masse, welcher im Vakuum die eingeschlossene Luft entzogen werden kann. Nach erfolgter Filtration wird die Koagulation durch Eintragen in auf -20° gekühlten 50%igen Alkohol bewirkt⁷⁶⁾.

Die konz. Salzsäure ist als Lösungsmittel für Cellulose unbrauchbar geblieben, weil die rauchende Säure des Handels von 37—38% HCl-Gehalt bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und schwierig einwirkt. Es wurde nun gefunden, daß Salzsäure von ungewöhnlich hoher Konzentration, die sich zwar nicht im Handel befindet, aber durch Aufbesserung der technischen Sorten mit Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur gewonnen werden kann, ein wesentlich anderes Verhalten gegen die Cellulosen und Cellulose enthaltenden Stoffe zeigt, da sie sehr leicht Cellulose, Hydro-, Hydrat- und Oxycellulosen in Lösung bringt. Auch aus Holz wird die Cellulose rasch in Lösung geführt. Die geeigneten Säuren, z. B. 40,8 und 41,4%ige Chlorwasserstoffsäuren, liefern 12 und 15%ige Celluloselösungen oder homogene Mischungen mit Cellulose⁷⁷⁾. Die Lösungen sollen zur Herstellung von Kunstfäden verwendbar sein.

Zur Erzeugung künstlicher Seide wird als Ausgangsmaterial die Hopfenfaser in Vorschlag gebracht⁷⁸⁾. Die gereinigte Bastfaser wird gebleicht, gewaschen und mit Chlorzink gekocht, bis eine homogene gelatinöse Masse entsteht. Daraus sollen dann brauchbare Fäden zu erhalten sein.

Für die Herstellung künstlicher Fäden sollen Alginsäurelösungen zur Verwendung kommen⁷⁹⁾. Läßt man

⁷⁴⁾ Verfahren zur Reinigung von Cellulose, die zur Herstellung künstlicher Fäden bestimmt ist. Franz. Pat. 443 897. P. Girard.

⁷⁵⁾ Neue Derivate der Cellulose und Verfahren zu ihrer Herstellung. Franz. Pat. 449 253. A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin.

⁷⁶⁾ Verfahren zur Herstellung von zur Kunstseide-, Tüll- und Filmerzzeugung geeigneten Pseudolösungen von Cellulose oder ihr nahestehenden Derivaten. D. R. P. 259 248. E. Berl, Brüssel. Angew. Chem. 26, II, 330 [1913].

⁷⁷⁾ Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus Cellulose oder cellulosehaltigen Stoffen in konz. Salzsäure. Deutsche Pat.-Ann. W. 42 345 von Richard Willstädter.

⁷⁸⁾ Verfahren zur Behandlung und Verwertung pflanzlicher Fasern. Franz. Pat. 443 133. C. A. Müller und D. Wolf.

⁷⁹⁾ Franz. Pat. 448 429.

solche Flüssigkeiten durch feine Öffnungen in Fällbäder eintreten, so erhält man zusammenhängende spinnbare Fäden, die wie künstliche Seide oder Kunststroßhaar verwendet werden können. Zur Anwendung kommen vorzugsweise Alkalinatlösungen mit einem Gehalt von etwa 10% Trockensubstanz. Besonders gute Resultate werden erhalten, wenn man die Fällbäder bei höherer Temperatur anwendet und die Fäden unter Spannung trocknet. Die höhere Temperatur begünstigt die Spinnbarkeit. Trocknen unter Spannung soll die Quellbarkeit des Endproduktes herabsetzen. Durch richtige Auswahl des Färbungsmittels und durch verschiedene Zusätze zur Spinnmasse sollen sich die technischen Eigenschaften des Endproduktes beeinflussen lassen. Die Quellfähigkeit der Fäden wird durch die Anwendung saurer Fällbäder noch stärker herabgesetzt.

(Schluß folgt.)

Bemerkung zu dem Artikel des Herrn Dr. Emil Lenk in Darmstadt: Die Herstellung der Silberpiegel nach Liebig.

(Vgl. Angew. Chem. 28, I, 1 [1915].)

(Eingeg. 21./I. 1915.)

In der unter vorstehendem Titel erschienenen Veröffentlichung, welche einen interessanten Einblick in die Beziehungen zwischen Wissenschaft und Technik zur Zeit Liebig's gewährt und schon deshalb weitgehendes Interesse erregt hat, werden bisher unbekannt Briefe, welche Liebig an „einen Herrn Clemm in Mannheim“ geschrieben hat, veröffentlicht. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß diese im Jahre 1858 geschriebenen Briefe nur an den Dr. Clemm-Lennig gerichtet sein können, welcher ein Schüler Liebig's war, und der in Mannheim die erste größere Düngerverfabrik am Rhein gründete.

Dr. H. Caro hat in seinem klassischen Vortrag: Über die Entwicklung der chemischen Industrie von Mannheim Ludwigshafen a. Rh. (Angew. Chem. 17, 1344 [1904]), auf Grund von Mitteilungen von Prof. Dr. E. Hintz (Wiesbaden) und Kommerzienrat Dr. Adolf Clemm (Mannheim) über Clemm-Lennig und dessen Bedeutung für die Entwicklung der chemischen Industrie Mannheims berichtet. Dr. P. Julius, Ludwigshafen a. Rh. [A. 8.]

Neuere Anwendungen der Fluorwasserstoffsäure.

Zu den Ausführungen von Dr. K. F. Stahl (Angew. Chem. 27, III, 709 [1914]) sei ergänzend folgendes bemerkt:

Der Vf. ist der Ansicht, daß die Anwendung der Flußsäure zum Reinigen von Eisengußstücken in Europa augenscheinlich nicht gebräuchlich ist.

Im allgemeinen dürfte dies zutreffen. Doch bedient sich die Emailletechnik vielfach der Flußsäure zum Beizen der Eisengußstücke. Gerade hier sind die von Stahl angegebenen Vorteile der Flußsäure von großer Bedeutung.

Die Gußstücke müssen absolut blank und frei von Sandkörnern sein, wenn die Emailmassen gut auf dem Eisen haften sollen. Der Gebrauch der Flußsäure ist der bedeutend billigeren Schwefel- oder Salzsäure vorzuziehen, wenn es sich um Eisengußstücke handelt, die zum Apparatebau Verwendung finden. Solche Stücke sind in der Wandstärke sehr verschieden. Sie weisen daher häufig Lunkerstellen und Poren auf, die beim Emaillieren große Schwierigkeit bereiten können, wenn sie nicht ganz frei von Sand und Beizsäure sind. Salz- und Schwefelsäure lassen sich kaum aus solch schadhafte Eisenstellen herauswaschen. Sie verursachen beim Brennen das gefürchtete „Aufkochen“ und bilden in der Emailleischicht Blasen, die nur schwer zu beseitigen sind. Bei Anwendung von Flußsäure ist diese Gefahr beseitigt.

Erwähnung findet der Gebrauch der Flußsäure für Beizzwecke bei Grünwald, „Theorie und Praxis der Blech- und Gußemaille-Industrie“, ferner in einem Aufsatz über Gußemaillierung von Ing. Skamel in der Gießerei-Ztg. 1914, 607. Dr. J. Schaefer-Mannheim. [A. 14.]

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 65—76

Aufsatzteil

23. Februar 1915

Fortschritte auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe in den Jahren 1913 und 1914.

Von Prof. Dr. W. MASSOT.

(Schluß von S. 64.)

Die Lösungen der Alginsäure lassen sich zur Herstellung von Kunstfäden verbessern, wenn man Metallverbindungen hinzugibt, welche wie beispielsweise die molybdänsauren und wolframsauren Salze ein Metall im Anion enthalten. Fügt man z. B. 20% des Trockengewichtes der Alginsäure molybdänsaures Ammon hinzu, so wird die Masse viscoser, nach dem Trocknen fester und elastischer, die Verspinnbarkeit wird gesteigert⁸⁰⁾.

Frisches Fleisch von allen möglichen Säugetieren, Vögeln oder Fischen, tierische und pflanzliche Abscheidungen in frischem Zustande, Milch, Urin von allen Tieren, das Blut der Schlachthäuser, der Blutkuchen und das Serum, alle reifen Früchte und grasigen Teile von Pflanzen, Blätter und Blüten usw. werden fein gepulvert und mit genau berechneten Mengen Wasser und Alkali oder Erdalkali in geschlossenen Gefäßen erwärmt. Die dicke Masse wird gut durchgerührt, damit Klumpenbildung vermieden wird, und durch Einleitung von Induktionsströmen elektrolisiert. Aus der fertigen Masse sollen sich mit Hilfe von Gold- oder Platinhacken oder -spitzen feine Fäden ausziehen lassen⁸¹⁾. Das Verfahren dürfte wohl nicht erst zu nehmen sein und zeigt, daß keine Stoffe zu minderwertig sind, um nicht zu Versuchen für die Herstellung von künstlicher Seide verwendet zu werden.

Produkte, welche aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure entstehen, sind brüchig. Durch Zusatz von Formaldehyd zu solchen Lösungen werden die Endprodukte viel elastischer. Solche Körper sind haltbar, widerstandsfähig und hygroskopisch, sie verlieren ihre Feuchtigkeit in trockener Hitze, um sie sofort an der Luft wieder aufzunehmen, ähnlich wie Naturseide. Zur Erreichung besonders großer Elastizität werden Zusätze von Triacetin, Diäthylanilin usw. empfohlen. Um auch aus pflanzlichem Eiweiß solche Gebilde herzustellen, löst man dieses zunächst in einer alkalischen Flüssigkeit, fällt wieder, wäscht und löst dann in Ameisensäure. Die mit solchen Lösungen erhaltenen Häutchen sind in dünner Schicht beinahe wasserhell, sehr glänzend und von großer Elastizität⁸²⁾.

Künstliche Fäden, welche zur Herstellung von Haaren, Zöpfen, Perücken und dergleichen Verwendung finden sollen, müssen ihres aufdringlichen Glanzes halber nachträglich entglänzt werden⁸³⁾. Man erhält direkt beim Spinnen bzw. Fällen von Spinnlösungen in stark alkalischen Bädern ein mattes, vollkommen glanzloses Produkt von großer Festigkeit und Elastizität, wenn man den alkalischen Fällmitteln gewisse Metalle oder deren Oxyde bzw. Salze in geringer Menge zusetzt. In Betracht kommen Schwermetalle, deren Oxyde in Ätzalkalien löslich sind, wie Blei

oder Zinn. Diese Salze veranlassen in alkalischer Lösung das Mattwerden des Spinnproduktes. Auch durch Nachbehandlung der fertigen Fäden mit solchen Bädern läßt sich der gleiche Effekt erreichen.

Kunstseideabfall besteht aus Fäden oder Garnen von sehr verschiedener Länge. Dieser Abfall wird auf der Garnettmaschine bearbeitet, um die Fäden in eine Anzahl einzelner Fasern zu trennen, dann wird, falls es gewünscht wird, gekämmt und durch die Gillbox- oder die Vorstrecke genommen, zu einem gleichmäßigen Bande ausgezogen und auf der Flügelspinnmaschine versponnen. Das erhaltene Garn hat ein viel weiches Gefühl, als man es bei Kunstseide gewohnt ist, es eignet sich für Mischungen und für die Herstellung der verschiedensten Effekte. Vielfach wird der Kunstseideabfall auf der Garnettmaschine bearbeitet und dann mit Mohair zu einem Faden versponnen⁸⁴⁾.

Zum Metallisieren flacher oder gewellter Schichten und von Fäden aus Cellulose kommen natürliche oder künstliche Harze zur Anwendung⁸⁵⁾, welche Bronzen oder Metallpulver auf Celluloseprodukten wie Baumwolle, Leinen usw. fixieren. Man löst z. B. 10 g Bakelit in 100 Teilen Terpentinöl und gibt 20 g Bronzepulver hinzu. Die zu überziehenden Stoffe werden dann eingetaucht und frei oder unter Spannung getrocknet. Ferner werden Patentgummi und Mastix als Bindemittel und Benzol und Toluol als Lösungsmittel empfohlen.

Als ausgezeichnetes Mittel zum Weichmachen und Geschmeidigmachen geformter Gebilde aus Celluloseacetat erwies sich das Resorciindiacetat. Die sehr geringe Löslichkeit des Körpers in Wasser bewirkt, daß selbst bei länger andauernder Behandlung des geformten Gebildes mit Wasser das Erweichungsmittel nicht entzogen wird. Das Produkt kann in erforderlicher Menge den Lösungen des Celluloseacetates direkt beigemischt werden. Meist genügt schon ein Zusatz von wenigen Prozenten⁸⁶⁾.

Artikel aus Kunstseide, z. B. kunstseidene Strümpfe sind zu hart und steif. Um sie weicher zu machen, werden sie auf eine Form gezogen und in Wasser getaucht. Danach kommen sie in einen Ofen, der so hoch erhitzt ist, daß das Wasser schnell verdampft. Nimmt man dann den Strumpf von der Form, so ist er weich und zeigt ein moiréartiges Aussehen. Statt Wasser könnte auch nicht zu heißer Dampf Verwendung finden⁸⁷⁾.

Obwohl die Eigenschaften der Kunstseide diejenigen der Naturseide noch lange nicht erreicht haben und wohl auch vorerst nicht erreichen werden, so hat das Kunstprodukt dennoch auf denjenigen Gebieten auffallende Verbreitung gefunden, bei welchen es wesentlich auf den Glanz, weniger auf die Festigkeit ankommt. Ein Hauptabsatzgebiet ist die Posamenten- und Besatzartikelbranche zur Herstellung von Borten, Litzen, Schnüren, Knöpfen usw. Die vorteilhaften Eigenschaften der Kunstseide stellen sich hier am besten dar und bedingen eine gewaltige Steigerung des Verbrauches an Kunstseide. Während solche Besatzartikel

⁸⁰⁾ Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden. D. R. P. 260 812. Zusatz zu D. R. P. 258 810. L. Sarason in Berlin. Angew. Chem. 26, II, 407 [1913].

⁸¹⁾ Neues Verfahren zur Herstellung von Seide aus allen Arten von Stoffen. Franz. Pat. 444 462. Joseph Ubertin.

⁸²⁾ Verfahren zur Erhöhung der Elastizität von Produkten, die aus Lösungen von Albumin in Ameisensäure erhalten werden. Franz. Pat. 446 348 und 446 349. Gottfried Diesser; siehe auch Herstellung einer plastischen Masse für Kunstseide und andere geformte Gebilde. D. R. P. 275 016. H. Timpe. Angew. Chem. 27, II, 438 [1914].

⁸³⁾ Verfahren zur Herstellung von matten, glanzlosen Gebilden wie Kunstfäden, Kunstseidehaaren, Roßhaaren usw. D. R. P. 262 252. B. Borzykowski, Charlottenburg. Angew. Chem. 26, II, 480 [1913].

⁸⁴⁾ Verbesserte Garne und Verfahren zu ihrer Herstellung. Brit. Pat. 29 030. F. Mitchell und W. G. H. Mitchell, in Bradford.

⁸⁵⁾ Verfahren zum Metallisieren flacher oder gewellter Schichten und von Fäden aus Cellulose. Franz. Pat. 464 344. E. Cramière & Co.; siehe auch Verfahren zur Erzeugung haltbarer Metallüberzüge auf biegsamen Stoffen, wie Gespinnstfasern, Geweben oder Federn. D. R. P. 260 278. Robert Rafe, Nürnberg.

⁸⁶⁾ Verfahren zur Erzielung lang andauernder Weichheit und Geschmeidigkeit geformter Gebilde aus Celluloseacetat. D. R. P. 277 529. Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowstraße b. Stettin. Angew. Chem. 27, II, 604 [1914].

⁸⁷⁾ Verfahren, Artikeln aus Kunstseide Weichheit und größere Festigkeit zu geben. Franz. Pat. 463 160. J. H. E. Friedel.

bis zum Jahre 1903 ausschließlich auf den Flechtmaschinen hergestellt wurden, fabriziert man jetzt auch Bänder auf den Jaquardwebstühlen in großen Mengen mit Kunstseidenschuß und -kette. Aus Kunstseide hergestellte Fransen werden ihrer größeren Weichheit halber denjenigen aus Naturseide vorgezogen. In der Stoffindustrie wird die Kunstseide namentlich für die Herstellung von Möbelstoffen und Dekorationsgeweben verarbeitet. Auch Tapeten werden mit einer Auflagerung von Kunstseide hergestellt und sollen sich von Staub besser reinigen lassen als solche aus echter Seide. Ganz besonders aber hat sich die Krauttenindustrie der Verwendung von Kunstseide dort bedient, wo sie durch den kräftigeren Faden die Ware griffiger macht und größere Haltbarkeit bedingt als beispielsweise erschwerte Naturseide. Für halbseidene Futterstoffe endlich hat Kunstseide gleichfalls vielfach Anwendung gefunden. In manchen Fabriken wird Kunstseide und Naturseide zusammen verarbeitet. So besteht bei Mousseline de roie die Kette aus Naturseide, der Schuß aus Kunstseide. Solche Stoffe aus natürlicher und künstlicher Seide sollen Feuchtigkeit und Regen ziemlich widerstehen. Die Verwendung der Kunstseide als Kette, die wegen der mangelnden Elastizität der Kunstseide Schwierigkeiten macht, wird nach dem Patent von Wilkison dadurch ermöglicht, daß Kunstseide mit tierischer Faser, z. B. mit Wolle zusammen versponnen wird. Ein solcher Faden dient als Kette, und nach dem Verweben wird die Wolle durch Behandlung mit Natronlauge entfernt. Für Blusenstoffe findet Kunstseide sowohl im Schuß als auch mehr und mehr als intermittierende Kette Verwendung. Endlich benutzt man Kunstseide zu Sammetgeweben und zur Herstellung von künstlichem Astrachan und künstlichem Pelzwerk im allgemeinen. Gewebe für die Putzbranche sind jetzt ganz aus Kunstseide mit Erfolg auf den Markt gekommen. Hierfür eignen sich besonders gröbere Sergebindungen. Kunstseiden, die für Posamenten oder Besatzstoffe geeignet sein mögen, brauchen sich nicht für seidene Stoffe zu eignen. Barmer Besatzartikel beanspruchen lange nicht die Egalität des Fadens wie ein seidener Stoff. Ebensovien beanspruchen Möbelstoffe solche Vorsicht beim Einkauf des Rohmaterials. Die Beantwortung der Frage ist von Interesse, ob der Kunstseidenfaden in bezug auf Volumen im fertigen Gewebe dasselbe leistet wie echte Seide, d. h. bei gleichem Titer denselben Raum einnimmt. Bei gleichem Titer liefert die Naturseide mehr Volumen als die Kunstseide. Man kann rechnen, daß Kunstseide etwa 10% weniger Volumen liefert als echte Seide. Bezüglich des Titers hat sich herausgestellt, daß man statt 40 Deniers echter Seide 46 Deniers Kunstseide nehmen muß, um die gleiche Wirkung zu erzielen. Diese Angaben beziehen sich auf unbeschwerte Seide. — Noch vor wenigen Jahren war es unglauwürdig, die Kunstseide als Flor für Plüsch und Sammet verwenden zu können, weil die Sprödigkeit des Materials im Wege stand. In der Tat ist es heute gelungen, jedoch sollen von der großen Zahl der Kunstseidefabriken nur wenige wirklich brauchbares Material für Sammet liefern⁸⁹⁾.

Ein Verfahren zur Herstellung einer kunstseidartigen Faser bedient sich als Ausgangsmaterial der Jute. Die rohe Faser oder die daraus hergestellten Garne und Gewebe werden einem Hefe enthaltenden Gärbade ausgesetzt, welchem Glycerin zugemischt wird. Die behandelten Stoffe werden mit weichem Wasser ausgespült und getrocknet. Glycerin soll als Nährboden für den Pilz dienen. Dieser hat die Wirkung, daß er die gummiartigen Stoffe der Fasern auflöst und die Zellenbündel lockert. Es wird hierdurch eine schöne schlanke teilbare Faser erzeugt. Falls die Erzielung einer besonders teilbaren Faser angestrebt wird, können die Materialien der Wirkung einer 3%igen Lösung von Natriumsuperoxyd ausgesetzt werden. Die Teilbarkeit der Faser ist dann so groß, daß sie bis zu Nr. 300 und höher versponnen werden kann und infolge ihres Glanzes, ihrer Weichheit und Geschmeidigkeit der Seide näher kommt. Es darf der Vermutung Raum gegeben werden, daß die relative Billigkeit des Materials der bedrohten

Juteindustrie ein neues Betätigungsfeld gegen die Textilosekonkurrenz eröffnet, und auch der Kunstseidindustrie in kleinerem Umfange ein Konkurrent erwächst. — Eine neue Kunstseidefaser besteht aus gesponnenem Glas in Fäden, die wegen ihres geringen Durchmessers von etwa $\frac{1}{18}$ eines menschlichen Haares kaum mehr vom Auge wahrgenommen werden können. Durch bestimmte Zusätze erhalten diese dünnen Fäden Glanz und Geschmeidigkeit, so daß sie angeblich fester und haltbarer sein sollen als andere Kunstseidesorten. Sie sollen sich zu Garn und zu Posamentierwaren verarbeiten lassen. Die Herstellungskosten betragen angeblich 1,10—1,30 M für das Kilogramm⁸⁹⁾.

Die Kunstseide erfreut sich in der Kartonagen-, Etuis-, Lederwaren- und Papierverarbeitungsindustrie einer vielfachen Verwendung⁹⁰⁾, weil sie neben ihren guten Eigenschaften preiswürdig ist. Namentlich Atlas von der billigsten bis zu relativ teuren Qualitäten gelangt zur Verarbeitung. Dieser Atlas aus Kunstseide ist auf einer baumwollenen Unterlage gewebt bzw. durchschossen, welche stark appretiert ist. Im allgemeinen ist der so hergestellte Atlas hart und steif, und gerade darin sieht man seinen Vorteil, da er sich zu verschiedenen Zwecken gut verarbeiten läßt, und die Arbeit schneller vonstatten geht als mit Naturseide. Ferner kommt das Einlegen von Futter in Leder und Tapissierwaren, Etuis und sonstige Pappwaren in Betracht. In vielen Fällen wird der Atlas auch vergoldet, und zwar mit farbiger Schrift, Metall oder Öserfolienprägung.

Auf dem Lager einer Kunstseidefabrik ergab sich hier und da beim Einschlagen von Kunstseide, daß an einzelnen Strähnen lose herabhängende Fäden sichtbar waren, ein Umstand, der in solcher Häufigkeit unmöglich bei der ersten Revision übersehen sein konnte. Es fanden sich sogar Schichten, die wie mit einem Messer glatt durchgeschnitten erschienen. Eine Zersetzung des Materials durch vorhandene saure Eigenschaften war ausgeschlossen. Als Zerstörer wurden schließlich Hausgrillen erkannt, welche, wie versuchsweise dann festgestellt werden konnte, sowohl Nitroseide als auch andere Kunstseiden zerstörten, stellenweise sogar bis zu Staub verarbeiteten⁹¹⁾.

Die Verfahren von Knöfler, welche später von de Levy und Plaissetty ausgearbeitet wurden, um Kunstseide zur Herstellung von Glühstrümpfen zu verwenden, bestanden in der Hauptsache darin, die Thor- und Cernitrate mit einer Äther-Alkohollösung und Nitrocellulose zu mischen und diese Lösung durch äußerst feine Öffnungen hindurchzupressen⁹²⁾. Erfolgreich wurden indessen die Verfahren erst, als Plaissetty den fertigen Kunstseidenstrumpf mit der fertigen Leuchtflüssigkeit tränkte. Die Tatsache, daß ein aus festen stabförmigen Fasern bestehendes Gewebe 50% mehr Leuchtflüssigkeit aufzunehmen vermag als ein aus hohlen Pflanzenfasern erzeugtes Gewebe, beruht auf der kolloidalen Natur der Kunstseide, die in der Leuchtflüssigkeit schwillt und zu einer gelartigen Masse wird, die aber beim Trockenwerden die frühere Form wieder annimmt, wobei jedoch die Leuchtsalze zu innigster Mischung mit der Cellulose zurückgehalten werden. Beim Versuch, einen aus diesem gesättigten Gewebe hergestellten Glühstrumpf zu härten, zerfällt die Asche durch die heftige Verbrennung, welche durch die Salpetersäure des Thor-nitratates veranlaßt wird. Dieser Übelstand wurde durch Behandlung des Gewebes mit Ammoniak beseitigt. Das Verfahren, welches 1902 in Deutschland und 1904 in den Vereinigten Staaten patentiert wurde, leidet indessen hinsichtlich seiner wirtschaftlichen Verwertung an dem Umstande, daß sich die Glühstrümpfe nicht in befriedigender Weise mit Kollodium überziehen lassen und daher in weichem Zustande versandt werden, um erst von den Gasgesellschaften oder vor der Benutzung gehärtet zu werden. Auf der von Plaissetty geschaffenen Grundlage haben

⁸⁹⁾ Kunststoffe 3, 99.

⁹⁰⁾ Kunststoffe 4, 336.

⁹¹⁾ Kunststoffe 3, 100.

⁹²⁾ Die Fabrikation von Glühstrümpfen aus Kunstseide. S. Gulbrandsen, Progressive Age 1912, 30, 77; Kunststoffe 3, 26; siehe auch Angew. Chem. 26, I, 806 [1913].

⁸⁸⁾ Österreichs Wollen- und Leinenindustrie 1913, 367.

andere die Fabrikation von Glühstrümpfen aus Kunstfasern vervollkommen. Hierbei kamen folgende Punkte in Betracht: 1. Die Schaffung vollkommen gleichförmiger physikalischer Struktur und chemischer Zusammensetzung, was bei Naturfasern nicht der Fall ist. In letzteren sind die Verunreinigungen sehr ungleichförmig verteilt, was zu schwachen Stellen in den Strümpfen führt. In den Kunstfasern sind Verunreinigungen wie Kieselsäure, Eisen, Aluminiumoxyd unmöglich, da dieselben in der Kupferoxydammonflüssigkeit unlöslich sind. 2. Die Schaffung größerer Zugfestigkeit. Ein abgebrannter Kunstfaserstrumpf ist imstande, ein an der Schlinge aufgehängtes Gewicht von 28,34 g zu tragen, ohne zu zerbrechen, er läßt sich auch auf der Hand zusammen- und wieder geradefalten. 3. Die Vergrößerung der Leuchtkraft. Baumwollstrümpfe büßen in 1000 Stunden bis 35% ihrer Leuchtkraft ein. Ramiestrümpfe zeigen, solange keine Schrumpfung eintritt, auch nach 1000 Stunden nur geringe Veränderung, andernfalls nimmt die Leuchtkraft um 10–20% ab. Bei den Kunstseidestrümpfen nimmt die Leuchtkraft in den ersten 100 bis 2000 Stunden um 10% zu, um sich sehr lange Zeit danach nicht zu verändern. Auch die Lichtfarbe zeigt nach 1000 Stunden keine merkliche Veränderung. 4. Die Vermeidung von Schrumpfung und ein geringerer Stärkeverlust beim Brennen. Baumwollstrümpfe, namentlich die schlechteren Sorten schrumpfen nach 200–300 Stunden merklich, während der folgenden 500–600 Stunden, wodurch die Leuchtfläche abnimmt, und, falls die Gaszufuhr nicht reguliert wird, Kohlung eintritt. Gleichzeitig geht der weiche, biegsame Zustand in einen solchen spröder Beschaffenheit über, so daß der Strumpf durch Druck leicht zertrümmert wird. Die Ramiestrümpfe zeigen nur geringe Schrumpfung, sie werden indessen auch hart und spröde. Die Kunstfaserstrümpfe schrumpfen selbst nach mehreren 1000 Stunden überhaupt nicht und verlieren in weit geringerem Grade ihre Festigkeit. Selbst nach 1000 Stunden bewahren die aufrechten Strümpfe ihren weichen und biegsamen Zustand, so daß man sie drücken kann, ohne ein Brechen herbeizuführen⁹³⁾.

5. Baumwolle.

Den mikroskopischen Studien von A. Herzog⁹⁴⁾ über Baumwolle sei das nachfolgende entnommen. Der Vf. hat zunächst sein Interesse den extrem dünnwandigen Baumwollhaaren zugewandt, welche in der Praxis unter dem Namen tote oder unreife Baumwolle gehen und sich hauptsächlich bei verwilderten, d. h. entarteten Baumwollen in größeren Mengen zu finden pflegen. Im fertigen Gespinnst bildet die Baumwolle vielfach Knötchen, welche indessen für das Aussehen der rohen und gelblichen Ware ziemlich belanglos sind. Dagegen treten sie bekanntlich nach dem Färben durch auffallend helle Farbtöne unliebsam in Erscheinung. Der Vf. vertritt auf Grund seiner Erfahrungen die Ansicht, daß die tote, also abgestorbene Faser mit der unreifen durchaus nicht identisch ist. Die genaue Untersuchung der Einzelhaare toter Baumwolle lieferte folgendes Ergebnis. Dieselben sind so stark zusammengedrückt, daß die gegenüberliegenden Zellwände sich innig berühren. In der Längsrichtung sind sie häufig unregelmäßig gefaltet. Bei der mikroskopischen Untersuchung genügt oft eine leichte Verschiebung des Deckgläschens, um solche starke Fältelungen hervorzurufen. Die Zellwand ist vollkommen durchsichtig und außerordentlich dünn. Die durchschnittliche Dicke beträgt 0,5–0,6 μ . Die Haarbreite ist größer als bei der halb- und vollausgereiften Faser. Auf Grund der Messungen verschiedener Baumwollsorten des Handels betragen die beobachteten Unterschiede 31–65% der maximalen Breite

⁹³⁾ Auf Kunstseide bezüglich siehe auch: Die Behandlung und das Verhalten der Kunstseide in der Färberei. O. Merz, Kunststoffe 3, 41. Verfahren zur Herstellung künstlicher voller oder hohler Seidenfäden aus plastischer Masse. D. R. P. 252 841. Rudolf Mewes, Verbesserungen in der Herstellung von Fäden aus viscosen Flüssigkeiten. Brit. Pat. 22 635. H. J. Ping und F. W. Schubert.

⁹⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 1089 ff. (1914).

des vollreifen Haars. Im Innern der Haare sind nur geringe Spuren von eingetrocknetem Eiweiß vorhanden. Die äußeren Teile der Zellwand sind nur schwach cuticularisiert. Bei sehr genauer Einstellung ist häufig eine etwa unter 45° verlaufende Schrägstreifung sichtbar. Blasige Auftreibungen der Zellwand kommen bei der Behandlung mit Kupferoxydammoniak bei toten Baumwollhaaren niemals vor. Im Ultramikroskop zeigt die Wandung der toten Faser nur sehr lichtschwache Strukturen, die durch eine zur Längsrichtung des Haars parallel verlaufende Lagerung der Micellen gekennzeichnet sind. Dagegen zeigt die vollreife Faser eine sehr lichtstarke grobe und unregelmäßig verlaufende Netzstruktur. Die Untersuchung der Färbbarkeit der toten Fasern führte den Vf. zu dem Ergebnis, daß, wenn auch die Frage nach der spezifischen Färbbarkeit auf dem betretenen Wege nicht sicher entschieden werden konnte, dennoch aus den Beobachtungen hervorgeht, daß die Wandstärke der Faser auf die Intensität der Färbungen den weitaus größten Einfluß ausübt. Die tote Baumwollfaser ist doppelbrechend. Infolge der außerordentlich geringen optischen Dicke und der nur mittelstarken spezifischen Doppelbrechung der Baumwollcellulose überhaupt treten zwischen gekreuzten Nikols nur die niedersten Farbtöne der ersten Ordnung auf. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Auslassungen Hallers, welcher die tote Baumwolle als nicht doppelbrechend bezeichnet. Besonders nach Einschaltung verzögernder Gips- oder Glimmerplättchen ist die Doppelbrechung mit aller Sicherheit festzustellen.

Zum raschen Nachweis der toten Baumwolle erweist sich ein Glimmerplättchen von $\frac{1}{8} \lambda$ am geeignetsten. Auf dem durch den Glimmer 45° bedingten grauen Untergrund (Grau I) heben sich die toten Fasern je nach ihrer Lage zu den Schwingungsrichtungen des Nikols und den Achsen des Glimmerplättchens schwarz oder weiß ab. Die Gegensätze, die bei dieser Art der Untersuchung erhalten werden, werden von keiner anderen Prüfungsmethode übertroffen. Halb reife oder ganz reife Fasern zeigen hierbei niemals gleichmäßig schwarze oder graue Farben. Unreife Baumwollhaare sind den toten Fasern in der Form und im optischen Verhalten recht ähnlich. Auch die technischen Eigenschaften sind die gleichen, so daß beide Fasern in der Praxis nicht weit unterschieden werden. Die Wandung des Haars mißt mindestens 1 μ . Die seitlichen Begrenzungen des Lumens sind schon bei schwachen mikroskopischen Vergrößerungen deutlich wahrzunehmen. Die Cuticula ist nur sehr schwach entwickelt. Dagegen ist das Innere der unreifen Faser sehr reich an protoplasmatischen Resten. Eine Schichtung der Zellwand ist nirgends zu beobachten, auch nicht nach der Einwirkung von Quellungsmitteln. Schrägstreifungen, wie sie bei toten Haaren vorkommen, sind nicht vorhanden. Infolge des hohen Eiweißgehaltes zeigt die unreife Faser beim Färben mit substantiven Farbstoffen eine beträchtlich stärkere Färbung als die reife. Die Wandung beider Fasern bleibt jedoch, wie aus der mikroskopischen Betrachtung hervorgeht, fast völlig ungefärbt. Mit Beizen vorbehandelte und mit basischen Farbstoffen gefärbte Fasern nehmen im Gegensatz zu reifen Fasern nur helle Farbtöne an infolge der geringen Wandstärke. In der Breite stimmt das Haar mit demjenigen der reifen Faser völlig überein. Das Haar ist fast gar nicht gedreht, Kupferoxydammoniak löst wie bei toter Baumwolle. Zwischen gekreuzten Nikols lassen sich etwas hellere Farbtöne als bei der toten Baumwolle beobachten. Die Helligkeitsgegensätze, die nach Einschaltung eines Glimmerplättchens von $\frac{1}{8} \lambda$ resultieren, sind wesentlich schwächer als bei der toten Faser. Die Ultrastruktur ist durch das Auftreten paralleler und verhältnismäßig lichtstarker Linien ausgezeichnet. Abweichungen von der Parallelstruktur sind nicht selten zu beobachten. Aus diesen Tatsachen dürfte sich zur Genüge der Schluß ziehen lassen, daß zwischen toten und unreifen Baumwollhaaren grundsätzlich Unterschiede bestehen, die hauptsächlich auf eine verschiedenartige Entwicklung zurückzuführen sein dürften, um so mehr, als in überreifen Kapseln stets auch tote Haare gefunden werden. Es handelt sich demnach bei der toten Baumwolle um aus nicht näher bekannten Gründen entartete Baumwolle. Im Hin-

blick auf die verschiedene Ausbildung und Mächtigkeit der Zellwand lassen sich folgende leicht zu kennzeichnenden Baumwollgruppen feststellen. 1. Vollausbildete reife Haare. 2. Halbreife Haare mit unvollständig ausgebildeten Verdickungsschichten. 3. Unreife Haare mit auffallend dünnen Wandungen. 4. Tote und andere anormal gestaltete (ungleichmäßig verdickte, verzweigte oder ausgebauchte) Haare verschiedener Reifegrade. Herzog machte ferner interessante Studien über die Bartfasern der Baumwolle, welche sich aus kurzen, groben, sehr steifen und stets deutlich gefärbten Haaren zusammensetzen. Sie sind dem spitzen Teile des Samens angeheftet und kommen auch bei den nackten Baumwollen stets vor. Die steifen Barthaare sind meist am oberen Ende des unteren Haardrittels am breitesten. In dieser Hinsicht stimmen sie mit den Langhaaren überein, jedoch kommen auch Abweichungen nach unten und nach oben vor. Nur selten liegt die breiteste Stelle in den oberen Haarbreiten. Nach den Prüfungen Herzogs weichen die Barthaare der ägyptischen Baumwolle in morphologischer Hinsicht am meisten von den Langhaaren ab. Ein Bild der zu beobachtenden Größenverhältnisse von Lang- und Bartfasern läßt sich der nachfolgenden Zusammenstellung, die sich auf eine ägyptische Marke bezieht, entnehmen. Die in der Mitte stehenden Werte entsprechen dem Durchschnitt.

	Breite in μ	Länge in mm
Bartfasern . . .	26,7—45,1—125,2	0,4— 2,4— 3,1
Langfasern . . .	15,2—20,7— 29,3	19,1—32,1—41,3

Die stark quellende Wirkung der Kalilauge läßt sich nach einigen von Herzog ausgeführten Versuchen recht gut zur Beurteilung der Mercerisierfähigkeit von Baumwollgespinnsten mittels des Mikroskopes heranziehen. Obwohl zur Mercerisation schon von Haus aus glänzende, auch sonst gute Baumwollen verwendet werden, sind dennoch auffallende Unterschiede in der Wirkung der Mercerisation zu verzeichnen. Wenig befriedigende Glanzwirkungen lassen sich fast ausschließlich auf das Vorhandensein von unvollständig ausgereiften oder aus anderen Gründen nicht mercerisierfähigen Haaren zurückführen. (Über die Unterscheidung echter und imitierter Makobaumwolle siehe A. Herzog, Kunststoffe 3, 180 [1913]); Angew. Chem. 26, II, 110 [1913].)

Das Verhalten reiner Baumwollcellulose gegen Alkalien ist im Hinblick auf die Bäuchoperation, auf Mercerisation und auf alkalisches Färben von ganz besonderem Interesse⁹⁵). Es wurde daher die Einwirkung der Natronkonzentrationen von 1—9% sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur (20, 100, 135, 150, 179°) festgestellt. Für höhere Konzentrationen von 10, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40% Ätznatron wurde in Rücksicht auf die Verhältnisse der Praxis nur das Verhalten gegen kalte Lauge ermittelt. Von besonderem Interesse ist die Löslichkeit reiner Baumwollcellulose in Alkali. Dieselbe ist sehr gering in der Kälte, sie bleibt bis zu 9%igem Ätznatron unter 1%, steigt dann bis 1,54 bei 12%, um dann wieder dauernd unter 1% zu sinken. Bekanntlich ist die Löslichkeit gewöhnlicher Baumwollsorten größer, wie sich das aus den Ausbeutezahlen beim Mercerisieren gewöhnlicher Verbandwatte ergibt. Das Quellvermögen der Baumwollcellulose steigt mit der Natronlaugekonzentration bis zur Grenze von 24%. Höher konz. Laugen etwa bei der Mercerisation anzuwenden, hat demnach keinen Zweck, wie dies in der Praxis bereits festgestellt ist. Entgegen den bisherigen Beobachtungen an minderrainen Baumwollen weist die reine eine kleine, aber deutliche Zunahme des Reduktionsvermögens bei der Behandlung mit Lauge zunehmender Konzentration auf. Von praktischer Bedeutung ist diese auf Hydrolyse zurückführende Veränderung bei kalter Lauge nicht, jedoch bei heißer Lauge. Es zeigte sich nämlich, daß in der Hitze Natronlauge von der Konzentration 4% weit schädlicher als solche von 3% oder 5% wirkt. Dies zeigt sich auch deutlich, wenn man, von roher Makobaumwolle

ausgehend, einmal mit 2-, mit 4- und mit 6%iger Lauge bei 135° bäucht. Die Temperatur von 135° ist eine Grenztemperatur, über die man beim Bäuchen nicht hinausgehen sollte, da alle Veränderungen der Baumwolle über dieser Temperatur ein beschleunigtes Tempo annehmen. Auch die Löslichkeit der Baumwolle nimmt mit Erhöhung der Temperatur rasch zu und erreicht bei 135° immerhin schon Beträge von 3—4%. Der große Unterschied im Verhalten reiner und gewöhnlicher Baumwolle zeigt sich besonders deutlich, wenn hochkonzentrierte Natronlauge in der Siedehitze einwirkt. Während reinste Baumwolle fast gar nicht angegriffen wird, löst sich von Filtrierpapier ein erheblicher Teil zu Azidcellulose. Angeblich soll Baumwollcellulose von kalten verdünnten Säuren nicht angegriffen werden. Die Untersuchung erwies jedoch, daß schon in sehr kurzer Zeit die durch Säure entstehende Hydrolyse sichtbar wird; es genügt ein Zeitraum von einer halben Stunde. Auffallend erscheint, daß eine Säurekonzentration von 0,05 schädlicher als die von 0,01 ist. Beim Absäuern nach dem Bleichen macht sich die Zunahme des Reduktionsvermögens, also die Hydrolyse, besonders stark geltend; auch der Einfluß der Zeit ist gut erkennbar.

Gegenüber Salzlösungen besitzt Baumwollcellulose ein je nach der Natur des Salzes und dem Reinheitsgrade der Cellulose mehr oder minder ausgeprägtes Spaltungsvermögen. Wenn Lösungen von Salzen wenn auch nicht Lösung, so doch Quellung bewirken würden, so könnte man hoffen, mit billigen Salzlösungen ähnliche Effekte wie mit Alkali zu erzielen. Es zeigte sich jedoch, daß konz. Kochsalzlösung bei 120° Baumwollkattun nicht in seinem Färbvermögen zu beeinflussen vermag. Charakteristisch für reine Baumwolle ist das sehr niedrige Reduktionsvermögen, daneben möglichst geringer Aschengehalt und Alkalilöslichkeit. Will man bezüglich bester Bäuche ganz sicher gehen, so kann man dies durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes kontrollieren, der bei reiner Baumwolle sehr nahe bei Null liegen muß⁹⁶).

Dämpfen, besonders unter Druck, setzt die Affinität der Baumwolle zu Farbstoffen herab. Bei mercerisierter Baumwolle ist die Erscheinung stärker als bei gewöhnlicher. Dämpft man eine Probe mercerisierter Baumwolle 5 Minuten mit 1 kg Druck und färbt dann mit einem substantiven Farbstoff gleichzeitig mit einer nicht behandelten Probe, so färbt sich letztere dunkel, während die erstere ganz hell bleibt. Beim Dämpfen befeuchteter Baumwolle ist die Erscheinung weniger deutlich. Man muß mehrere Stunden unter Druck dämpfen, um einen wahrnehmbaren Unterschied in der Stärke zu erhalten⁹⁷).

Eine der charakteristischsten Eigenschaften der mit konz. Salpetersäure behandelten Baumwolle ist die erhöhte Affinität für alle Arten Farbstoffe mit Ausnahme des Methylenblaus. Diese Tatsache beruht vielleicht auf Spuren gebundener Salpetersäure oder Schwefelsäure in der Faser-substanz. Schon früher wurde gezeigt, daß mit Salpetersäure behandelte Baumwolle bis zu 13% einschrumpft; dabei nimmt gleichzeitig die Zugfestigkeit ab. Die von Knecht und Lipschitz⁹⁸) vorgenommenen Versuche zeigten den großen Einfluß von Zeit und Temperatur der Säurebehandlung. So wird z. B. eine beträchtliche Festigkeitserhöhung erzielt durch Säurebehandlung bis zu 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur; nach 30 Minuten langer Behandlung nimmt die Festigkeit wieder ab und beträgt nach 32 Stunden weniger als ein Drittel der ursprünglichen. Die mikroskopische Untersuchung der säurebehandelten Baumwolle zeigte eine wesentliche Übereinstimmung mit der mercerisierten Faser. Die Anlage des durch dreistündige Behandlung mit Salpetersäure von 83° Tw. bei gewöhn-

⁹⁵) Siehe auch: Einfluß heißer Natronlauge auf die Festigkeit der Baumwollware. A. Bude. Färber-Ztg. (Lehne) 24, 159; Angew. Chem. 26, II, 543 [1914].

⁹⁷) Einfluß höherer Temperatur und des Dampfes auf die Affinität von Baumwolle zu Farbstoffen. Camille Favre, Berichte der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen i. E. März 1912, S. 183—184. Angew. Chem. 26, II, 419 [1913].

⁹⁸) Die Wirkung konz. Salpetersäure auf Baumwollcellulose. J. Soc. Chem. Ind. 33, 116—122 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 567 [1914].

⁹⁵) Die chemischen Eigenschaften reiner Baumwollcellulose. C. Schwalbe. Färber-Ztg. (Lehne) 24, 433; Angew. Chem. 26, I, 531 [1913]; siehe ferner: Zur Bestimmung des Bleichgrades von Zellstoffen von C. G. Schwalbe. Angew. Chem. 27, I, 567 [1914]

licher Temperatur erhaltenen Nitroprodukt ergab 40,23% C, 5,91% H, 2,14% N und 51,72% O. Gegen Essigsäure, Schwefelsäure und Salzsäure verhält sich diese nitrierte Baumwolle wie gewöhnliche; in 20%iger Natronlauge löst sie sich bei Wasserbadtemperatur rasch auf. Eine Anzahl von Tabellen veranschaulicht die angestellten zahlreichen Versuche.

Es ist praktisch unmöglich, Schwefelsäure durch Behandlung mit destilliertem Wasser so vollständig aus der Baumwolle zu entfernen, daß keine saure Reaktion mehr erhalten wird. Zum Nachweis der sauren Reaktion bei geringen Mengen freier Säure feuchtet man 2—3 g der zu untersuchenden Baumwolle in einer Platinschale stark an und dampft dann auf dem Wasserbade so weit ein, daß unter der Presse auf einem mit der Baumwolle zusammen sehr stark gepreßten Stückchen Lackmuspapier gerade noch ein feuchter Rand entsteht. 0,01% Schwefelsäure ergeben hierbei noch einen sehr deutlichen Farbumschlag, während in einem wässrigen, eingedampften Auszug der Baumwolle selbst auf der viel empfindlicheren Lackmusseide ein solcher nicht mehr erhalten wird. Der Versuch ist mit säurefreier Baumwolle zu kontrollieren. Der Nachweis, daß die saure Reaktion durch Schwefelsäure veranlaßt ist, läßt sich bei so geringen Mengen nicht ganz leicht führen, doch wird sich aus der Sachlage in der Regel erkennen lassen, daß nur Schwefelsäure vorliegen kann, z. B. aus der Faserschwächung, die kein anderes Mittel in dieser Verdünnung bei 98° verursacht. Quantitativ bestimmt man die Schwefelsäure am besten durch Eintragen der Faser in $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge und Zurücktitrieren des Überschusses der Lauge⁹⁹⁾.

Zur Unterscheidung von Baumwolle und Kapok werden folgende Reaktionen empfohlen¹⁰⁰⁾: Feuchtet man eine kleine Kapokprobe mit einer Lösung von 270 mg Anilinsulfat in 30 g Wasser an, so werden die Fasern alsbald deutlich gelb gefärbt. Mit Jodlösung und Schwefelsäure wird Kapok gelb, Baumwolle bläulich gefärbt. Phloroglucin und Salzsäure färben die Baumwolle mattviolett, die Kapokwolle dagegen rotviolett. Chlorzinkjod erzeugt auf Baumwolle einen rötlichblauen, auf Kapok einen gelben Ton. Eine alkoholische Lösung von Fuchsin 0,01 Farbstoff in 30 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser färbt beim Einlegen von Mustern während 1 Stunde die Baumwolle fast gar nicht, die Kapokwolle dagegen lebhaft rot an. Legt man Proben in eine Chlorlösung ein und quetscht nach einigen Minuten ab, übergießt dann in einem Porzellanschälchen mit etwas Ammoniak, so bleibt die Baumwolle weiß, Kapok nimmt dagegen einen rötlichen Ton an¹⁰¹⁾.

6. Wolle.

Bei den Untersuchungen von M. Fort und L. Lloyd¹⁰²⁾ über den Nachweis und die Resorptionsfähigkeit der Aminogruppen der Wolle hat sich das Kaliumsalz der β -Naphthochinon-4-sulfosäure geeignet erwiesen. Durch Kochen mit der Wolle in wässriger Lösung wird ein braunes Kondensationsprodukt gebildet, indem die Sulfogruppe gegen den Aminorest ausgetauscht wird. Auf Zusatz einer Spur Säure färbt sich die Verbindung rötlichbraun, in Gegenwart von Alkali olivenbraun. Durch Behandlung mit heißen verdünnten Alkalien wird die Aktivität der Aminogruppen der Wolle gesteigert, ebenso wie dadurch die Affinität zu sauren Farbstoffen erhöht wird. Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Wolle in der Kälte wird bekanntlich die Affinität für Säurefarbstoffe bedeutend herabgesetzt. Eine ähnliche Wirkung zeigt sich bei der Kondensation mit Chinonsulfosäure, die fast gänzlich ausbleibt, wenn Wolle zur Anwendung kommt, die vorher mit konz. Schwefelsäure behandelt war, und zwar auch wenn sie nachher mit verdünnter warmer Soda- oder Boraxlösung gespült war.

⁹⁹⁾ W. Zänker und K. Schnabel, Über den Nachweis freier Schwefelsäure auf Baumwolle. Färber-Ztg. (Lehne) **24**, 260; Angew. Chem. **27**, II, 31 [1914].

¹⁰⁰⁾ Österreichs Wollen- und Leinenindustrie 1914, 89.

¹⁰¹⁾ Über Bestimmung geringer Mengen von Wolle in Baumwollwaren; siehe Chem.-Ztg. **37**, 1257. P. Heermann, Angew. Chem. **27**, II, 168 [1914].

¹⁰²⁾ Soc. of Dyers and Col. 1914, 73; Angew. Chem. **26**, II, 407 [1913].

Dagegen wird durch kurze Behandlung mit einer heißen Mischung aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser, bis die Wolle anfängt zu gelatinieren, Waschen und Neutralisieren, die Kondensationstätigkeit der Wolle gegenüber der Naphthochinonsulfosäure erheblich gesteigert, ebenso wie die Affinität für Säurefarbstoffe. Anscheinend ist das Freiwerden der Aminogruppen bei der Behandlung der Wolle mit verdünnten Säuren und Alkalien auf eine Hydrolyse zurückzuführen, durch welche die lactonartige Bindung zwischen der Carboxyl- und der Aminogruppe gelöst wird, während sie unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel, wie konz. Schwefelsäure, wieder hergestellt wird. Durch Kochen mit Tannin kann man die Aufnahmefähigkeit der Wolle für saure Farbstoffe in gewissem Grade herabsetzen, hinsichtlich der Kondensierbarkeit mit dem genannten Chinon macht sich jedoch in diesem einen Falle kein wesentlicher Unterschied bemerkbar. Durch Dämpfen und Dekantieren kann bekanntlich ebenfalls die Affinität der Wolle für saure Farbstoffe gesteigert werden, und dementsprechend wird auch das Kondensationsvermögen mit Chinonsulfat erhöht. Das Freiwerden der Aminogruppen macht sich schon äußerlich dadurch bemerkbar, daß die Wolle ein gelbliches bis bräunliches Aussehen bekommt, ähnlich, wie man es an aromatischen Diaminen beobachten kann. Derartig „amidierte“ Wolle wird durch verdünnte Schwefelsäure wieder weiß. Bei einem Vergleich von Wolle, die 5 Monate lang an der Luft gelegen hatte und gelb geworden war, mit weißer Wolle, zeigte es sich, daß die belüftete Ware etwas kräftigere Färbungen mit sauren Farbstoffen lieferte, als die frische weiße Wolle und auch mit Naphthochinonsulfat ein etwas tieferes Braun gab, als diese.

Auch Kurt Gebhardt¹⁰³⁾ ist auf Grund seiner Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, daß in der Wolle eine Amidocarbonsäure vorliegt, daß es sich speziell um Anthranilsäure oder um Anthranoylanthranilsäure handeln dürfte. Letztere Ansicht gewinnt ganz besonders dadurch eine Stütze, daß der Anthranoylanthranilsäure eine eigenartige, ganz ohne Analogie dastehende charakteristische Eigenschaft zukommt, die auch die Wolle besitzt: beim Diazotieren entsteht ein Triazon, welches in verdünnter salzsaurer Lösung mit β -Naphthol kuppelt. Nicht nur das Verhalten der Wolle bei der Diazotierung spricht dafür, daß man in der Wolle Anthranoylanthranilsäure oder eine sehr ähnlich konstituierte Verbindung annehmen muß, sondern auch die Acetylierung, die Reaktion mit Aldehyden und die Oxydation: ferner die Einwirkung von Bisulfit, die Salzbildung, die Esterifizierung, sowie die Kondensation mit Brenztraubensäure und Harnstoff.

Wolle wurde mit Schwefel-, Salz-, Oxal-, Essig- und Ameisensäure im Überschuß erhitzt¹⁰⁴⁾ und die von der Wolle aufgenommene Säure durch Titrieren der im Bade zurückgebliebenen bestimmt. Die von der Wolle aufgenommenen Säuremengen lassen sich so berechnen, daß man die Bildung additiver Salze mit der Wollsubstanz oder deren hydrolytischen Produkten annehmen könnte. Das vorliegende Material reichte jedoch für solche Schlüsse nicht aus.

Formaldehyd wirkt schon in sehr geringen Mengen auf Wolle, indem er sie gegen den Angriff der Alkalien schützt. Man kann bis auf 0,25% und unter Umständen sogar bis auf 0,1% käuflichen Formaldehydes vom Gewicht der Flüssigkeit herabgehen und in saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung arbeiten. In schwach alkalischer Lösung erfolgt die Kondensation am besten. Schwach mit Formaldehyd behandelte Wolle scheint noch nach Jahren bei Befeuchtung mit Salzsäure und Erhitzen Formaldehyd zu entwickeln. Durch die Behandlung mit Formaldehyd wird die Wolle zum Färben mit Schwefelfarbstoffen vorbereitet und gegen alkalische Waschlauge weniger empfindlich, auch

¹⁰³⁾ Ist in der Wolle eine Amidogruppe enthalten? Färber-Ztg. (Lehne) **25**, 279; Angew. Chem. **27**, II, 606; siehe auch W. Scharwin, Über die Einwirkung von Chinonen auf Wolle und andere Proteinsubstanzen. Angew. Chem. **26**, I, 254; Färbion Angew. Chem. **26**, I, 328 [1913].

¹⁰⁴⁾ Absorption von Säuren durch Wolle. M. Fort und L. Lloyd. J. Dyers & Col. 1914, 5; Angew. Chem. **27**, II, 375 [1914].

wird ihr Eingehen beim Dämpfen um etwa 80% reduziert. Die mit Formaldehyd behandelte Wolle verhält sich gegen salptryge Säure wie nicht behandelte¹⁰⁵).

Als Mittel zum Reinigen und Entfetten von Rohwolle in Wasser wird ein Gemisch von fein gemahlenem Tonersilicat mit einer kleinen, etwa $\frac{1}{3}$ der ganzen Masse betragenden Menge Natriumborat, Natriumcarbonat und Natriumstearat in Vorschlag gebracht¹⁰⁶). Der Mischung können noch gemahlene Anteile von *Quillaya saponaria* und etwas Nitrobenzol zugesetzt werden und je nach Bedarf warmes Wasser. Es soll sich damit in kurzer Zeit eine völlige Entfettung der Wolle bewerkstelligen lassen.

Zur Herstellung einer Kunstwolle, die mit Wolle gemischt oder für sich versponnen werden kann, wird Jute oder Senegalhant in kalte Natronlauge von 15—35 Bé. getaucht, die mit etwa 2—5% Natriumsuperoxyd und 1% löslichem Öl versetzt ist. Die Faser wird durchscheinend und kräuselt sich unter dem Einflusse der durch die Natronlauge bewirkten Verkürzung. Das Superoxyd bleicht, und das Öl macht das Produkt weich. Nach dem Ätzalkalibade, dessen Dauer je nach der Faser verschieden ist, wird die Faser in verdünnte Säure von etwa 1° Bé. gebracht und gewaschen. Dann wird getrocknet und gekämmt.

Über die Beurteilung von Wolle bei der Abnahme von Decken nach den Dienstabweisungen für die Bekleidungsämter äußert sich H. Strunk¹⁰⁷). Die Abnahmevorschriften fordern, daß die Decken nur aus Schurwolle (vom lebenden Tiere gewonnener Wolle) bestehen. Es wurde nun vorgeschlagen, statt dessen einen höchst zulässigen Kalkgehalt der Wolle von 0,5% festzustellen. Der Schurwolle gleichwertig ist bei gleicher Haarlänge im allgemeinen die von geschlachteten Tieren durch Scheren oder Absengen gewonnene Hautwolle und die aus den eingeweichten und gedämpften Fellen durch Ausraufen gewonnene Raufwolle. Dagegen ist die von an Krankheit verendeten Tieren erhaltene Sterblingswolle und die nach dem Kalk- oder Schwefelalkaliverfahren gewonnene Gerberwolle als minderwertig zu betrachten. Letztere soll durch die Forderung eines Höchstkalkgehaltes ausgeschaltet werden. Die Vorschrift dürfte indessen ihren Zweck verfehlen, da es möglich ist, aus Gerberwolle den Kalk fast völlig zu entfernen. Der Vf. schlägt daher vor, die bisherige Vorschrift beizubehalten, aber einen Höchstgehalt an Mineralstoffen zu 3,5% der wasserfreien Wolle festzusetzen.

7. Seide.

Auf Grund ihrer Versuche stellten F. Fichter und E. Müller¹⁰⁸) die Hypothese auf, daß der primäre Vorgang der Aufnahme von Stannichlorid durch die Seide auf der Bildung einer chemischen Verbindung durch Addition von SnCl_4 an die Seide beruht. Das Fibroin der Seide ist ein aus einer Reihe von Aminosäuren (Glykokoll, Alanin, Tyrosin, Serin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin usw. aufgebautes Polypeptid. Um sein Verhalten kennen zu lernen, wurden zuerst die einfachen Aminosäuren untersucht. Erhitzt man 5 g α -Alanin mit 10 g Stannichlorid und 10 ccm Benzol im Schießofen auf ca. 150°, so entsteht ein Additionsprodukt mit 4 Alaninmolekülen. Wird dieser Stoff in Wasser gelöst, so erfolgt augenblicklich die Bildung einer Zinnsäuregallerte. Auf Grund noch weitgehender Versuche gelangten die Vff. zu der Ansicht, daß sich das Fibroin zuerst mit Stannichlorid zu einem Additionsprodukt verbindet, das zum Unterschied von dem Additionsprodukt der einfachen Aminosäuren in Wasser unlöslich ist. Es ist einstweilen nicht zu übersehen, wie in einer derartigen Verbindung das Polypeptid Fibroin wirkt, ob beispielsweise eine Molekel die Rolle von so vielen einfachen Aminosäuremolekeln übernimmt als Stickstoffatome darin enthalten sind.

Durch den Waschprozeß wird das primäre Additionsprodukt hydrolysiert und dabei die Verbindung zwischen dem Zinnatom und der Fibroinmolekel Schritt für Schritt gelockert und schließlich völlig gelöst, so daß nach beendetem Waschen und Hydrolysieren das Fibroin wieder im ursprünglichen Zustande vorliegt und bei der erneuten Charge immer von neuem Stannichlorid aufnehmen kann. Da die Verbindung mit dem Stannichlorid bis ins Innere der Faser erfolgt, die durch Hydrolyse entstandene kolloide Zinnsäure aber aus dem Faserkörper nicht mehr herausdiffundieren kann, so muß die Zinnsäure sich im Innern der Faser als durchsichtiges Gel ablagern und deren Volumen und Gewicht vermehren. Die Vff. haben Versuche im Gange, welche diese Hypothese noch mehr stützen sein sollen¹⁰⁹). E. Stern¹¹⁰) betrachtet die Seidenfaser als eine Membran, die für unverändertes Zinnchlorid durchlässig ist. Infolgedessen diffundiert das Zinnchlorid in die Faser hinein und imprägniert sie. Beim Eintragen der imprägnierten Seide in Wasser wird anfangs ein Teil des Zinnchlorids auf der Faser in das umgebende Wasser diffundieren, in gleicher Zeit treten aber innerhalb der Faser osmotische Druckkräfte auf; die Zelle verhält sich so, als sei in ihrem Innern ein partielles Vakuum für Wasser vorhanden. Das einströmende Wasser verändert das Zinnchlorid derart, daß für die neu entstandenen Verbindungen (basische Zinnchloride) die Seidenfaser eine halbdurchlässige Membran darstellt, d. h. Zinnchlorid kann nicht mehr hinausdiffundieren, sondern es strömt nur noch Wasser hinein. Als Folge ergibt sich fortschreitende Hydrolyse der basischen Zinnchloride und schließlich Bildung kolloidaler Fällungen innerhalb der Faser¹¹¹).

Abgekochte Seide wird ziemlich stark durch Kochen in verdünnter Lösung von Glaubersalz (5%ig) angegriffen. Die Seide verliert ihren Glanz und wird bei langem Lagern schwach rotbraun; die Glaubersalzlösung enthält gelatinöse Substanz. Seidenleim verhält sich ähnlich. Zusatz von 1% Essigsäure oder Ameisensäure verstärkt die Wirkung. Imprägnierung mit kalter 1%iger Schwefelsäure in der Kälte und Trocknen an der Luft ruft ebenfalls die allmähliche Verfärbung hervor. Es kann daher angenommen werden, daß das Natriumsulfat bei seiner Einwirkung auf Seide sich spaltet und Seide-Säure und Seide-Alkali entstehen läßt. Danach müßte Glaubersalz in der Seidenfärberei möglichst vermieden werden. Kalium- und Ammoniumnitrat wirken viel schwächer, auch ihre Wirkung wird durch Säure gesteigert. Kalium- und Natriumchlorid wirken ebenfalls, zuerst viel schwächer als Glaubersalz; abgekochte Seide zeigt zunächst kaum eine Veränderung, abgesehen von geringer Verminderung des Glanzes, und wird erst nach längerer Zeit oder bei Belichtung etwas matter, was sich mit Sisleys Beobachtung der langsamen Bildung von roten Flecken durch Kochsalz in Einklang bringen läßt. Ähnlich wirken Bromide und Jodide, während Natriumfluorid geringe Wirkungen äußert. Chlorate wirken erst unter dem Einfluß des Lichtes. Wird unvollkommen entbastete Seide mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt und ausgewaschen, so reagieren die noch Seidenleim enthaltenden Stellen schneller als Fibroin und sind empfindlicher gegen Erhitzen auf 110 oder 140°; jedoch leidet auch das Fibroin trotz vorhergehenden Auswaschens. Viele Flecken in Seidenwaren sind jedenfalls auf das gelegentliche Verspritzen von Neutralsalzen auf die Ware in der Färberei und Appretur zurückzuführen. Wie Neutralsalze können auch Seifenreste wirken¹¹²).

Über die Anapheseide machte Berwick¹¹³) Mitteilungen. In ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheidet sich die Anapheseide nicht wesentlich von den anderen Seiden. Wie diese enthält auch sie Tyrosin, Alanin und

¹⁰⁹) Siehe ferner P. Heermann, Zur Theorie der Seidenbeschwerung. Chem.-Ztg. 38, 193; Angew. Chem. 26, II, 407 [1913].

¹¹⁰) Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Bonn 1914. Angew. Chem. 26, I, 357, 497 [1913].

¹¹¹) Über Zirkonsalze als Beschwerungsmittel; siehe Angew. Chem. 27, II, 326 [1914]. E. Stern, Beschwerung der Seide mit Zinnersatzstoffen. Angew. Chem. 27, I, 357, 497 [1914].

¹¹²) Fehler in der Seidenfärberei und Appretur. L. Lloyd, J. Dyers & Col. 29, 259.

¹¹³) Anapheseide. J. Dyers & Col. 1912, 208.

¹⁰⁵) Über den Einfluß des Formaldehydes auf Schafwolle und Beiträge zur Konstitution der Schafwolle. A. K a n n, Färber-Ztg. (Lehne) 25, 73; Angew. Chem. 26, II, 440 [1913].

¹⁰⁶) Mittel zum Reinigen und Entfetten von Rohwolle in Wasser. L a n g l e y, S h a w, Sidney. D. R. P. 267 010.

¹⁰⁷) Veröffentl. g. Militärsanitätswesens 1914, 7. T., Heft 62, 39—47.

¹⁰⁸) Versuch einer Theorie der Seidenerschwerung mit Stannichlorid. Chem.-Ztg. 38, 693 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 672 [1914].

Glycin, außerdem enthält sie aber auch eine erhebliche Menge Seidengummi, und zwar ist dieser viel schwieriger zu entfernen als bei anderen Seiden. Es gelingt dies nur durch eine doppelte Behandlung, erst mit Alkali und dann mit Seife. Die Menge der in den einzelnen Anaphenestern enthaltenen Seide schwankt erheblich; einige liefern 41% Rohseide, der Rest besteht aus Puppen, Schmutz und Holz. Im ganzen werden etwa 33% reine, von Bast befreite Seide erhalten. Die Anapheseide soll der Tussah gleichwertig sein und für die Herstellung von Seidenplüsch von Bedeutung werden können. Den Export hat die afrikanische Seidenvereinigung übernommen, die ihre Sitze in Uganda und in Deutsch-Ostafrika hat.

Die Weltseidenernte soll nach der Statistik der Vereinigung der französischen Seidenhändler im Jahre 1913 betragen haben: Für Europa 4 235 000 kg gegen 4 982 000 kg im Jahre 1912; in der Levante und Zentralasien 2 270 000 kg gegen 2 233 000 kg im Vorjahre. Asiatische Seide wurde produziert: 20 545 000 kg gegen 19 750 000 kg im Vorjahre. Die gesamte Weltseidenernte dürfte deshalb etwa 27 050 000 Kilogramm gegen 26 965 000 kg im Jahre 1912 betragen haben.

8. Verschiedenes über Faserstoffe.

Deutschland importierte 1912 für 90 Millionen Mark Flachs. Der Wohlstand hat die Nachfrage nach Leinen sehr gesteigert, und die Flachskultur ist geeignet, in manchen Gegenden Deutschlands vorteilhaften Ersatz für den Rübenbau zu bieten. In Schlesien wird ein Bruttoertrag von 160 M für den Hektar durch Flachsbau erzielt. Nötig für erfolgreichen Flachsbau ist die Einrichtung einer genügenden Anzahl von Warmwasserröstanstalten, am besten auf genossenschaftlicher Grundlage und unter fachmännischer Leitung; ferner dürfte es von Wichtigkeit sein, die Landwirtschaft von den lohnenden Aussichten des Flachsbaues zu überzeugen¹¹⁴⁾.

Um eine Verschlechterung von Flachs oder anderen Faserstoffen, bei deren Herstellung aerobische Mikroorganismen entweder allein oder in Verbindung mit anderen Organismen verwendet werden, zu verhindern¹¹⁵⁾, unterwirft man die Faserstoffe nach dem Roteprozess einer Sterilisation, z. B. mit Kupfersulfat, Salicylsäure oder Ammoniak und Formaldehyd, und tötet dadurch alle Mikroorganismen und deren Sporen ab. Beispielsweise wäscht man das gerottete Stroh und bringt es in ein Bad von 1 kg Kupfersulfat auf 1000 l Wasser. Nach erfolgter Sättigung des Strohs wird dieses ohne weiteres Waschen getrocknet, da auf diese Weise eine genügende Menge des sterilisierend wirkenden Körpers in dem Stroh zurückbleibt und jede Weiterentwicklung nicht abgetöteter Pilze oder Sporen verhindert. Man kann auch den Flachs nach erfolgtem Abpressen in einer Kammer Ammoniakdämpfen aussetzen, hierauf die Kammer 24 Stunden geschlossen halten und dann Formaldehyddämpfe einleiten. Die Kammer bleibt dann noch 24 Stunden geschlossen, worauf der Flachs entfernt wird und dann die Neigung verloren hat, sich infolge eines zweiten Roteprozesses zu verschlechtern.

Nach dem D. R. P. 265 057 von O. Silberrad (Angew. Chem. 26, II, 667 [1913]) wird das Flachsstroh der Wirkung von aus Kartoffeln oder aus dem Boden, in welchem solche gewachsen sind, erhaltenen Züchtungen von Rottbakterien bei einer Temperatur von 35–40° und bei Anwesenheit geringer Mengen von Pepsin, Ammonphosphat o. dgl. ausgesetzt.

Frank E. Burgess¹¹⁶⁾ schlägt vor, die Flachsfasern statt durch einen langsamen Fäulnisprozess von den Holzbestandteilen zu befreien und sie sodann erst zu bleichen, die Faser in rohem Zustande zunächst in kochendem Wasser aufzuweichen, dann in ein etwa 37° warmes Bad von Kali- oder Natronlauge von 29–33° Bé. zu bringen, auszuwaschen und schließlich in einer passenden Lösung rein weiß zu bleichen.

¹¹⁴⁾ Paul Straumer, Das Flachsproblem. Der Deutsche Leinenindustrielle 31, 445 [1913].

¹¹⁵⁾ D. R. P. 264 557. Osw. Silberrad, Buckhurst Hill, England. Angew. Chem. 26, II, 612 [1913].

¹¹⁶⁾ Bleichen und Vorbehandeln von Flachsfasern. Amer. Pat. 1 034 195.

Die Hoffnungen, die man auf die Verwertung von Ozon als Bleichmittel für Textilfasern setzte, haben sich nicht nach Wunsch erfüllen lassen. Für die Rasenbleiche des Flachses hat es sich nicht bewährt, weil es die Faser zu sehr angreift, bevor die Naturfarbstoffe zerstört sind. Für die in Betracht kommenden Versuche wurde Ozon aus reinem Sauerstoff in einer Konzentration von 1½–2% gebraucht. Baumwolle und Viscoseseide nehmen nach mehrstündiger Behandlung mit Ozon einen fettigen Geruch an, werden stark sauer gegen Lackmuspapier und machen durch Bildung von Celluloseperoxyd Jod aus Jodkalium frei. Bei 100° bräunt sich die Faser, ohne die Acidität zu verlieren, welche aber durch Auskochen mit Wasser oder durch schwache Alkalien beseitigt wird, wobei Oxycellulose zurückbleibt. In Anwesenheit von Wasser bleibt die Wirkung des Ozons bei der Bildung von Peroxyd stehen. In Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich Oxycellulose, und gleichzeitig entwickelt sich Kohlendioxyd. Stärke und Dehnbarkeit werden durch Ozon stark vermindert, und nach 12 Stunden beginnt die Faser zu zerfallen. Jute wird ebenfalls stark durch Ozon angegriffen, es entwickelt sich Kohlendioxyd, und es bildet sich viel Säure durch die Oxydation der Lignocellulose; nach dem Auskochen der mit Ozon behandelten Jute bleibt hauptsächlich Oxycellulose zurück. Flachs wird in 3 Stunden unregelmäßig, in 6 Stunden ganz gebleicht, die Festigkeit geht aber in 6 Stunden von 706 auf 340, die Elastizität von 4,8 auf 3,1 zurück. Lufttrockene Wolle wird von 2%igem Ozon in feuchter Luft innerhalb 6 Stunden wenig beeinflusst; mit Wasser gesättigte Wolle wird schnell angegriffen. Seide, welche leicht angefeuchtet ist, wird ebenfalls stark angegriffen. Folgende Zahlen geben die Zeit an, innerhalb welcher die Fasern von 2%igem Ozon bis zur Hälfte der ursprünglichen Reißfestigkeit geschwächt werden: Baumwolle etwa 12 Stunden, mercerisierte Baumwolle 22 Stunden, Viscoseseide 13 Stunden, Flachs 5,8, Seide 3,1 Stunden¹¹⁷⁾.

Die beim Bleichen von gecremten Leinenstücken stattfindende Verminderung der Festigkeit und des Gewichtes ist je nach der Art des Cremens verschieden. Die Abweichungen schreibt Saget¹¹⁸⁾ der Bildung von Oxycellulose während des Cremens zu. Diese ließ sich jedoch auf chemischem Wege nicht nachweisen, da das gecremte Leinen gelb ist und noch fast alle Verunreinigungen enthält. Indessen deutet die Verminderung der Festigkeit mit Bestimmtheit auf die Anwesenheit von Oxycellulose. Die Verminderung der Festigkeit wurde nun versuchsweise durch rascher wirkende Mittel herbeigeführt: durch Dämpfen sowie durch Eintauchen in alkalische Bäder von verschiedener Temperatur und Konzentration, worauf die Festigkeit mit dem Dynamometer gemessen wurde. Hierbei ergab sich die Verschiedenheit der Wirkung des Cremens, das nicht immer eine Bildung von Oxycellulose zur Folge hat, denn einzelne Proben vermehrten bei den Versuchen ihre Widerstandsfähigkeit. —

Um den Xylolin- oder Textilosefäden und den aus ihnen hergestellten Produkten mehr Weichheit und ein helleres Aussehen zu geben, bringt man die Fäden in ein Bad, welches nicht nur den in dem Papier enthaltenen Leim auflöst, sondern auch die Fäden oder Gewebe zum Schwellen bringt und sie bleicht. Man stellt das Bad für 100 m des zu behandelnden Stoffes aus 2 kg calcinierter Soda her oder aus ½ kg Bar umsulfat, ½ kg Marseiller Seife und 200 g calciniertem Natriumcarbonat. Je nach ihrer Beschaffenheit behandelt man die Produkte 1–¾ Stunde in dem zweckmäßig erhitzten Bade. Dann wird gewaschen, gespült, getrocknet und in noch etwas feuchtem Zustande kalandert, schließlich getrocknet¹¹⁹⁾. —

Ein Ersatzprodukt für Roßhaar wird durch eine chemische und mechanische Behandlung der Stengel der getrockneten Alfapflanze (*Stipa tenacissima*) oder der ent-

¹¹⁷⁾ Die Wirkung des Ozons auf die Spinnfasern. Ch. Dorée, J. Dyers & Col. 29, 205.

¹¹⁸⁾ Über die Oxycellulose der Leininfaser. Maurice Saget, Hauptversammlung der Association générale des Chimistes de l'industrie textile am 23./5. 1914 in Paris.

¹¹⁹⁾ Franz. Pat. 458 054. Manufacture Française; siehe auch Verfahren zur Herstellung eines Fadens aus Papier und Gespinnstfasern. Franz. Pat. 458 897. Reinhold Steinbrecher.

schälten Agaven hergestellt, die dem Material Leichtigkeit, Glanz, Ansehen und vor allen Dingen die Kräuselung des tierischen Haares verleiht. Die Alfa- oder Agavenstengel werden zunächst ihres Gummis entledigt durch Behandlung mit einer alkalischen wässerigen Lösung unter Druck. Nach dem Spülen und Trocknen taucht man die Fasern in ein kaltes Ätznatronbad von 18° Bé und beläßt sie darin etwa 1½ Stunden, dann wird zentrifugiert. Je nachdem man ein gekräuselt künstliches Haar von natürlicher Farbe oder ein gebleichtes gekräuselt Haar haben will, ist die Behandlung in entsprechender Weise durchzuführen. Im ersten Falle wird mit verdünnter Schwefelsäure abgesäuert, im zweiten Falle wird zunächst mit Chlorkalk gebleicht und dann gesäuert¹²⁰⁾.

Zur Gewinnung feiner Gespinnstfasern wird der Ginster in verdünnter Sodalösung unter Druck gekocht, mit schnell laufenden, mit spitzen Zähnen besetzten Walzen bearbeitet, die gewonnene Faser durch Stampfen oder Quetschen von der Rinde befreit, ausgewaschen, getrocknet, in feuchtheißem Zustande in Ballen gepreßt, in welchem Zustande sie bis zur Verspinnung, mindestens aber 10 Tage gelagert wird. Das Verfahren ist durch den Wegfall des Gärungs- und Fäulnisprozesses sowie des Bleichens einfacher und billiger und beansprucht weniger Raum als frühere Verfahren, auch wird der Feuchtigkeitsgehalt der Faser gleichmäßiger und die Faser geschmeidiger¹²¹⁾.

Zum Aufschließen von Pflanzenfasern insbesondere von Blattfasern, unter Zuhilfenahme von Kälte unter dem Gefrierpunkt¹²²⁾ werden die Rohbastruppen in der Form, wie sie vom Holze abgezogen werden, also samt der Oberhaut und dem sogenannten Fleisch, oder von den größten Anhängseln bereits mechanisch gereinigt, mehrere Tage in Wasser oder in einer Seifen- oder Fettemulsion geweicht, bis der Bastkörper durchweg Einweichflüssigkeit aufgesaugt hat, und sämtliche harte Stellen weich geworden sind. Als dann wird die Flüssigkeit möglichst vollständig abgelassen und das Bastmaterial einer Gefrieretemperatur unterworfen. Ist die Ware gut durchgefroren, so wird sie unter Wärmezufuhr gewaschen, indem man sie in einem Wasserbade unter Zusatz von etwas Seife oder Türkönöl kochen läßt. Vielfach ist das Kochen unter Druck zweckmäßig. Auf diese Weise gelingt es, die Faser vollkommen bloßzulegen und von Gummi befreit zu erhalten. Etwa noch zusammenhängende Fasern teilen sich beim Trocknen vollständig, und man erhält eine wollige, gekräuselte, zu den feinsten Arbeiten verwendbare Fasermasse. —

Von der Deutschen Faserstoffgesellschaft Fürstenberg¹²³⁾ wird unter dem Namen Solidonia eine Rindenbastfaser in den Handel gebracht und schon für mancherlei Textilstoffe verwendet. Das daraus gefertigte Garn besitzt einen schönen Glanz und gute Haltbarkeit. Man benutzt die Faser nicht nur allein, sondern auch vermischt mit Wolle und Baumwolle. Solidonia filzt nicht zusammen, verhält sich also in Mischung mit Wolle wie Baumwolle. Die Faser läßt sich schön weiß bleichen und mit allen Baumwollfarbstoffen färben. Die genauere Herkunft der Faser ist nicht genannt. —

Zur Gewinnung von Schwammgarn¹²⁴⁾ werden Schwämme in großen Stücken wiederholt mit einer Sodalösung gekocht, mit Wasser gespült und mit verdünnter Säure behandelt. Dadurch werden sie in ihrem Gefüge entsprechend mürbe genug und lassen sich in kleine Stückchen zerkleinern. Diese Teilchen werden dann pflanzlichen oder tierischen Fasern

beigemischt und gelangen auf die Krempel. Infolge der Feuchtigkeit, welche den Schwammstückchen noch inneohnt, haften sie an den Fasern und werden später mit ihnen zu einem Faden versponnen, der in Geweben verarbeitet werden kann. —

Der Haupthandelsplatz für Haare und die erste Stelle für ihre Zurichtung ist wohl Paris¹²⁵⁾. Der größte Teil der verarbeiteten Haare wird lebend abgeschnitten und von herumreisenden Händlern in der Bretagne und Auvergne aufgekauft oder gegen andere Ware eingetauscht. Diese Haare genügen in ihrer Menge bei weitem nicht der Nachfrage, und man verarbeitet daher auch das ausgekämmte Haar, das jeden Morgen beim Kämmen ausgeht. Die so gewonnene Ware wird zunächst entfettet und dann nach Länge und Farbe sortiert. Für billige Sachen verwendet man das Chinesenhaar, das aber erst durch chemische Prozesse verfeinert und gebleicht werden muß. Frankreich importiert etwa 400 000 kg rohe Haare und liefert selbst etwa 100 000 kg. Feine Haare kosten je nach der Länge von 30—90 cm 20—170 Fr. pro Kilogramm, Chinesenhaare 12 bis 86 Fr. —

Zum Entfetten roher oder bearbeiteter Faserstoffe mit Fettlösungsmitteln, besonders von Wolle, wird Di- und Trichloräthylen empfohlen¹²⁶⁾.

Die Möglichkeit, festzustellen, ob auf Fasern gefundene Mengen freier Säure als Ursachen von Zerstörungen angesehen werden können, lassen sich nach den Angaben von Zä n k e r und S c h n a b e l¹²⁷⁾ durch Übertragung der Säure auf normale Fasermaterialien in folgender Weise durchführen. Etwa 15—20 g der zu untersuchenden Probe werden in einer etwa 200 ccm fassenden Platinschale oder Quarzschale mit etwa 100 ccm destillierten Wassers übergossen und mit 2,5 g rohem Baumwollgarn auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis die gesamte Flüssigkeitsmenge von beiden Stoffen gleichmäßig aufgenommen ist. Dabei ist es zweckmäßig, das Versuchsgarn in die zu untersuchende Probe möglichst einzuwickeln. In dem zunächst vorhandenen großen Überschuß von Wasser werden die auf der Probe befindlichen wasserlöslichen Salze und Säuremengen so weit gelöst, daß sie beide Materialien gleichmäßig durchtränken. Es folgt dann ein vollständiges Nachtrocknen des Stranges an der Luft und einstündiges Erhitzen auf 110°. Dabei zeigt sich dann, ob eine Faserschwächung des Stranges auftritt, welche nur durch die Wirkung der Säure veranlaßt sein kann. Zweckmäßig wird die Übertragungsprobe stets unter Einschaltung eines blinden Versuchs ausgeführt. —

Zur Unterscheidung von Holzschliff und Holzcellstoff in Papier¹²⁸⁾ sind folgende Mitteilungen von Interesse. Papier mit Holzschliff färbt sich mit Jodlösung hell- bis tiefgelb, mit 5%iger Anilinsulfatlösung bekanntlich ebenso. Läßt man den Brei eines gewogenen Stückes Papier mit einer Standardlösung von Jodkalium und Jod 24 Stunden stehen, so kann das noch vorhandene freie Jod mit Thiosulfat zurücktitriert werden. Bei gleichen Versuchsbedingungen ist ein Schluß auf den Holzschliffgehalt zulässig. Wenn Papier mit verdünnter Lauge zu Brei gekocht und dann über einem feinen Drahtsieb gewaschen wird, so zeigt Holzschliff unter dem Mikroskop flache, bisweilen etwas zerfaserte Bündel mit Markstrahlen und Fasern mit behöfteten Tüpfeln. Jute gibt ähnliche Färbungen, aber andere mikroskopische Bilder. Das gilt auch von Holzcellstoff. Schwieriger ist die Unterscheidung, ob Sulfit-, Natron- oder Sulfatcellstoff, gebleicht oder ungebleicht vorliegt. Ersterer enthält noch Harz, Asche und Lignin. Das Papier wird in eine Standard-Malachitgrünlösung getaucht, darauf 2%ige Essigsäure hinzugefügt, der Überschuß der Lösung mit Filtrierpapier entfernt und mit Wasser gewaschen. Bei kleiner Vergrößerung haben die Sulfitfasern eine tiefere Färbung, die ungebleicht grün bis bläulich, teilweise gebleicht himmelblau, völlig gebleicht schwach blau erscheinen, während Natron- bzw. Sulfatcellstoff farblos ist. Als beste Prüfung wird folgende empfohlen.

¹²⁵⁾ Rev. mat. col. 1912, 253.

¹²⁶⁾ D. R. P. 267 487. Carl Netz & Co. und Fr. Koch.

¹²⁷⁾ Die Feststellung schädigender Bestandteile auf Textilfasern. Färber-Ztg. (Lehne) 25, 308; Angew. Chem. 27, II, 603 [1914].

¹²⁸⁾ Chem. Eng. and the Works Chem. 3, 120 [1913].

¹²⁰⁾ Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar. D. R. P. 256 196. Claude Marie Sanlaville.

¹²¹⁾ Gewinnung feiner Gespinnstfasern aus Ginster. D. R. P. 256 470. R. Sütterlin.

¹²²⁾ D. R. P. 265 205. K. Hübler, Berlin.

¹²³⁾ R. Werner, Solidonia. Färber-Ztg. (Lehne) 25, 284; Angew. Chem. 27, II, 666 [1914]. Bezüglich neuerer Untersuchungen über Faserstoffe sei ferner verwiesen auf: Erkennungsmerkmale und Eigenschaften von 8 überseeischen, für Seile und Taue verwendbaren Fasern. Körner, Mitteilg. v. Materialprüfungsamtes zu Berlin-Lichterfelde, West 31, 405 [1913]; Angew. Chem. 27, II, 568 [1914]; ferner: Die Erkennung von Manilafasern durch Stigmen. Clayton Beadle und Stevens. Chem.-Ztg. 1913, 406.

¹²⁴⁾ Herstellung von Schwammgarn mit pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen. D. R. P. 257 561. Friedrich Schumann, Crimmitschau i. S. Angew. Chem. 26, II, 215 [1913].

1 g Papier ohne Harzleimung wird mit einer 2%igen Chloroformlösung kurze Zeit erhitzt und die Lösung im Reagensglase mit Eisessig und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt. Ist Natrium-Sulfatzellstoff vorhanden, so bleibt die Lösung fast unverändert; bei Sulfitzellstoff färbt sie sich leicht rosa und wird durch mehr Schwefelsäure grün. Bei Prüfungen auf Harz nach verschiedenen Verfahren zeigte es sich, daß Natrium-Sulfatzellstoff 0,5 und Sulfitzellstoff 5% enthält.

Die quantitative Bestimmung von Baumwolle, Wolle und Seide in gemischten Geweben¹²⁹⁾ kann auf mechanischem Wege durch einfaches Ausfasern und Sortieren geschehen, aber bekanntlich auch auf chemischem Wege in verschiedener Weise durchgeführt werden. Nach der Methode von Gabelles braucht man als Reagenzien für Wolle und Baumwolle eine 1%ige Sodalösung, 10%ige Ätzkali-auge und Schwefelsäure von 58° Bé. Zunächst wird die Feuchtigkeit durch Trocknen bei 100—105° entfernt. Zur Ermittlung des Baumwollgehaltes werden 5 g des Gewebes $\frac{1}{4}$ Stunde mit 100 ccm der Sodalösung gekocht, in fließendem Wasser gewaschen und dann mit 100 ccm Ätzkalilauge gekocht, bis sich alle Wolle gelöst hat. Man wäscht wieder mit fließendem Wasser und kocht $\frac{1}{4}$ Stunde mit destilliertem Wasser aus. Schließlich wird mit Alkohol und Äther nachgewaschen und bei 100—105° getrocknet. Der Rückstand ist die Baumwolle. Zur Bestimmung der Wolle werden wieder 5 g mit Sodalösung ausgekocht und gründlich gewaschen. Alsdann geht man 2 Stunden in Schwefelsäure ein, wäscht mit Wasser, darauf mit Alkohol, Äther und trocknet wie vorher. Was zurückbleibt, wird als Wolle angesehen. Das Gewicht der Schlichte, des Farbstoffes usw. erhält man aus der Differenz, indem man den gefundenen Prozentgehalt an Feuchtigkeit, Baumwolle und Wolle von 100 abzieht. Die vielfach gebräuchliche Methode von S. Kapff darf als bekannt vorausgesetzt werden.

Die Ergebnisse bei der Untersuchung eines und desselben Musters nach den drei Methoden führten zu folgenden Zahlen:

	Ausfasern	Gabelles	S. Kapff
Wolle	36,16	36,12	35,54
Baumwolle	63,74	63,38	64,46

Im übrigen sei auf die Originalarbeiten und auf ein ausführlicheres Referat in Lehn's Färberzeitung 24. 310 (1913) verwiesen¹³⁰⁾.

S. B e u t e¹³¹⁾ untersuchte die Morphologie einiger dem trockenen Destillationsprozesse unterworfenen Fasern, um ein Verfahren zu suchen, das schon bei der schwachen Vergrößerung eines wohlfeilen Mikroskopes eine Unterscheidung pflanzlicher und tierischer Fasern auch dann zuläßt, wenn diese in sehr geringer Menge oder in staubförmigen Gemischen vorliegen. Es zeigte sich, daß die derart behandelten Fasern tierischer und pflanzlicher Abkunft auffallende Unterscheidungsmerkmale aufweisen, die bereits bei einer schwachen Vergrößerung in unverkennbarer Weise zum Ausdruck kommen. Die zu untersuchenden Fasern werden zwischen zwei Deckgläschen aus Quarzglas gelegt, diese mit einer Druckpinzette eingeklammert und ihr Rand einer kleinen Gasflamme genähert. Der Durchmesser des Gläschens betrug 10 mm, die Stärke 0,5 mm. Die Erhitzung wurde so vorgenommen, daß nur ein Teil der Fasern zur trockenen Destillation gelangte. Die hauptsächlichsten bei der trockenen Destillation auftretenden Unterschiede zwischen tierischen und pflanzlichen Fasern bestehen in folgenden Punkten. 1. Die tierischen Fasern erweichen beim Erhitzen und Schmelzen, während die pflanzlichen starr bleiben. 2. Die tierischen Fasern vergrößern ihren Durchmesser bedeutend, während die pflanzlichen ihn verringern. 3. In den tierischen Fasern kommt es durch die bei der trockenen Destillation auftretende Gasentwicklung, sowie durch die Ausdehnung der Lufträume zu äußerst charakteristischen Blasenbildungen in dem zähflüssig gewordenen

Stoffe, die bei der Erhitzung pflanzlicher Fasern nicht auftreten. 4. Tierische Fasern verschmelzen an den Kreuzungsstellen und bilden daselbst blasig aufgetriebene Massen, während die Kreuzungsstellen pflanzlicher Fasern scharf bleiben. 5. Die tierischen Fasern liefern einen Koks, der am Deckgläschen festhaftet, während der Koks der Pflanzenfasern sich leicht entfernen läßt. Stärker beschwerte Seide wird durch das Erhitzen nicht mehr zum Schmelzen gebracht, die Fasern behalten nahezu ihre Gestalt und zerbrechen schließlich in einzelne Teile mit scharfkantigen Enden. Die bei der trockenen Destillation erhaltenen Präparate werden bei relativ geringer Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet, ohne daß es in der Regel nötig ist, eine Flüssigkeit einzuführen. Die Ausführungen werden in der Originalarbeit durch mikrophotographische Abbildungen erläutert.

Turgoide nennt E. Justin Mueller¹³²⁾ diejenigen festen und besonders organisierten Körper, die unter gewissen Bedingungen mit Wasser oder wässrigen Lösungen aufquellen, sich also hydratisieren. Diese Turgeszenz konnte bis jetzt nicht genau bestimmt werden. Der Vf. hat nun einen Apparat konstruiert, mit welchem dies möglich ist und zahlenmäßig verfolgt werden kann. Zur Untersuchung eignen sich Textilfasern, am besten in Form von Fäden; von Geweben können feine Gewebestreifen verwendet werden, besser ist es, Schuß und Kette zu trennen. Der Faden wird einerseits an einem gläsernen oder metallenen Stäbchen befestigt, andererseits an einem beweglichen Stift, dessen längerer Teil auf einer graduierten Scheibe die etwaige Quellung des Fadens anzeigt. Der Faden taucht in die Flüssigkeit, mit welcher der Versuch gemacht werden soll. Der Stift wird auf den Nullpunkt der Scheibe eingestellt, bevor der Faden mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Beim Arbeiten notiert man zuerst alle Minuten, nachher alle fünf Minuten und später alle zehn Minuten die Bewegung des Stiftes. Die Versuchstemperatur muß festgestellt werden. Die Bestimmungen, welche mit dem Apparat gemacht werden, sind mitunter äußerst charakteristisch und können beim technischen Arbeiten von großer Wichtigkeit sein, z. B. beim Mercerisieren zur vorherigen Bestimmung der geeignetsten Laugenkonzentration und der nötigen Zeitdauer, um den höchsten Effekt zu erreichen, ferner zur Bestimmung der kritischen Temperatur unter verschiedenen Bedingungen, d. h. der Temperatur, bei welcher die Faser ihre höchste Turgeszenz erreicht. Dies ist beim Färben der Textilfasern oft von Wichtigkeit. Bei der gleichen Behandlung können zwei Fasern derselben Art, aber verschiedener Herkunft sich verschieden verhalten. Vermöge der Turgomtrie kann diese Verschiedenheit nicht nur festgestellt, sondern sie kann durch Zahlen ausgedrückt und graphisch dargestellt werden. Sehr beachtenswert ist z. B. die Einwirkung von Natronlauge bei derselben Konzentration und Temperatur auf dieselbe Baumwolle in rohem, abgekochtem und gebleichtem Zustande. Die Methode kann dazu benutzt werden, um den Reinheitsgrad einer abgekochten oder gebleichten Pflanzenfaser zu bestimmen, d. h. es kann der Bleichgrad bestimmt werden. Dabei muß vergleichsmäßig vorgegangen werden mit einem besonders vorbereiteten Typ. Der Reinheits- bzw. Bleichgrad ist um so geringer, je mehr Zeit der Stift braucht, um auf dieselbe Höhe zu gelangen.

[A. 6.]

Beiträge zur Frage der Giftgefahr durch die zur Holzkonservierung benutzten Stoffe.

Von Dr.-Ing. F. MOLL.

(Eingeg. 7./I. 1915.)

Seit der bahnbrechenden Arbeit von Hirth hat sich das Interesse der Ärzte in immer größerem Maße den sogenannten Gewerbekrankheiten zugewandt. Eine Menge von Krankheitserscheinungen, deren Wesen lange unklar war, wurde als im engsten Zusammenhange mit der Berufs-

¹³²⁾ Die Turgomtrie. Vierte Hauptversammlung der Association générale des Chimistes de l'Industrie Textile am 23./5. 1914 in Paris.

¹²⁹⁾ Rev. mat. col. 17, 33 [1913].

¹³⁰⁾ Siehe auch: Die Feststellung animalischer und vegetabilischer Fasern in gemischten Geweben. W. P. D r e a p e r, J. Dyers & Col. 1913. 78. Färber-Ztg. (Lehne) 24, 448 [1913]; Angew. Chem. 26, II, 581 [1913].

¹³¹⁾ Kunststoffe 3, 183; Angew. Chem. 26, II, 751 [1913].