

# Die Herstellung und Verarbeitung der Viskose

unter besonderer Berücksichtigung der  
Kunstseidenfabrikation

Von

**Johann Eggert**

Ing.-Chemiker

Mit 13 Textabbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1926

# **Die Herstellung und Verarbeitung der Viskose**

**unter besonderer Berücksichtigung der  
Kunstseidenfabrikation**

Von

**Johann Eggert**

Ing.-Chemiker

Mit 13 Textabbildungen



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1926

ISBN 978-3-662-27516-0      ISBN 978-3-662-29003-3 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-29003-3

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung  
in fremde Sprachen, vorbehalten.

## Vorwort.

Das vorliegende kleine Werk stellt keine Sammlung von genauen Vorschriften für die Herstellung und Verarbeitung von Viskose dar; ebensowenig enthält es eine eingehende Beschreibung der chemischen und physikalischen Eigenschaften verschieden hergestellter Zellulose-xanthogenatlösungen. Es will vielmehr lediglich in kurzen Zügen den normalen, in der Industrie üblichen Herstellungsgang der zur Kunstseidenfabrikation dienenden Viskose und ihre Verarbeitung auf künstliche Textildäden schildern, wobei die Viskose wieder in Zellulose zurückverwandelt wird.

Die vorliegende Schrift beschränkt sich auf ein verhältnismäßig enges Spezialgebiet; sie behandelt im wesentlichen die Praxis der Viskose-Kunstseidenindustrie. Dennoch wurde bei der Niederschrift der Arbeit darauf Wert gelegt, möglichst allgemeinverständlich zu bleiben.

Der Plan, ein größeres, das gesamte Kunstseidengebiet umfassendes Buch herauszugeben, konnte leider wegen der Fülle sonstiger beruflicher Arbeit vorläufig nicht zur Ausführung gelangen. Diese Lücke ist indessen in jüngster Zeit durch einige ausgezeichnete Werke namhafter Autoren ausgefüllt worden.

Bei dem raschen Fortschreiten, in welchem sich unsere heutige Industrie, besonders auch die Kunstseidenindustrie befindet, darf das vorliegende Büchlein keinen Anspruch darauf machen, die neuesten Ergebnisse aus Wissenschaft und Praxis zu enthalten. Es muß sich damit begnügen, die wesentlichen Phasen des industriellen Verarbeitungsprozesses, die voraussichtlich noch auf eine Reihe von Jahren hinaus die gleichen bleiben dürften, und die ihnen zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Tatsachen übersichtlich zu ordnen und gewissenhaft zu beschreiben. Der Verfasser hofft, daß es ihm gelungen sein möge, in diesem Sinne ein klares, einigermaßen vollständiges Bild der heutigen Viskose-Kunstseidenindustrie zu bieten.

Berlin und Utica, im Juni 1926.

J. Eggert.

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Die Rohstoffe . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>A. Zellstoff . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>1. Die Sulfitzellstofffabrikation . . . . .</b>	<b>2</b>
a) Wahl des Holzes S. 2. — b) Das Schälen bzw. Ent- rinden des Holzes S. 3. — c) Das Zerkleinern des Holzes S. 4. — d) Das Sortieren S. 4. — e) Der Kochprozeß S. 4. — f) Das Separieren S. 6. — g) Die Bleiche S. 6. — h) Trock- nung des Zellstoffes S. 8.	
<b>2. Analytische Prüfung des Zellstoffes . . . . .</b>	<b>8</b>
a) Feuchtigkeit S. 9. — b) Asche S. 9. — c) Harze und Fette S. 9. — d) $\alpha$ -Zellulose (resistente Zellulose) S. 9. — e) Holzgummi (Hemi-Zellulose) S. 10. $\alpha$ ) $\beta$ -Zellulose S. 10. — $\beta$ ) $\gamma$ -Zellulose S. 11. — Be- reitung einer Kaliumbichromatlösung und einer Lösung von Mohrschem Salz (Ferroammoniumsulfat) S. 11.	
<b>B. Natronlauge . . . . .</b>	<b>11</b>
<b>1. Analytische Prüfung des Rohmaterials . . . . .</b>	<b>11</b>
a) Bestimmung des NaOH und Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (total) S. 14. — b) Bestimmung des Eisens, Aluminiums und der Kiesel- säure S. 15. — c) Natriumsulfat S. 15. — d) Natrium- chlorid S. 15.	
<b>2. Analyse der Merzerisations- (Tauch-) Laugen . . . . .</b>	<b>16</b>
a) Bestimmung des Natriumhydroxyds und Natrium- karbonatgehaltes S. 16. — b) Die Bestimmung der Hemi- zellulose S. 18.	
<b>C. Schwefelkohlenstoff . . . . .</b>	<b>18</b>
<b>D. Wasser . . . . .</b>	<b>20</b>
<b>1. Bestimmung der Härte nach Clark . . . . .</b>	<b>21</b>
a) Herstellung der Seifenlösung zur Härtebestimmung S. 22. — b) Einstellung des Titors der Seifenlösung S. 23. — c) Ausführung der Wasseruntersuchung S. 24.	
<b>2. Bestimmung der Tonerde . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>3. Bestimmung des Eisens . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>E. Natriumsulfit . . . . .</b>	<b>25</b>
<b>II. Herstellung der Viskose . . . . .</b>	<b>25</b>
<b>A. Herstellung der Alkalizellulose (Merzerisation) . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>1. Theoretisches . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>2. Praxis der Alkalizellulosefabrikation . . . . .</b>	<b>27</b>
a) Vortrocknung des Zellstoffes S. 28. — b) Die eigent- liche Merzerisation S. 29. — c) Pressen oder Schleudern des Alkalizellstoffes S. 30. — d) Zerkleinern der Alkalizellulose S. 31. — e) Die Vorreife der Alkalizellulose S. 33.	

## Inhaltsverzeichnis.

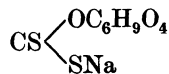
	V Seite
3. Untersuchung des Alkalizellstoffes . . . . .	34
a) Alkalibestimmung S. 35. — b) Zellulosebestimmung S. 35.	
B. Das Sulfidieren . . . . .	35
1. Theoretisches . . . . .	35
2. Praxis des Sulfidierens . . . . .	38
C. Lösen des Xanthogenats . . . . .	40
1. Allgemeines . . . . .	40
2. Praxis des Lösens, besonders für Kunstseidenherstellung . . . . .	42
3. Analytische Untersuchung der Viskose . . . . .	43
a) Bestimmung des Gesamtalkali der Viskose S. 43. — b) Zellulosebestimmung S. 44. — c) Viskositätsbestimmung S. 44.	
$\alpha$ ) Allgemeines S. 44. — $\beta$ ) Ausführung der Viskositäts- bestimmung S. 45.	
D. Die Filtration . . . . .	46
E. Das Reifen der Viskose . . . . .	47
Bestimmung der Reife. . . . .	50
a) Kochsalzmethode S. 50. — b) Koagulationsmethode mittels Chlorammoniumlösung S. 50. — c) Indexbestimmung mittels $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung S. 51. — d) Bestimmung der Größe des Xanthogenatmoleküls mit Kaliumpermanganat S. 52.	
F. Das Entlüften . . . . .	53
G. Reinigen der Viskose . . . . .	54
H. Verarbeitung der Viskose. . . . .	55
III. Verwendung der Viskose zur Herstellung von Kunstseide . . . . .	63
1. Spinnapparatur und Spinnverfahren . . . . .	63
a) Spinndüse S. 63. — b) Kerzenfilter S. 65. — c) Titer- pumpe S. 65. — d) Zentrifugenverfahren S. 67. — e) Spulen- verfahren S. 71. — Der Titer S. 73. — f) Fällbadregenera- tion S. 75.	
2. Fertigstellen der Zellulosehydratgebilde . . . . .	77
a) Waschen S. 77. — b) Trocknen S. 78.	
3. Chemische Nachbehandlung . . . . .	79
a) Allgemeines über Entschwefeln und Bleichen S. 79. — b) Durchführung der Nachbehandlung in der Praxis S. 80. — c) Analytische Untersuchung der Nachbehandlungsbäder und der fertigen Seide S. 82.	
$\alpha$ ) Schwefelnatrium S. 82. — $\beta$ ) Bestimmung des Schwefels in der Rohseide S. 83. — $\gamma$ ) Bestimmung der verdünnten Badsalzsäure S. 84. — $\delta$ ) Bestimmung des aktiven Chlors in der Natriumhypochloritlösung S. 84. — $\epsilon$ ) Bestimmung der beim Lagern der Kunstseide ent- stehenden organischen Säuren S. 85.	
4. Mechanische Nachbehandlung der Kunstseidenfäden . . . . .	86
a) Zwirnen der Fäden S. 86. — b) Haspeln S. 88.	
Aufstellung eines Wochenarbeitsplanes für Abteilungen, die Vis- kose herstellen . . . . .	89
Kontrolle des Betriebes . . . . .	91

## I. Die Rohstoffe.

Im Jahre 1892 wurde von Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle ein Verfahren zur Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Zellulose, genannt „Viskoid“, zum Patent angemeldet, welches in England unter der Nr 8700/1892 und bald darauf auch in Deutschland als D.R.P. 70999, Klasse 8, vom 13. Januar 1893 erteilt wurde

Das „Viskoid“ entsteht durch Einwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff auf Zellulose; in Wasser bildet es eine dickflüssige, zähe, zuerst gelbliche, später braun werdende kolloide Lösung, die heute allgemein „Viskose“ genannt wird. Sie enthält nach der Anschauung von Cross und Bevan das Natriumsalz des Zelluloseesters der Dithio-karbonsäure, ferner in rohem Zustande zahlreiche anorganische Schwefelverbindungen und zeigt die typischen Eigenschaften eines sog. Lyophole- oder Emulsionskolloids in Lösung, wie auch bei der Koagulation, d. h. beim Übergang aus dem Sol- in den Gelzustand.

Die genaue Strukturformel der Viskose läßt sich heute noch nicht geben. In der Praxis hat sich die folgende, von den Entdeckern stammende Formel eingebürgert:



Obwohl die Herstellung einer zu Textilzwecken verwendbaren Rohviskose erhebliche Schwierigkeiten bietet, weil bei ihrer Bereitung zahlreiche Einzelheiten eine außerordentlich wichtige Rolle spielen, so hat die Zelluloseexanthogenatlösung dennoch eine ungeahnte Anwendung in der Textilindustrie gefunden. Das verhältnismäßig billige und reichliche Vorkommen der erforderlichen Rohstoffe in jedem Kulturstaate ist eine der Hauptursachen dieser Entwicklung.

### A. Zellstoff.

Der wichtigste Rohstoff zur Herstellung der Viskose ist die Zellulose, ein hochmolekulares Kolloid, das die Gerüstsubstanz der Pflanzen, hauptsächlich die Wandungen der Zellen und somit gewisser-

maßen das organische Skelett der Pflanzen bildet. Die Größe des Zellulosemoleküls ist noch unbekannt und von verschiedenen Forschern verschieden groß geschätzt worden. Auch die Konstitutionsformel ist bis auf den heutigen Tag noch nicht völlig geklärt. Mit Sicherheit ist von Ost nur die Bildung eines einheitlichen Triacetats der Zellulose nachgewiesen, also das Vorhandensein von drei veresterungsfähigen Hydroxylgruppen in jedem Molekül.

Zur Herstellung der Viskose wird meist Holzzellstoff, und zwar Sulfitzellstoff bevorzugt. Ausnahmsweise kann in Ländern, wo Baumwolle in großen Mengen produziert wird und billiger als Sulfitzellstoff zu haben ist, auch diese mit Erfolg verarbeitet werden.

Der Gehalt des Zellstoffs an resistenter Zellulose (sog. „ $\alpha$ -Zellulose“) ist bei der Herstellung von Kunstseide und anderer Gebilde aus Viskose von außerordentlicher Wichtigkeit. Mit dem steigenden Gehalt an resistenter Zellulose steigt nicht nur die Gleichmäßigkeit des Endproduktes, sondern auch seine Ausbeute bedeutend. Bei der Verarbeitung von Zellstoffen mit hohem Gehalt an resistenter Zellulose braucht man zwar eine längere Merzerisationsdauer, auch das Sulfidieren dauert länger, aber dafür erzielt man viel bessere Alkalizellulosen mit niedrigem Natriumkarbonatgehalt; auch beeinflussen unter diesen Umständen die geringen, in der Praxis oft unvermeidlichen Schwankungen der Temperatur bei Merzerisation, Vorreife und mechanischer Bearbeitung das Resultat nur in sehr geringem Grade. Außerdem läßt sich ein Zellstoff mit höherem Gehalt an resistenter Zellulose und wenig Begleitprodukten bedeutend länger lagern, ohne sich chemisch zu verändern.

Um einen Überblick über die verschiedenen, im Sulfitzellstoff vorkommenden Verunreinigungen zu geben, sei hier in möglichst kurzen Umrissen die Sulfitzellstoffabrikation beschrieben.

### 1. Die Sulfitzellstoffabrikation.

Für die Viskoseherstellung kommt in erster Linie nach dem Ritter-Kellner-Verfahren gewonnener Sulfitzellstoff in Frage. Die Sulfitzellstoffabrikation zerfällt in folgende Operationen:

1. Wahl des Holzes, 2. Schälen bzw. Entrinden des Holzes, wobei das Holz auch von Ästen und Harznestern befreit werden muß, 3. Zerkleinern des Holzes, 4. Sortieren, 5. Kochen, 6. Separieren, 7. Bleichen, 8. Entwässern des Zellstoffs.

a) Die Wahl des Holzes. Die Güte des Holzes hängt ganz allgemein ab von seinem anatomischen Bau, vom Standort, Alter, Klima, Bodenbeschaffenheit, Wachstumsverhältnissen, nicht zuletzt von der Astreinheit und der Breite der Jahresringe.

Die Zellstoffabriken sind zumeist darauf angewiesen, ihren Rohstoffbedarf im freien Handel zu decken; infolgedessen kommen oft in ein



und derselben Charge Hölzer ganz verschiedener Herkunft zur Verarbeitung, was unbedingt die Qualität des gewonnenen Zellstoffs ungünstig beeinflusst, da auf diese Weise kein gleichmäßiges Endprodukt zu erhalten ist. Die verschiedenen Eigenschaften der gewachsenen Zellulosefaser prägen sich noch am fertigen Zellstoff mit aller Deutlichkeit aus. Lassen sich doch sogar die Frühjahrs- und Herbstfasern ein und desselben Baumes im Zellstoff durch ihr verschiedenes Verhalten gegenüber Farbstoffen mit Leichtigkeit unterscheiden; mit Rosanilin färben sich z. B. die Herbstfasern dunkler als die Frühjahrsfasern.

Der Querschnitt eines Baumstammes zeigt einen geschichteten Aufbau. Jedes Jahr wächst ein neuer Ring um den bereits vorhandenen Stamm. Ein solcher Ring besteht aus zwei Zonen, einer inneren, weniger dichten Frühjahrsschicht und einer dichteren, dunkler gefärbten, äußeren Herbstschicht. Da im Frühjahr ein viel üppigeres und schnelleres Wachstum stattfindet, besteht das Frühjahrsholz aus bedeutend längeren Zellen, die schwammig und lose zusammengefügt sind. Gerade das Gegenteil finden wir beim Herbstholz.

Aber nicht allein durch ihre Struktur, sondern auch im chemischen Verhalten unterscheiden sich die beiden Zonen wesentlich voneinander. Dies ist von großer technischer Bedeutung. Das Frühjahrsholz ist gegen Laugen und Säuren weniger widerstandsfähig als das Herbstholz. Auch zeigt das Holz der gleichen Baumart je nach der Herkunft der einzelnen Stämme verschiedene Eigenschaften. Oft ist das Holz auch mit verschiedenen Krankheiten und Fehlern behaftet, die den Zellstoff in ganzen Teilen des Baumstammes weitgehend chemisch verändern. Das Obengesagte zeigt, wie wichtig die Wahl des Holzes ist, wenn aus diesem ein reiner, an  $\alpha$ -Zellulose reicher und im chemischen Sinn gleichmäßiger Zellstoff gewonnen werden soll.

Bei der Sulfitzellstofffabrikation wird hauptsächlich Fichtenholz verarbeitet. Zur Erzielung einer weißen Farbe und Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des fertigen Produkts wird das Fichtenholz oft mit einem Zusatz von Laubholz, vorzugsweise Aspen- oder Pappelholz, zusammen verkocht. Eine derartige Beimengung von Laubholz ist für Zellstoff, der chemisch weiter verarbeitet werden soll, keinesfalls zu empfehlen, da dadurch die erforderliche Einheitlichkeit und Gleichmäßigkeit verlorengeht.

**b) Das Schälen bzw. Entrinden des Holzes** mit darauffolgender Entfernung der Äste ist ebenfalls eine wichtige Operation. Das grobe Entrinden des Holzes findet meistens schon im Walde statt. Das eigentliche Schälen geschieht heute auf maschinellen Wege.

Zur Erzielung eines guten, gleichmäßigen Sulfitzellstoffes muß streng darauf gesehen werden, daß nicht nur die feinen Rindenteilchen,

sondern auch der an den äußeren Schichten haftende Bast ebenso wie vorhandene Äste aus dem Holz exakt entfernt werden.

e) **Das Zerkleinern des Holzes** ist insofern von Wichtigkeit, als die Größe der zu verkochenden Holzstücke Dauer und Ausfall der Kochung mitbestimmt. Die Zerkleinerung lockert die Faserbündel in der Richtung der Jahresringe und ermöglicht so ein besseres Eindringen der Kochlauge in das Holz. Zum Zerkleinern dienen Hackmaschinen und Schleuderkreuzmühlen. Die letzteren bewirken auch das Herauslösen der evtl. noch nicht gänzlich ausgebohrten Astreste. Das Astholz würde beim Verbleib im Holz den Zellstoff stark verunreinigen, da es nur geringwertige Zellulose liefert.

d) **Das Sortieren.** Das dem Zerkleinern folgende Sortieren hat den Zweck, die abgelösten Äste und deren Reste, nicht genügend zerkleinerte Holzstücke und Knorpel zu entfernen. Es wird meist maschinell auf Holzstäubern und Sortiermaschinen von verschiedener Konstruktion ausgeführt. Diese Arbeitsweise ist der Handarbeit unbedingt vorzuziehen; vorausgesetzt, daß die damit beschäftigten Arbeiter gewissenhaft sind.

e) **Der Kochprozeß** ist der wichtigste Arbeitsgang der Sulfitzellstofffabrikation.

Nach Schwalbe und Becker besteht das Fichtenholz aus:

Zellulose . . . . .	60,52 vH	Wachs, Harze, Fette . . . . .	2,18 vH
Lignin . . . . .	26,77 vH	Eiweiß (Protein) . . . . .	0,66 vH
Wasser . . . . .	10,76 vH	Furfurol . . . . .	7,09 vH
Asche . . . . .	0,73 vH	Gesamtpentosan . . . . .	13,53 vH

Durch den Kochprozeß werden Lignin und die anderen Inkrusten des Holzes größtenteils gelöst und auf diese Weise entfernt, während verhältnismäßig reine Zellulose zurückbleibt.

Über die Konstitution des Lignins liegen noch keine abschließenden Untersuchungen vor, doch weiß man, daß Lignin eine ungesättigte Verbindung ist, die mit Leichtigkeit Halogene direkt addiert, schon von verdünnten Säuren und Laugen zersetzt wird und bei Einwirkung von Jodwasserstoff Methyl als Jodmethyl abspaltet. Auch Vanillin ist beim Abbau des Lignins gefunden worden. Die Einlagerung des Lignins zwischen die Zellulosefasern, die „Verholzung“ der Zellulose, wird von Forschern, wie Hoppe-Seyler und Cross und Bevan, nicht als eine einfache mechanische Inkrustierung, sondern eher als eine ätherartige Verbindung der beiden Substanzen angesehen. Durch Einwirkung von Kalziumpulfit- und Kalziumbisulfitlösung wird das Lignin unter Bildung des Kalziumpulfites der Ligninsulfosäure gelöst. Auf dieser Reaktion beruht im wesentlichen die Aufschließung des Holzes. Leider läßt sich in der Praxis das ganze im Holz vorhandene Lignin nie vollständig entfernen; so enthalten nach dem Ritter-Kellner-Verfahren hergestellte

Zellstoffe noch 4,5–9,5 vH Lignin, je nachdem, ob es sich um sog. „harten“ oder „weichen“ Zellstoff handelt.

Das Pentosan, welches ebenfalls zu den Inkrusten gerechnet wird und etwa 14 vH des Holzes ausmacht, wird beim Kochen durch die stark sauer reagierende Kalziumbisulfitlauge in verschiedene Zuckerarten, wie Xylose, Galaktose, Mannose und Fruktose, gespalten. In der Sulfitablauge sind verschiedene Zuckerarten in wechselnden Mengen gefunden worden:

Xylose . . . . .	0,41 vH	Fruktose . . . . .	0,25 vH
Mannose. . . . .	0,48 vH	Galaktose . . . . .	0,01 vH

Diese Zuckerarten vermögen ebenfalls wie Lignin mit schwefliger Säure bzw. ihrem sauren Kalziumsals wasserlösliche Verbindungen zu bilden. Auch die Pentosane lassen sich nie vollständig aus dem Holze entfernen. Gute Sulfitzellstoffe enthalten stets noch etwa 3–5 vH davon. Mit kalter verdünnter Natronlauge lassen sich die im Zellstoff verbliebenen Verunreinigungen, der sog. „Holzgummi“ oder die „Hemzellulose“, fast restlos entfernen. Der mit Säuren aus dem alkalischen Extrakt fällbare Teil wird als  $\beta$ -Zellulose, der in Lösung bleibende Rest als  $\gamma$ -Zellulose bezeichnet. Dieser läßt sich mit Ammonsulfat zum größten Teil niederschlagen.

Außer Lignin und Pentosanen enthält das Holz noch Harze, Wachse, Gerbstoffe, Farbstoffe und Fette. Am schwierigsten läßt sich das Harz bei der Zellstoffabrikation entfernen. Fichtenholz enthält etwa 2 vH Terpene im allgemeinen; allein etwa 1,6 vH nicht flüchtiges Kolophonium. Weder beim Kochen noch bei der folgenden Bleiche wird der Harzgehalt des Zellstoffes wesentlich vermindert. Es ist daher erforderlich, größere Harznester schon bei den Vorbereitungsarbeiten aus dem Holz mechanisch zu entfernen, da das nicht mechanisch weggeschwemmte Harz mit dem Kalk der Kochlauge eine unlösliche Kalkharzseife bildet. Aus dem fertiggekochten Zellstoff läßt sich das Harz mittels verdünnter Natronlauge als lösliche Natronharzseife ausziehen. Es ist deshalb empfehlenswert, den fertiggekochten, gebleichten Sulfitzellstoff noch einer Behandlung mit 3–5 vH Natronlauge im Bleichholländer bei 50°–60° C kurze Zeit zu unterwerfen und darauf mit warmem Wasser gründlich zu waschen (bis eine Probe keine alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein mehr zeigt). Die Behandlung des Zellstoffes mit Natronlauge mindert auch den Gehalt an Lignin und Pentosan. Zellstoff, der zur Viskoseherstellung dient, soll nach Möglichkeit kein Harz enthalten. Harzgehalt des Zellstoffes kann in diesem Fall große, ja unüberwindliche Schwierigkeiten verursachen.

Der Aschegehalt des Holzes hat nur geringen Einfluß auf die Qualität der Zellulose. Unerwünscht sind Kieselsäure und Salze der

Erdalkalien und Schwermetalle. Diese letzteren finden sich mitunter, wenn der Zellstoff mit Chemikalien nachbehandelt oder mit stark salzhaltigem Wasser gewaschen worden ist. Magnesium- und Aluminiumsalze beeinflussen die Viskose im allgemeinen ungünstig. Kalziumsalze stören durch Bildung von Kalziumnatriumkarbonatkristallen in der Viskose, welche sich durch gewöhnliche Filtrationsmethoden nur ungenügend entfernen lassen und ständig die feinen Öffnungen der Spinndüse verstopfen.

Nach dem Ritter-Kellner-Verfahren kocht man mit einer Kalzium-bisulfitlauge etwa folgender Zusammensetzung:

Gesamt-SO <sub>2</sub> . . . . .	5	vH
freies SO <sub>2</sub> . . . . .	3,8	vH
CaO . . . . .	1	vH

Der Kochprozeß dauert ca. 16 Stunden. Die Temperatur steigt von 90°—148° C (dies entspricht einem Schlußdruck von 5—6 Atm.).

Gekocht wird mit direktem Dampf. Je nach der Arbeitsmethode und Dauer des Kochens wird das Holz weniger oder mehr aufgeschlossen, d. h. man erhält harten oder weichen (heruntergekochten) Stoff. Sulfitzellstoff, der für chemische Zwecke, besonders für die Viskoseherstellung, dienen soll, muß weich gekocht sein, also möglichst wenig ungelöstes Lignin und Pentosan enthalten. Andererseits darf er aber auch nicht durch zu weitgehenden Aufschluß chemisch angegriffen sein. Nach beendeter Kochung wird der Stoff ausgiebig mit kaltem Wasser gewaschen und sogleich separiert.

f) **Das Separieren.** Hierbei werden auf speziellen Maschinen die durch den Kochprozeß schlecht aufgeschlossenen Äste, größere Holzstückchen (Splitter), Sand und Knoten abgefangen. Hierauf folgt das erste Zerfasern der aufgeschlossenen Zellulosestückchen. Um größtmögliche Reinheit zu erzielen, ist sorgfältige Durchführung der Operationen erforderlich.

g) **Die Bleiche** bezweckt nicht nur eine Aufhellung, sondern eine Veredelung des Zellstoffes im allgemeinen. Die Zellulosefaser wird dabei chemisch reiner und gewinnt an Griff. Bei einer zu energischen Bleiche (z. B. zu hoher Temperatur des Bleichbades) kann die Zellulose selbst stark angegriffen und weitgehend chemisch verändert werden. Es entsteht sog. „Oxyzellulose“, d. h. es findet ein chemischer Abbau der Zellulose statt. Derartige überbleichte Zellstoffe ergeben z. B. dünnflüssige und ungleichmäßig zähe Viskosen. Beim Überbleichen wird die Faser zermürbt und verliert schließlich vollkommen ihre Struktur. Eine einwandfreie Definition des Begriffes „Oxyzellulose“ ist schon deswegen nicht möglich, weil die beim Überbleichen entstehenden Oxydationsprodukte der Zellulose nicht einheitlicher Natur sind. Besonders begünstigt wird die Bildung von Oxyzellulose bei der Bleiche durch Kohlensäure.

In der Praxis wird der Bleichprozeß in großen Bleichholländern mittels Chlorkalklösungen von 3<sup>o</sup>–5<sup>o</sup> Bé (20–30 g aktives Chlor im Liter) durchgeführt. Da für chemische Zwecke ein ganz weiß gebleichter Stoff bevorzugt wird, verwenden viele Zellstoffabriken noch stärkere Bleichlaugen (bis 8<sup>o</sup> Bé). Um Faserschädigung zu vermeiden, ist aber unbedingt anzuraten, die Lauge möglichst schwach zu nehmen, dafür aber längere Zeit zu bleichen, evtl. unter Zusatz neuer Mengen Chlorkalklösung im Verlaufe des Prozesses. Die Temperatur der Bleichlösung beträgt in der Regel 30<sup>o</sup>–40<sup>o</sup> C (höhere Temperaturen sind unbedingt zu vermeiden).

Aus allem oben Gesagten sieht man, daß auch der beste Sulfitzellstoff keinesfalls als reine Zellulose anzusprechen ist. Seine durchschnittliche Zusammensetzung entspricht etwa folgenden Zahlen (auf absolut trockenen Zellstoff berechnet):

$\alpha$ -Zellulose . . . . .	88,8 vH
$\beta$ -Zellulose } Hemizellulose . . . . .	4,7 vH
$\gamma$ -Zellulose }	6,2 vH
Asche (zum größten Teil CaO) . . . . .	0,3 vH

Der  $\alpha$ -Zellulosegehalt von Sulfitzellstoff ist weit geringer als bei Baumwolle, die 95 vH  $\alpha$ -Zellulose enthält. In der letzten Zeit soll es den Zellstoffabriken gelungen sein, einen Sulfitzellstoff mit 95–96 vH resistenter Zellulose herzustellen (also mit nur etwa 4 vH Hemizellulose im ganzen).

Ein hoher Hemizellulosegehalt im Zellstoff bringt bei der Viskoseherstellung eine Reihe außerordentlich störend wirkender Nachteile mit sich:

a) Beim Tauchen in die Merzerisationslauge weicht ein derartiger Zellstoff stark auf, oft bis zu breiiger Konsistenz, so daß er sich weder exakt abpressen noch abschleudern läßt. Man erhält dabei stark bräunlichgelb gefärbte, karbonatreiche Alkalizellulosen, auch die Verluste an Zellulosesubstanz sind erheblich.

b) Minderwertiger Zellstoff verunreinigt außerordentlich stark die Merzerisierlauge und macht daher ihre Wiederbenutzung und Rückgewinnung fast unmöglich.

c) Die hergestellte Alkalizellulose bleibt auch nach dem Zerfasern feucht und klumpig, wodurch das gleichmäßige Sulfidieren unmöglich wird.

d) Man erhält in der Regel große Viskositätsschwankungen. Das Filtrieren solcher Viskosen ist sehr schwierig; auch sind derartige Viskosen reich an schwefelhaltigen Nebenprodukten, was wieder das Verspinnen außerordentlich erschwert. Der gewonnene Faden ist brüchig und wenig elastisch.

e) Man beobachtet sehr starke Schwankungen im Zellulosegehalt der fertigen Viskosen.

**h) Trocknung des Zellstoffes.** Der fertige Zellstoff wird zum Verkauf bei Temperaturen von  $90^{\circ}$ – $100^{\circ}$  C getrocknet. Höhere Temperaturen sind unbedingt zu vermeiden, da sich hierbei die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Zellulose leicht ändern. In Deutschland und Österreich ist es üblich, mit 88 vH Trockengehalt im lufttrockenen Zellstoff zu rechnen, d. h. der Zuschlag auf das absolut trockene Gewicht beträgt 13,64 vH. In Schweden pflegt man mit 90 vH zu rechnen, dort beträgt der Zuschlag also nur 11,11 vH. Eine Zellulose mit größerem Wassergehalt ist sehr schwer zu lagern, besonders in größeren Mengen, da sie bald verschimmelt und zu gären beginnt. Eine durch Schimmel oder Gärung angegriffene Zellulose ist zur Viskoseherstellung nicht mehr brauchbar.

Außer Sulfitzellstoff eignen sich, wie erwähnt, auch Baumwolle und Baumwollabfälle zur Viskoseherstellung. Diese, besonders aber die letzteren, müssen gründlich vorgereinigt werden. Das geschieht in folgender Weise:

Ungefähr 100 kg Abfälle werden mit 1000–1200 l 3vH Natronlauge (es kann auch Abfallauge verwendet werden) in einer rotierenden Trommel bei  $150^{\circ}$  C (Druck 5–6 Atm.) 3– $3\frac{1}{2}$  Stunden lang erhitzt, dann auf eine perforierte Unterlage gebracht und 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang zuerst mit heißem, dann mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen. Die so vorbehandelte Fasermasse wird in einem Holländer nochmals 3 Stunden lang mit fließendem, etwa  $30^{\circ}$  C warmem, weichem Wasser gewaschen und, falls erforderlich, noch mit einer schwachen, etwa 1,0 vH aktives Chlor enthaltenden Natriumhypochloritlösung gebleicht, nochmals gründlich mit fließendem Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Derartig vorbehandelte Baumwollabfälle können mit gutem Erfolg auf Viskose verarbeitet werden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß Zellstoff, der zur Viskosefabrikation dienen soll, mit besonderer Vorsicht ausgewählt werden muß. Bevor man sich daher zu einer bestimmten Marke entschließt, muß eine gründliche, mechanische und chemische Untersuchung vorgenommen werden.

## 2. Analytische Prüfung des Zellstoffes.

### Mechanische Prüfung.

Der Zellstoff, der von den meisten Fabriken in Blattform von ca. 500 · 500 mm und 3 mm Stärke geliefert wird, soll beim Anfühlen weich und elastisch sein, auch dürfen die Blätter nicht allzusehr gepreßt sein. Beim Durchsehen gegen das Licht sollen die Blätter keine schwarzen Punkte aufweisen (diese deuten auf schlechte Assortierung hin). Beim

Zerreißen des Blattes soll der Zellstoff an der Reißfläche glänzende, unbeschädigte, lange Fasern aufweisen, und bei mikroskopischer Untersuchung (etwa 600fache Vergrößerung) sollen die Fasern keine angegriffenen Flächen zeigen, da diese Erscheinung auf zu weitgehenden Abbau der Zellulose schließen läßt. Muster, die einen oder mehrere der genannten Fehler zeigen, sind unbedingt zu verwerfen.

#### Chemische Prüfung.

**a) Feuchtigkeit.** 10–20 g Zellstoff werden abgewogen und bei 105°–108° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet (ca. 6–12 Stunden). Abgewogene Menge *A*, Gewichtsverlust beim Trocknen *B*.

$$X = \frac{B \cdot 100}{A} = \text{vH Feuchtigkeit.}$$

**b) Asche.** Etwa 200 g Zellstoff werden in einem Platintiegel eingäschert, mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure abgeraucht und bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Abgewogene Menge *A*, gefundene Menge Asche *B*.

$$X = \frac{B \cdot 100}{A} = \text{vH Asche.}$$

Die Analyse der Asche auf ihre einzelnen Bestandteile wird nach den bekannten analytischen Methoden ausgeführt.

**c) Harze und Fette.** Etwa 10 g Zellstoff werden zu feinen Stückchen zerrissen und in einem Soxhlet-Apparat mit Äthylalkohol 3–5 Stunden extrahiert. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das vortarierte Kölbchen wieder gewogen.

Abgewogene Zellstoff *A*, Abdampfrückstand *B*.

$$X = \frac{B \cdot 100}{A} = \text{vH Harze und Fette}$$

**d)  $\alpha$ -Zellulose (resistente Zellulose).** Eine abgewogene Probe Zellstoff (ca. 10 g) wird in 300 cm<sup>3</sup> reiner Natronlauge (18,5 Gew.vH) 2 bis 2,5 Stunden lang eingeweicht (der eingeweichte Zellstoff muß mit einem Glasstabe gut zerkleinert werden). Dann wird das Ganze auf einer Nutsche mit Nesseltuchunterlage abgesaugt, mit ca. 1,5 l kochend-heißem destillierten Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen (Phenolphthaleinprobe), schließlich bei 105° bis 108° C bis zum konstanten Gewicht getrocknet (was ca. 8 Stunden in Anspruch nimmt) und gewogen.

Abgewogene Probe *A*, gefundene Menge *B*.

$$X = \frac{B \cdot 100}{A} = \text{vH } \alpha\text{-Zellulose.}$$

e) **Holzgummi (Hemizellulose).** Das Filtrat von der soeben beschriebenen Probe wird in einen Meßkolben gebracht und bei 15° auf 2 l aufgefüllt. 20 cm<sup>3</sup> dieses Filtrats werden mit 20 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normaler Kaliumbichromatlösung versetzt, 10 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und bis zur Grünfärbung erhitzt, was ca. 5 Minuten in Anspruch nimmt. Dann wird die Lösung in einer genügend großen Porzellanschale mit ca. 1,5 l destilliertem Wasser verdünnt und mit einer  $\frac{1}{10}$  normalen Lösung von Mohrschem Salz zurücktitriert. Der Endpunkt der Titration muß durch Tüpfeln festgestellt werden. Als Indikator benutzt man eine 10 vH Ferrizyankaliumlösung. Schwache Blaufärbung beim Mischen eines Tropfens der titrierten Flüssigkeit mit einem Tropfen der Indikatorlösung zeigt, daß in der zu untersuchenden Lösung keine Chromsäure mehr enthalten ist. Die zur Oxydation der Hemizellulose verbrauchten Kubikzentimeter der Kaliumbichromatlösung werden mit 0,00121 multipliziert und ergeben so das Gesamtgewicht der Hemizellulose in Gramm.

Abgewogene Zellstoffprobe *A*, gefundene Menge der Hemizellulose *B*.

$$X = \frac{B \cdot 100}{A} = \text{vH Hemizellulose.}$$

Es ist darauf zu achten, daß im Filtrat keine Zellulosefasern herumswimmen, da sonst ein zu hohes Resultat erzielt wird.

$\alpha$ )  $\beta$ -Zellulose kann durch konzentrierte Essigsäure aus der alkalischen Lösung gefällt werden; will man sie in einer besonderen Probe bestimmen, so verfährt man wie folgt:

15 g getrockneter Zellstoff werden mit genau 300 cm<sup>3</sup> reiner Natronlauge (18,5 Gew.vH) übergossen. Die alkalische Lösung läßt man unter öfterem Durchschütteln 24 Stunden mit dem Zellstoff in Berührung, saugt sie dann auf einer Nutsche ab und mischt 100 cm<sup>3</sup> des Filtrats mit 200 cm<sup>3</sup> Alkohol von 92,5 Gew.vH. Zu dieser Lösung läßt man nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung ca. 95 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure (spez. Gewicht 1,19) und so viel Normalsalzsäure fließen, bis die Rotfärbung verschwunden ist, und fügt dann noch einen Überschuß von 5 cm<sup>3</sup> Normalsalzsäure hinzu. Die Flüssigkeit bleibt nun 24 Stunden im geschlossenen Gefäß stehen, dann wird der Niederschlag auf einem bei 100° C getrockneten und in einem dicht verschlossenen Wägegölchen gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol von 92,5 Gew.vH, dann mit Äthyläther ausgewaschen, bei 100° C getrocknet und gewogen. Die Bestimmung soll bei etwa 20° C vorgenommen werden.

Abgewogene Menge *A*, gefundene Menge *B*.

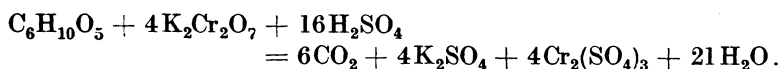
$$X = \frac{B \cdot 3 \cdot 100}{A} = \text{vH } \beta\text{-Zellulose.}$$



$\beta$ )  $\gamma$ -Zellulose wird aus der alkalischen Lösung durch Ammoniumsulfat gefällt und gewichtsanalytisch wie  $\beta$ -Hemizellulose bestimmt.

Bereitung einer Kaliumbichromatlösung und einer Lösung von Mohrschem Salz (Ferroammoniumsulfat).

Wenn man die Zellulose mit Hilfe des Kaliumbichromats oxydiert, so vollzieht sich die Reaktion nach folgender Gleichung:



Also 1 Molekül  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  erfordert 4 Moleküle  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   
 162,08 g 4.294,5 = 1178 g

1 Mol Kaliumbichromat gibt also 3 Mole Sauerstoff ab.

Eine  $\frac{1}{10}$  normale Kaliumbichromatlösung enthält 29,45 : 3 = 9,817 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  im Liter. Demnach entspricht 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normaler Kaliumbichromatlösung 0,00135 g Zellulose.

Zur Herstellung einer Titerlösung wird käufliches Kaliumbichromat zwecks Entfernung evtl. anhaftenden Kaliumsulfates mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Das zwischen Fließpapier sorgfältig abgepreßte Salz gibt man in einen Porzellantiegel, stellt diesen in einen weiteren mit rohem Bichromat gefüllten Tiegel und erhitzt ihn über freier Flamme, bis das reine Bichromat im inneren Tiegel eben zu schmelzen beginnt. Die genannten Vorsichtsmaßregeln dienen dazu, jede Überhitzung des Salzes zu vermeiden. Das entwässerte Salz läßt man im Tiegel in einem Exsikkator erkalten, pulvert es rasch und bewahrt es in einem trockenen Glase auf. Von diesem getrockneten Salze werden genau 9,817 g abgewogen, in destilliertem Wasser gelöst und zu 1 l aufgefüllt. Dann bereitet man sich als Gegenflüssigkeit eine Lösung von Mohrschem Salz, die genau 78,428 g des Salzes im Liter enthalten muß. Die beiden Flüssigkeiten müssen, wenn genau gearbeitet worden ist, aufeinander stimmen. Es ist ratsam, die Kaliumbichromatlösung noch mit chemisch reiner entwässerter Saccharose oder Glykose zu kontrollieren.

1 cm<sup>3</sup> der Kaliumbichromatlösung entspricht: 0,00135 g Hemizellulose, 0,00150 g Glykose (entwässert), 0,001425 g Saccharose (entwässert).

## B. Natronlauge.

Als zweiter wichtiger Rohstoff, der zur Viskoseherstellung gebraucht wird, ist die Natronlauge zu nennen. Diese wird fast stets durch Auflösen von festem Ätznatron in Wasser im Betriebe selbst hergestellt. Ätznatron ist eine weiße, undurchsichtige, spröde, durch verschiedene Fremdstoffe mehr oder weniger verunreinigte Masse von faserigem Gefüge und spez. Gew. 2—2,13. Sie kommt als 120, 125 und 128 grädige Ware (deutsche Grade), entsprechend 90,5, 94,3 und 96,6 vH

NaOH, in den Handel. 132,5 deutsche Grade entsprechen 100 vH NaOH. Die eigentümliche Grädigkeitsbezeichnung bedeutet den hypothetischen Gehalt des Ätznatrons an Soda. Diese Wertung hat sich aus dem viel älteren Sodahandel entwickelt, der Ätznatron nur als „kaustische Soda“ ansah. Die Bezeichnung ist heute noch mitunter in der Technik gebräuchlich.

Ätznatron kommt in 3 verschiedenen Formen in den Handel:

1. als kompakte, geschmolzene Masse in Trommeln aus Eisenblech,
2. in Stücken,
3. als kaustische Lauge in der Stärke von 38°–40° Bé. In dieser Form wird Ätznatron von größeren Betrieben sehr selten genommen und kommt nur dort in Frage, wo die Frachtkosten niedrig sind, obwohl gerade der Lauge von 40° Bé nachgerühmt wird, daß sie vollständig eisenfrei sein soll.

Nach ihrer Herstellung unterscheidet man:

- a) Kaustische Soda nach Solvay-Lewig und
- b) elektrolytisch gewonnenes Ätznatron.

Erstere ist für Viskoseherstellung vorzuziehen, da sie im allgemeinen reiner als die elektrolytisch gewonnene ist.

Nach Lunge liefern die Solvay-Werke technisches Ätznatron von der Zusammensetzung:

NaOH . . . . .	94,88 vH
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	2,38 vH
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	0,19 vH
NaCl . . . . .	1,69 vH

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub> sind nur in Spuren vorhanden.

Elektrolytisches Natriumhydroxyd besitzt dagegen fast immer einen bedeutend höheren Gehalt an Natriumchlorid und je nach dem Herstellungsverfahren verschiedene Mengen andere Verunreinigungen. Besonders werden die Chloride und die Aluminate in größeren Mengen gefürchtet. Diese Salze können außerordentlich schwere, nicht sofort erklärliche Störungen bei der Viskoseherstellung hervorrufen; sie sind z. B. oft die Ursache für das schlechte Filtrieren der Zellulosexanthogenatlösungen. Auch andere Salze, z. B. Mangan-, Eisenverbindungen usw., sollen aus demselben Grunde in der Natronlauge nicht enthalten sein. Reine Natronlauge sichert eine leichte Herstellung und Weiterverarbeitung der Viskose. Ebenso bringt ein hoher Karbonatgehalt schädliche und unangenehme Erscheinungen mit sich; er ist z. B. oft die Ursache für hohen Karbonatgehalt der Alkalizellulose und ungleichmäßige Sulfidierung der Viskose.

Das Auflösen des Ätznatrons erfolgt am bequemsten in geräumigen, aus starkem Eisenblech bestehenden Gefäßen. Aus der Abb. 1 ist die Bauart und Betriebsweise einer solchen Ätznatronauflösestation deut-

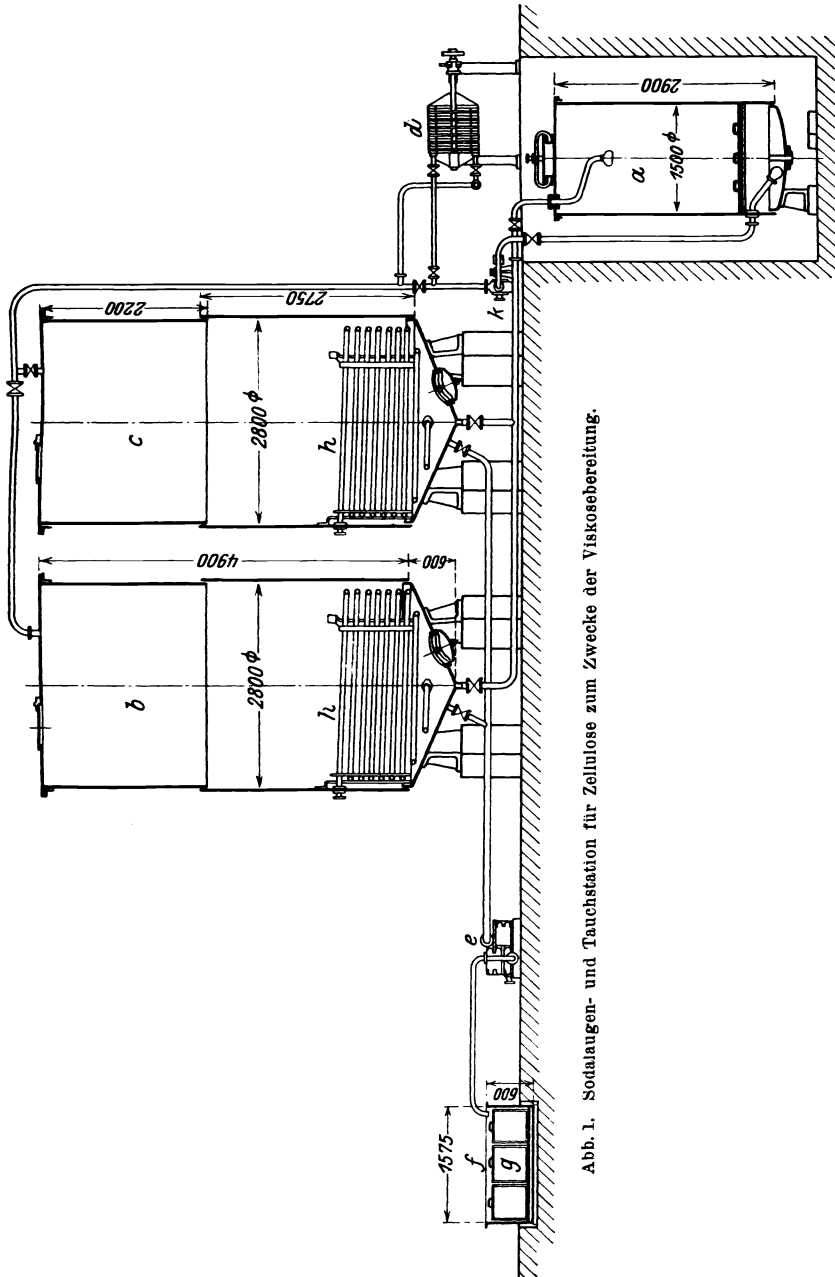


Abb. 1. Sodaalagen- und Tauchstation für Zellulose zum Zwecke der Viskosebereitung.

lich zu ersehen. Zunächst wird das Ätznatron mit einem schweren Hammer in handliche Stücke zerschlagen. Diese Operation muß unbedingt, um die damit beschäftigten Arbeiter nicht zu gefährden, erfolgen, bevor die zu einem Klumpen verschmolzene Masse von der Blechhülle befreit ist. Die Hülle wird durch einige kräftige Hammerhiebe so locker, daß sie sich mit Leichtigkeit entfernen läßt. Die zerkleinerte Masse wird in den Doppelkessel *a* auf den perforierten Eisenblechboden *J* geworfen. Zu der im Kessel *b* vorhandenen Lauge wird die erforderliche Wassermenge zugegeben; die verdünnte Lauge läuft in den Doppelkessel und wird durch die Pumpe *k* unter dem perforierten Boden weg wieder in den Kessel *b* zurückgepumpt. Der Kreislauf der Lauge dauert so lange, bis sämtliche Stücke des festen Ätznatrons im Doppelkessel sich gelöst haben. Nach dem Auflösen wird gut gemischt und der Gehalt an NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> analytisch überprüft. Da sich die Lauge beim Lösen stark, oft bis 80° C, erwärmt, ist in den beiden großen Kesseln *b* und *c* eine Kühlschlange *h* vorgesehen. Zur Filtration wird die Lauge auf 15° gekühlt, da wärmere Lauge die Filtertücher zerstört. Dann wird sie mit Hilfe der Pumpe *k* durch eine mit gerauhtem Biber bepakte Rahmenfilterpresse *d* gedrückt und von dort dem Arbeitskessel *c* zugeleitet, von wo sie jeden Augenblick für den Merzerisationsprozeß entnommen werden kann. Die sog. Rücklauge oder Gelblauge wird nach dem Doppelkessel *a* oder dem Kessel *b* zurückbefördert. Man kann selbstverständlich die Ätznatronauflösestation auch mit mehr als 3 Kesseln ausrüsten, was stets bei großen Viskosefabriken der Fall ist. In der Praxis findet man einfachere und kompliziertere Laugenvorbereitungsanlagen, von deren Beschreibung und Kritik indessen hier abgesehen werden soll.

Auch die Ätznatronlauge muß einer genauen Analyse laufend unterworfen werden. Bestimmt werden:

- |                                    |                                     |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. NaOH                            | 5. NaCl                             |
| 2. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 6. Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>  |
| 3. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 7. Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> |
| 4. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 8. Na <sub>3</sub> AlO <sub>3</sub> |

### 1. Analytische Prüfung des Rohmaterials.

**a) Bestimmung des NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.** Von dem zu untersuchenden Material werden 1–2 g in 50 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser aufgelöst, zu der Lösung 2–3 Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung (1 : 100) zugesetzt und mit Normalschwefelsäure bis zur Entfärbung titriert.

Nach Zusatz von 3–4 Tropfen einer wässrigen Methylorange-Lösung (1 : 1000) wird die gleiche Lösung mit Normalschwefelsäure weiter titriert, bis die Färbung von Gelb in Rot umschlägt. Die verbrauchten

Kubikzentimeter Normalschwefelsäure bei der ersten Titration mit Phenolphthalein, abzüglich der verbrauchten Kubikzentimeter bei der zweiten Titration mit Methylorange, multipliziert mit 0,04 ergeben den Gehalt des NaOH in Gramm.

Die bei der zweiten Titration mit Methylorange verbrauchten Kubikzentimeter der Normalschwefelsäure multipliziert mit 0,106 ergeben den Gehalt des Ätznatrons an Natriumkarbonat in Gramm. Der Prozentgehalt kann in bekannter Weise errechnet werden.

**b) Bestimmung des Eisens, Aluminiums und der Kieselsäure.** 10 g Ätznatron werden in 50 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, mit 2–3 cm<sup>3</sup> Salpetersäure versetzt und erhitzt. Nach einer halben Stunde ist das im Ätznatron enthaltene Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt. Die heiße Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, nochmals zum Kochen erhitzt und filtriert. Der Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen (Probe mit Silbernitrat). Das Filter mit dem Niederschlag wird getrocknet, verascht, geglüht und gewogen.

Abgewogene Menge  $A$ , gefundene Menge  $B$ .

$$X = \frac{B \cdot 100}{A} = \text{vH Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2.$$

**c) Natriumsulfat.** Das Filtrat von der soeben beschriebenen Probe wird auf einem Wasserbade eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und bei Siedehitze mit Bariumchlorid versetzt. Nach etwa zweistündigem Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus dem Gewicht  $P$  des letzteren berechnet man das im Ätznatron vorhandene Natriumsulfat  $S$  nach der Gleichung:

$$\text{BaSO}_4 (233,5) : \text{Na}_2\text{SO}_4 (142,4) = P : S$$

$$S = \frac{142,4 \cdot P}{233,5} \text{ und in Prozenten,}$$

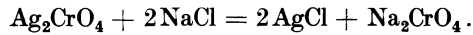
wenn  $A$  die zur Analyse abgewogene Menge kaustischer Soda bedeutet:

$$A : \frac{142,4 \cdot P}{233,5} = 100 : X$$

$$X = \frac{142,4 \cdot P \cdot 100}{233,5 \cdot A} = \text{vH Na}_2\text{SO}_4.$$

**d) Natriumchlorid.** Gibt man zu einer neutralen Lösung eines chlorwasserstoffsäuren Salzes einige Tropfen einer Lösung vom neutralen Kaliumchromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) und läßt Silbernitratlösung zufließen, so ent-

steht zunächst ein weißer Niederschlag von Chlorsilber, ohne daß chromsaures Silber gefällt wird. Fährt man mit dem Silbernitratzusatz fort, so wird allmählich dort, wo der Tropfen hinfällt, ein roter Niederschlag entstehen, der chromsaures Silber ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) enthält; beim Umrühren entfärbt sich dieser Niederschlag aber wieder, indem das chromsaure Silber sich mit dem noch vorhandenen Chlornatrium in Chlorsilber und chromsaures Salz umsetzt,



Erst in dem Momente, wo sämtliches Chlor an Silber gebunden ist, bleibt der an der Einfallstelle entstandene Niederschlag rot. Beim Umrühren nimmt in diesem Falle die ganze trübe Flüssigkeit eine rötliche Färbung an. Zur Ausführung bedarf man einer  $\frac{1}{10}$  normalen Silbernitratlösung und einer entsprechenden Chlornatriumlösung. Zur Herstellung der  $\frac{1}{10}$  normalen Silbernitratlösung wiegt man 16,989 g reines geschmolzenes Silbernitrat ab, löst im destillierten Wasser und verdünnt die Lösung auf 1 l. Analog erhält man die  $\frac{1}{10}$  normale Chlornatriumlösung aus 5,846 g reinem trockenem Kochsalz. Will man die Lösungen auf ihre gegenseitige Übereinstimmung prüfen, so gibt man 10 cm<sup>3</sup> der Kochsalzlösung in eine weiße Porzellanschale, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung zu und läßt nun Silberlösung zufließen, bis die rötliche Färbung bleibt. Es müssen genau 10 cm<sup>3</sup> Silberlösung verbraucht werden.

Zur Analyse löst man 10 g des zu untersuchenden Ätznatrons, neutralisiert es mit konzentrierter Salpetersäure und verfähhrt weiter genau, wie oben beschrieben. 1 cm<sup>3</sup> Silbernitratlösung entspricht 0,003546 g Chlor oder 0,003647 g Salzsäure oder 0,005846 g Natriumchlorid.

Eine besondere Bestimmung des Natriumsulfits wird gewöhnlich nicht vorgenommen.

## 2. Analyse der Merzerisations-(Tauch-)Laugen.

a) **Bestimmung des Natriumhydroxyds und Natriumkarbonatgehaltes.** Das spez. Gewicht der Lösung wird durch Abwägen einer pipettierten Laugenprobe (zweckmäßig 10 cm<sup>3</sup>) ermittelt. Bei einer normalen Lauge beträgt die Dichte etwa 1,19. Nach dem Verdünnen mit destilliertem Wasser titriert man mit Normalschwefelsäure, wie oben angegeben.

Beispiel: Zur Entfärbung der mit Phenolphthalein versetzten Probe (10 cm<sup>3</sup>) wurden 10,2 cm<sup>3</sup> Normalschwefelsäure verbraucht, nach Zusatz von Methylorange zur Rotfärbung weitere 0,2 cm<sup>3</sup>.

α) Die Anzahl der bei der ersten Titration mit Phenolphthalein verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure (10,2 cm<sup>3</sup>), abzüglich der bei der zweiten Titration mit Methylorange (0,2 cm<sup>3</sup>) ver-

brauchten Kubikzentimeter, multipliziert mit 0,4 ergeben den NaOH-Gehalt in Gramm auf 100 cm<sup>3</sup> Lösung:

$$0,4 \cdot (10,2 - 0,2) = 4 \text{ g NaOH.}$$

Da das spez. Gewicht dieses Lauge  $d = 1,04$  ist, so ist der vH-Gehalt der Lauge an NaOH:

$$4 : 1,04 = 3,8 \text{ Gew.vH.}$$

$\beta$ ) Die Anzahl der bei der zweiten Titration mit Methylorange verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure, multipliziert mit 1,06 ergeben den Gehalt der Lauge an Natriumkarbonat auf 100 cm<sup>3</sup> Lösung:

$$0,2 \cdot 1,06 = 0,212 \text{ g Na}_2\text{CO}_3.$$

Da das spez. Gewicht  $d = 1,04$  ist, so ist der prozentuale Gehalt der Lauge an Natriumkarbonat:

$$0,212 : 1,04 = 0,2 \text{ Gew.vH.}$$

Einstellen einer vorhandenen Lauge auf die erforderliche Konzentration.

Angenommen, die Analyse hätte ergeben, daß die Lauge 14,5 Gew.vH Gesamt-Alkali enthält, das spez. Gewicht sei  $d = 1,17$ , so sind im Liter

$$14,5 \cdot 1,17 \cdot 10 = 169,65 \text{ g Alkali im Ganzen}$$

enthalten. Angenommen, wir hätten von dieser Lauge 4000 l, so enthalten diese demnach

$$169,65 \cdot 4000 = 678600 \text{ g oder } 678,6 \text{ kg Gesamt-Alkali.}$$

Eine Trommel Ätznatron enthält gewöhnlich ca. 350 kg NaOH. Da der Zusatz von Bruchteilen eines Trommelinhalts unpraktisch ist, wollen wir 2 Trommeln Ätznatron zusetzen.

$$350 \cdot 2 = 700 \text{ kg oder zusammen mit dem vorhandenen}$$

$$678,6 + 700 = 1378,6 \text{ kg.}$$

Die Einweichlauge muß 18,3 vH (Gew.vH) sein (was einem spez. Gewicht von 1,19 entspricht) oder im Liter:

$$18,3 \cdot 1,19 \cdot 10 = 217,77 \text{ g (rund } 217,8)$$

enthalten. Die 1378,6 kg festes NaOH ergeben demnach:

$$(1378,6 \cdot 1000) : 217,8 = 6284 \text{ l Lauge oder } 7478 \text{ kg Einweichlauge.}$$

Wir haben aber schon 4000 l, welche 4680 kg wiegen. Zu der vorhandenen Lauge sind ferner 700 kg Ätznatron zugesetzt worden, so daß noch ein Zusatz erforderlich ist von

$$7478 - (4680 + 700) = 2098 \text{ kg oder Liter Wasser.}$$

Nach dem Zusatz der nötigen Menge NaOH und Wasser läßt man ca. 3 Stunden mischen und überprüft nochmals den Alkaligehalt der Lauge.

b) Die Bestimmung der Hemizellulose in der Lauge geschieht mittels Kaliumbichromatlösung, wie oben beschrieben.

### C. Schwefelkohlenstoff.

Neben dem Zellstoff und der Natronlauge spielt der Schwefelkohlenstoff als Rohstoff für die Viskoseherstellung eine weitere wichtige Rolle. Roher Schwefelkohlenstoff enthält oft 6–10 vH gelösten Schwefel, meist große Mengen Schwefelwasserstoff, wechselnde Quantitäten schwefelhaltiger organischer Verbindungen und mitunter auch anorganische Salze. Infolgedessen benutzt man in der Viskosefabrikation stets mit Metallsalzen gereinigten, doppelt rektifizierten Schwefelkohlenstoff. Dieser soll möglichst frisch sein, da er beim längeren Lagern sich teilweise zersetzt. Er soll ferner wasserklar sein, keinen scharfen widerlichen Geruch aufweisen, ein spez. Gewicht von 1,2633 bei 20° C besitzen und bei 46,1° sieden. 50 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff dürfen beim Verdunsten auf einem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand, höchstens Spuren von Schwefel hinterlassen. 10 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff dürfen beim Schütteln mit Bleikarbonat letzteres nicht bräunen. Ein positiver Ausfall der Probe zeigt die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff an. Zur Prüfung auf fremde organische Schwefelverbindungen und gelösten Schwefel bringt man etwa 2 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff mit einem Tropfen Quecksilber in einem trockenen Glase zusammen. Hierbei darf sich das Quecksilber nicht mit einer dunklen pulverigen Haut überziehen. 10 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff, mit 5 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser tüchtig geschüttelt, dürfen blaues Lackmuspapier weder röten noch entfärben (Prüfung auf Schwefelsäure bzw. schweflige Säure) (vgl. E. Merk: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, 2. Aufl., 1912, S. 61). Weist der Schwefelkohlenstoff deutlich einen der oben angeführten Mängel auf, so ist er unbedingt zu verwerfen.

Im folgenden sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffes zusammengestellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $-112,8^{\circ}$  C, sein Erstarrungspunkt bei  $-116^{\circ}$  C. Seine spez. Wärme bei 30° C beträgt 0,240 Kal., bei 80° C 0,260 Kal., sein Dampfdruck bei 20° C 298 mm, bei 30° C 435 mm, bei 40° C 618 mm, bei 50° C 857 mm. Der Siedepunkt liegt bei 46,1° C. Der Brechungsexponent ist  $n_D^{15} = 1,6315$ . Die Dielektrizitätskonstante ist bei 23,5° C 2,65, bei 20° C 2,64. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei

0° C	10° C	20° C	30° C
0,258 g	0,239 g	0,101 g	0,195 g CS <sub>2</sub>



in 100 g Wasser. Bei niedriger Temperatur bildet Schwefelkohlenstoff mit Wasser ein Hydrat von der Formel  $2\text{CS}_2 \cdot \text{HOH}$ , welches indessen bereits bei  $-3^\circ\text{C}$  zerfällt. Das direkte Sonnenlicht zersetzt den Schwefelkohlenstoff laut Berthelots Beobachtung besonders in Gegenwart von Luftsauerstoff zu Kohlenoxyd, freien Schwefel und ein polymeres, festes Kohlenoxysulfid. Nach Dixon und Russel verbrennt Schwefelkohlenstoff wie Phosphor unter Phosphoreszenz. Diese tritt schon bei  $230^\circ$  auf, während die eigentliche Entflammung bei  $232^\circ$  erfolgt (vgl. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, S. 182—183). Infolge dieser außerordentlich niedrigen Entzündungstemperatur ist in der Technik Selbstentzündung von Schwefelkohlenstoffdämpfen durch heiße Metallflächen, z. B. Dampfheizungsrohre, oft beobachtet worden. Daher sollen Maschinen, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, tunlichst isoliert stehen.

Da Schwefelkohlenstoff eine endotherme Verbindung ist, explodiert er auch in Abwesenheit von Sauerstoff, z. B. durch Detonation oder heiß gelaufene Maschinenteile, heftige Stöße und Erschütterungen. Doch pflanzt sich die Explosion nur kurze Strecken fort. Luft, die weniger als 0,063 g Schwefelkohlenstoff im Liter enthält, ist nicht mehr entflammbar. Mit Schwefelkohlenstoffdämpfen gesättigte Luft ist nicht explosiv, sie brennt nur ruhig ab. Im allgemeinen wird Eisen, Kupfer und Zink von Schwefelkohlenstoff wenig angegriffen, obwohl beobachtet wurde, daß das Eisen manchmal pyrophores Eisensulfid bildet, welches die Explosionsgefahr begünstigt; deshalb empfiehlt es sich, nur verzinkte Eisengefäße zu gebrauchen. Schwefelkohlenstoff nimmt äußerst leicht elektrische Ladung an, daher müssen die Maschinen, in welchen die Sulfidierung vorgenommen wird, wie überhaupt alle Metallgeräte, die mit Schwefelkohlenstoff in Berührung kommen, gut geerdet sein. Schwefelkohlenstoff ist ein starkes Blut- und Nervengift. Das Einatmen der Dämpfe bewirkt Benommenheit, Blässe, Schläffheit, örtliche Lähmungen, Herabsetzung der Reflexe, Bewußtlosigkeit, Unempfindlichkeit, Gliederschmerzen, Blindheit, Kopfschmerzen, Abmagerung, Schwindel, Neuritis, Gedächtnisschwäche, Stumpfsinn, Geisteskrankheiten usw. Besonders giftig wirkt Schwefelkohlenstoff auf Frauen. Diese sind daher Räumen, in welchen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, fernzuhalten. Überall, wo Schwefelkohlenstoffdämpfe unvermeidlich sind, ist gewissenhaft dauernd zu ventilieren.

In Werken, wo mit größerem Verbrauch an Schwefelkohlenstoff zu rechnen ist, muß dieser in geschlossenen, stark verzinkten eisernen Rohrleitungen vom Vorratsbehälter in die Arbeitsräume befördert werden. Das Lagern von Schwefelkohlenstoff geschieht in großen Werken in eisernen, innen verbleiten bzw. stark verzinkten Kesseln,

die außerhalb des Fabrikgebäudes (mindestens 15—25 m entfernt) Aufstellung finden. Durch stark verzinkte Tauchrohre und geschlossene Rohrleitungen wird der Schwefelkohlenstoff bei Bedarf aus den Kesseln in der erforderlichen Menge in die Meßgefäße und von dort in die Sulfidiermaschinen geleitet. Es hat, besonders in der letzten Zeit, nicht an Vorschlägen und Patenten gefehlt, um die stark explosive und feuergefährliche Flüssigkeit aufzubewahren, aus den Transportfässern abzufüllen und in die Arbeitsräume zu befördern.

Ein einfaches und sicheres, vom Verfasser oft angewandtes Verfahren besteht darin, die Transportfässer mittels Gummischlauchheber in einen stehenden, etwa 3500 kg fassenden, vollkommen geschlossenen, verbleiten oder stark verzinkten Kessel abzufüllen, welcher zum Schutz gegen Sonnenstrahlen usw. in einer ausbetonierten, mit Wasser gefüllten Grube Aufstellung findet. Sind größere Mengen aufzubewahren, so können die Kessel und Gruben in Batterieform angeordnet werden. Die Gruben müssen noch mit einer leichten Ummauerung und Bedachung umgeben werden, damit sie von der Außenwelt abgeschlossen sind. Selbstverständlich ist für natürliche Ventilation, Blitzschutzvorrichtung und Erdung der Kessel zu sorgen. Jeder Kessel muß neben der Abfüllöffnung, dem Tauchrohrstutzen zum Anschließen der Abzapfleitung, einem weiteren Stutzen zum Anschluß der Luftdruckleitung noch ein kleines Ventil zum Abblasen der komprimierten Luft und ein Mannloch besitzen. Der Kessel darf höchstens zu zwei Drittel mit Schwefelkohlenstoff gefüllt werden. Zum Schutze gegen die Einwirkung der Druckluft wird der Schwefelkohlenstoff mit einer ca. 250—300 mm hohen Wasserschicht überdeckt, die auf dem Schwefelkohlenstoff schwimmt. Mit einer solchen einfachen und billigen Vorrichtung läßt sich Schwefelkohlenstoff ohne Gefahr lagern und mit Hilfe komprimierter Luft bequem in die Arbeitsräume transportieren.

## D. Wasser.

Als weiterer wichtiger Rohstoff bei der Viskoseherstellung ist das Wasser zu nennen. Es gibt Viskosefachleute, die von der Qualität des Wassers die gesamte Fabrikation beim Viskoseverfahren abhängig machen. In der Tat spielt die Beschaffenheit des Wassers eine hervorragende Rolle; indessen ist in der letzten Zeit die Wasserreinigung so vervollkommenet und verbilligt worden, daß man diesem Grundsatz nicht mehr beipflichten kann. Das Wasser muß selbstverständlich klar sein, d. h. es darf keine Schwebestoffe, wie z. B. fein suspendierten Ton, auch keine stark färbenden Humusverbindungen und keinen durch Fäulnis verursachten Geruch aufweisen. Die fast in jedem Brunnen und auch Quellwasser vorhandenen Kalzium-, Magnesium-, Aluminium- und

Eisensalze sind für die Viskosefabrikation heute von geringerer Bedeutung, da sie leicht zu entfernen sind.

Bei der Herstellung von Gebilden aus Viskose braucht man zweierlei Wasser, nämlich

1. solches zur Viskosefabrikation selbst und
2. Wasser, das zum Waschen der fertiggestellten Zellulosegebilde gebraucht wird.

Das unter 1 genannte Wasser soll nach Möglichkeit chemisch rein sein, da die Zelluloseexanthogenatnatriumverbindung leicht mit etwa im Wasser gelösten Salzen reagiert. Wo reines Wasser nicht vorhanden ist, muß der zum Lösen der Viskose bestimmte Teil einer gründlichen Reinigung unterworfen werden. Sind nur Kalzium- und Magnesiumsalze, die sog. Härtebildner, in nicht zu großer Menge vorhanden, so lassen sie sich manches Mal schon durch geringen Zusatz verdünnter Ätznatronlösung in der Wärme ausfällen und durch Filtration ausscheiden. Besser ist es, zur Herstellung der Viskose destilliertes Wasser zu verwenden. Die Befürchtung, daß diese Arbeitsweise die Fabrikation erheblich verteuern würde, ist unberechtigt, da nur geringe Wassermengen erforderlich sind. Die zum Auflösen der Viskose notwendige Wassermenge beträgt z. B. für eine größere Fabrik von 3000 kg Tagesproduktion etwa 21 m<sup>3</sup>, die in 24 Stunden heute leicht und verhältnismäßig billig gewonnen werden können. Das Destillieren des für die Viskoseherstellung notwendigen Wassers ist sogar unbedingt zu empfehlen, da es dem Betriebschemiker manchen Ärger und Verdruß erspart.

Das für Waschzwecke und zum Auflösen des Ätznatrons nötige Wasser kann, wenn es nicht durch Humusverbindungen oder Fäulnisprodukte verunreinigt ist, mit Hilfe von Filtrier- und Enthärtungsanlagen so weit gereinigt werden, daß es ohne Nachteil verwendet werden kann.

Aus den genannten Gründen muß also auch das Wasser einer genauen Prüfung unterworfen werden. Empfehlenswert ist es, zweimal im Jahr eine vollständige Analyse des Wassers auszuführen, da auch bei Brunnenwasser die Jahreszeit die Wasserbeschaffenheit beeinflußt. Die Härteuntersuchung muß mindestens einmal wöchentlich vorgenommen werden. Im folgenden sollen einige allgemeine analytische Methoden gegeben werden.

### 1. Bestimmung der Härte nach Clark.

Nach deutscher Bezeichnung besitzt Wasser 1° Härte, wenn in 100000 Teilen Wasser 1 Teil Kalziumoxyd (CaO) vorhanden ist, d. h. 10 mg in 1 l, während man in Frankreich bei gleichbleibendem Verhältnis das Kalziumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>) als Maß annimmt. Ein englischer

Härtegrad bedeutet dagegen 1 Teil Kalziumkarbonat in 70000 Teilen Wasser (oder 1 grain = 0,0648 g in 1 gallon = 4,543 l). Danach ist:

1 deutscher Härtegrad = 1,25	englischen = 1,79	französ. Härtegraden
1 französ. „	= 0,56	deutschen = 0,7
1 englischer „	= 1,43	französ. = 0,8
		deutschen „

Die gesamte Härte des Wassers wird bestimmt durch die Menge der darin enthaltenen Erdalkalien. Hierbei sind die gefundenen Gewichtsteile Magnesiaoxyd (MgO) in die äquivalente Menge Kalziumoxyd (CaO) umzurechnen und zur Menge des gefundenen Kalziumoxyds zu addieren. 40 Teile MgO entsprechen 56 Teilen Ca, demnach verhalten sich CaO : MgO wie 56 : 40 = 1,4. Das Gewicht des Magnesiumoxyds ist also mit 1,4 zu multiplizieren.

Durch etwa einstündiges Kochen des Wassers entweicht die lose gebundene Kohlensäure. Hierbei werden die Bikarbonate in Monokarbonate übergeführt, welche zum größten Teil ausfallen. Eine gewisse Menge des Kalziumkarbonats und des Magnesiumkarbonats scheidet sich auch im kohlensäurefreien Wasser nicht aus. Die hierdurch und durch die ebenfalls in Lösung gebliebenen Nitrate, Sulfate und Chloride der Erdalkalien bedingte Härte wird als bleibende Härte bezeichnet. Die Differenz zwischen der gesamten und der bleibenden Härte stellt also die vorübergehende Härte dar, auch (nicht ganz zutreffend) Karbonathärte genannt.

Die tägliche analytische Bestimmung von Kalk und Magnesia im Wasser ist zeitraubend und im Großbetriebe kaum ausführbar. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß man die neutralen Erdalkalien mit einer Lösung von fettsaurem Kalium oder Natrium (Seife) titriert. Die Erdalkalien bilden hierbei mit den Fettsäuren unlösliche Verbindungen, während die anorganischen Säuren mit dem Kalium oder Natrium sich zu löslichen Salzen vereinigen. Die Seifenlösung ist so eingestellt, daß 45 cm<sup>3</sup> in 100 cm<sup>3</sup> Wasser 12 mg Kalk (CaO) oder die äquivalente Menge von neutralen Barium- oder Magnesiumsalzen zu binden vermögen; diese 45 ccm zeigen somit 12 deutsche Härtegrade an.

a) Herstellung der Seifenlösung zur Härtebestimmung. Die nötige Seife stellt man her, indem man 150 Teile Bleipflaster auf dem Wasserbade zerfließen läßt und die Masse mit 40 Teilen Kaliumkarbonat zu einem gleichmäßigen Brei verreibt. Dieser wird mit absolutem Alkohol verrührt und das Ganze filtriert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols trocknet man die zurückbleibende Seife auf dem Wasserbade. Zur Herstellung der Seifenlösung löst man 20 Teile der frisch hergestellten Seife in 1000 Teilen verdünnten Alkohols von 56 Vol.vH auf. Will man die geschilderte umständliche Herstellung der Seife umgehen, so löst man 30 g reine Ölsäure in 300 g Normal-

natronlauge auf dem Wasserbade und setzt 400 g Wasser und 800 bis 900 g Alkohol (90,5 vH) zu.

Um die Seifenlösung einzustellen, löst man 0,559 g bei 100° C getrocknetes Bariumnitrat oder 0,523 g reines lufttrockenes Bariumchlorid ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) in 1 l destilliertem Wasser. Diese Lösung besitzt 12° Härte. Bariumsalze sind aus dem Grunde an Stelle von Kalzium- bzw. Magnesiumsalzen gewählt, weil sie schneller und leichter mit Fettsäuren in Verbindung treten als letztere.

b) Einstellung des Titers der Seifenlösung. In ein Stöpselglas von 200 cm<sup>3</sup> Inhalt füllt man 100 cm<sup>3</sup> der Bariumsalzlösung und läßt aus einer Bürette zunächst eine größere Menge, später nur immer 0,5 cm<sup>3</sup> und schließlich nur Tropfen der Seifenlösung zufließen. Die Titration gilt als beendet, wenn sich beim Schütteln ein feinblasiger Schaum bildet, der 5 Minuten lang bestehen bleibt. Hätte man z. B. 18 cm<sup>3</sup> Seifenlösung verbraucht, um eine solche Schaumbildung zu erzielen, so ist die Lösung zu konzentriert. 18 Teile Lösung müssen in diesem Fall mit 27 Teilen 56 vH Alkohol verdünnt werden, um die richtige Seifenlösung zu erhalten. Selbstverständlich ist die fertige Lösung nochmals auf ihre Zuverlässigkeit in gleicher Weise zu prüfen, wobei 100 cm<sup>3</sup> Bariumsalzlösung genau 45 cm<sup>3</sup> Seifenlösung verbrauchen müssen.

Tabelle der Härtegrade und der verbrauchten cm<sup>3</sup> der Seifenlösung.

cm <sup>3</sup> verbrauchte Seifenlösung	Härtegrade	Differenz	cm <sup>3</sup> verbrauchte Seifenlösung	Härtegrade	Differenz
1,4	0,00	0,00	24,0	5,87	0,27
2,0	0,15	0,15	25,0	6,15	0,28
3,0	0,40	0,25	26,0	6,43	0,28
4,0	0,65	0,25	27,0	6,71	0,28
5,0	0,90	0,25	28,0	6,99	0,28
6,0	1,15	0,25	29,0	7,27	0,28
7,0	1,40	0,25	30,0	7,55	0,28
8,0	1,65	0,25	31,0	7,83	0,28
9,0	1,90	0,26	32,0	8,12	0,29
10,0	2,16	0,26	33,0	8,41	0,29
11,0	2,42	0,26	34,0	8,70	0,29
12,0	2,63	0,26	35,0	8,99	0,29
13,0	2,94	0,26	36,0	9,28	0,29
14,0	3,20	0,26	37,0	9,57	0,29
15,0	3,46	0,26	38,0	9,87	0,30
16,0	3,72	0,26	39,0	10,17	0,30
17,0	3,98	0,27	40,0	10,47	0,30
18,0	4,25	0,27	41,0	10,77	0,30
19,0	4,52	0,27	42,0	11,07	0,30
20,0	4,79	0,27	43,0	11,38	0,31
21,0	5,06	0,27	44,0	11,69	0,31
22,0	5,33	0,27	45,0	12,00	0,31
23,0	5,60	0,27			

c) **Ausführung der Wasseruntersuchung.** In ein gut gereinigtes Stöpselglas werden  $100\text{ cm}^3$  des zu prüfenden Wassers hineinpipettiert. Den Stand des Wasserspiegels bezeichnet man sich mit einer Marke. Die Titration wird wie bei der Titerstellung der Seifenlösung ausgeführt. Wasser, das mehr als 12 (deutsche) Härtegrade aufweist, ist entsprechend zu verdünnen; doch ist stets das gleiche Volumen von  $100\text{ cm}^3$  anzuwenden. Man pipettiert also in diesem Fall 10, 20 oder  $30\text{ cm}^3$  Wasser und füllt zunächst bis zur oben erwähnten Marke mit destilliertem Wasser auf, ehe man mit dem Zusatz der Seifenlösung beginnt.

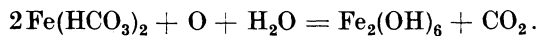
Beispiel:  $100\text{ cm}^3$  Wasser verbrauchen bei der Titration  $14,5\text{ cm}^3$  Seifenlösung. Ein Verbrauch von  $14\text{ cm}^3$  bedeutet laut Tabelle  $3,2^\circ$  Härte; die Differenz von  $1\text{ cm}^3$  entspricht in dieser Gegend  $0,26$  Härtegraden; folglich hatte das Wasser  $3,2 + 0,13 = 3,33^\circ$  Härte. Bei einiger Übung läßt sich der Endpunkt der Reaktion oft besser durch ein beim Schütteln auftretendes typisches dumpfes Geräusch als durch die bleibende Schaumbildung feststellen.

## 2. Bestimmung der Tonerde.

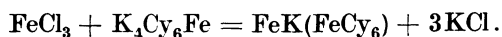
Der qualitative Nachweis von Aluminiumverbindungen geschieht am einfachsten durch Zusatz von Ammoniak, welches einen weißen (aus eisenhaltigen Lösungen gelbbraunen), sehr voluminösen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxyd erzeugt. Dieser ist im Überschuß des Fällungsmittels nur sehr wenig, dagegen in Mineral- und Essigsäure leicht löslich.

## 3. Bestimmung des Eisens.

Eisen ist in frischem Wasser gewöhnlich als Oxydulsalz, und zwar vorwiegend als Bikarbonat vorhanden. Schon beim längeren Stehen an der Luft geht es in Eisenoxydhydrat über, das als brauner flockiger Niederschlag ausfällt:



Um Wasser auf seinen Eisengehalt hin zu prüfen, versetzt man es mit ein paar Tropfen Salpetersäure oder ein paar Körnchen Kaliumchlorat und ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure oder ein paar Tropfen Brom und erhitzt kurze Zeit bis zum Kochen (hat man Brom zugesetzt, so muß dies vollständig vertrieben werden); dabei gehen die vorhandenen Eisenoxydulsalze in Ferriverbindungen über, die sich mit Ferrozyankalium unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure als Berlinerblau bestimmen lassen:



Ein äußerst empfindliches Reagens auf Ferrisalze ist Rhodankalium (Sulfozyankalium). Ein Tropfen Rhodankaliumlösung färbt das zu untersuchende Wasser bei Gegenwart von Ferriverbindungen blutrot.

Als Hilfsbuch für die zweimal im Jahr auszuführende vollständige qualitative und quantitative Wasseranalyse kann unter anderen empfohlen werden: Ohlmüller-Spitta, Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers.

## E. Natriumsulfit.

Manche Viskosefabriken setzen der fertigen Viskose noch 4,5–6 vH (auf das Gewicht des trockenen Zellstoffes bezogen) wasserfreies Natriumsulfit oder eine entsprechend größere Menge des kristallisierten Salzes zu. Dieser Zusatz ist empfehlenswert, weil Natriumsulfit das schnelle Reifen der Viskose verhindert und ihre Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen vermindert; auch verringert das Salz die starke Schwefelwasserstoffentwicklung beim Fällen der Viskose mittels Säuren oder sauren Salzen. Das Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) darf selbstverständlich nicht durch Eisensalze, Natriumsulfat oder andere Beimengungen verunreinigt sein; es muß daher, wie die vorgenannten Rohstoffe, einer genauen Analyse unterworfen werden.

## II. Herstellung der Viskose.

Die Viskoseherstellung besteht aus einer Anzahl von Arbeitsgängen:

1. Der Zellstoff wird in Alkalizellulose übergeführt, die man einer „Vorreife“ unterwirft.
2. die Alkalizellulose wird „sulfidiert“, d. h. in die Zellulosexanthogenatnatriumverbindung übergeführt,
3. das Xanthogenat wird zu Viskose gelöst,
4. die Viskose wird filtriert,
5. entlüftet und schließlich
6. reifen gelassen.

An die genannten Hauptoperationen können sich noch Nebenarbeiten, wie z. B. die Reinigung der Viskose u. a., anschließen. Die Durchführung jeder Phase richtet sich selbstverständlich ganz nach dem Verwendungszweck der Viskose. Im folgenden soll die Herstellung von Viskose unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseidenfabrikation besprochen werden.

## A. Herstellung der Alkalizellulose(-Merzerisation).

### 1. Theoretisches.

Die Herstellung der Alkalizellulose kann für die Qualität der fertigen Viskose von ausschlaggebender Bedeutung sein. Die sorgfältige und richtige Durchführung dieses Prozesses ist daher für die ganze Fabrikation von größter Wichtigkeit.

Die Theorie der Merzerisation ist trotz umfangreicher Erörterungen in der neuen Literatur noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Unter der Einwirkung des Alkalis, das teilweise von den Fasern absorbiert wird, quellen diese auf und schrumpfen zugleich um etwa 25 vH in der Längsrichtung. Hierbei ist eine geringe Wärmeabsorption wahrnehmbar, eine Änderung des Reduktionsvermögens der Zellulose tritt nur in untergeordnetem Maße auf. Die folgende Tabelle zeigt die Veränderung der Konzentration und der Temperatur der Lauge beim Merzerisieren von Sulfitzellstoff:

Dauer der Behandlung	Konzentration	Temperatur
1 Min.	18,11 Gew.vH	20,3° C
15 „	18,01 „	19,6° C
30 „	17,92 „	19,5° C
45 „	17,72 „	19,4° C
60 „	17,70 „	19,3° C
75 „	17,61 „	19,2° C
90 „	17,44 „	19,0° C
105 „	17,43 „	18,9° C
120 „	17,31 „	18,8° C
135 „	17,27 „	18,7° C

Während der Dauer des Prozesses nimmt die Konzentration der Lauge also um 0,84 Gew.vH, die Temperatur um 1,6° C ab.

Bei der Merzerisation der Zellulose greifen physikalische und chemische Vorgänge ineinander. Anfänglich ist Quellung und Schrumpfung der Zellen zu konstatieren. Nach kurzer Zeit erfolgt eine Auflösung der im Zellstoff stets vorhandenen Hemizellulosen; ferner wird die Zellulose in geringem Maße hydratisiert. Läßt man die Alkalizellulose längere Zeit lagern, ohne das absorbierte Ätznatron aus dem Zellstoff zu entfernen, so vollzieht sich ein chemischer Prozeß, der als Depolymerisation bezeichnet wird. Dieser Vorgang ist von der Temperatur und Lagerdauer abhängig. Hierbei spielt die Temperatur die wichtigere Rolle. Je höher diese ist, um so tiefgreifendere Veränderungen treten am Zellstoff auf. Eine Verlängerung der Lagerdauer wirkt im gleichen Sinn.

Das Wesen der Depolymerisation besteht im Abbau des Zellulosemoleküls bis hinunter zu Kohlensäure und Wasser. Beim Lagern nimmt der Gehalt der Alkalizellulose an Natriumkarbonat zu und der Gehalt an resistenter Zellulose ab. Alkalizellulose, die bei 23° C 72 Stunden



aufbewahrt worden war, zeigte bei mikroskopischer Untersuchung noch die Struktur der mitunter schwach gedrehten Fasern des Sulfitzellstoffes; die meisten Fasern waren indessen rund und an der Oberfläche angeätzt. Die Analyse dieser Alkalizellulose ergab:

$\alpha$ -Zellulose . . . .	24,50 vH	} total Alkali 15,36 vH.
NaOH . . . . .	13,64 vH	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	1,72 vH	

Nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Jahre langer Aufbewahrung im hermetisch verschlossenen Glase zeigte die Alkalizellulose eine pastenartige Struktur; die Zellulosefasern waren bei mikroskopischer Untersuchung fast nicht mehr zu sehen. Einzelne noch sichtbare Faserbruchstücke erwiesen sich als leicht zerreiblich. In Wasser und Alkohol war die Masse unlöslich, mit Schwefelkohlenstoff bildete sie schnell ein dunkelbraunes, wässriges Xanthogenat. Bei der Fällung mit Säuren lieferte die aus dem Xanthogenat hergestellte Viskose keine zusammenhängenden Gebilde, sondern lose Flocken. Die chemische Zusammensetzung dieser Alkalizellulose war

Zellulose . . . . .	19,0 vH	} total Alkali 18,0 vH.
NaOH . . . . .	6,6 vH	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	11,4 vH	

Diese Beispiele mögen zur Bestätigung des oben Gesagten dienen. Beim Abbau des Zellstoffes entsteht also Kohlensäure bzw. Karbonate und Wasser.

Die Depolymerisation der Zellulose hängt nicht nur von der Einwirkungsdauer des Alkalis und der Lagertemperatur ab, sondern, wie kürzlich entdeckt, auch von der Gegenwart von Sauerstoff, und zwar besitzen sowohl Luftsauerstoff wie auch leicht Sauerstoff abspaltende Verbindungen die Eigenschaft, das Zellulosemolekül bei Gegenwart von Alkali weitgehend abzubauen. Auf Grund dieser Erkenntnis, die allerdings wohl noch genauerer Nachprüfung bedarf, ist am 20. Januar 1915 in Österreich unter Nr. 82086 der Firma Courtauld Ltd., London, ein Patent erteilt worden, welches die Lagerung der zur Viskoseherstellung bestimmten Alkalizellulose, die sog. „Vorreife“, überflüssig machen soll.

Zur Herstellung einer in der Viskosebereitung brauchbaren Alkalizellulose genügt bereits eine 17,5 vH (Gew.vH) Ätznatronlösung. Da indessen der Zellstoff stets Feuchtigkeit enthält und der Karbonatgehalt der Natronlauge schwankt, so wird in der Praxis gewöhnlich mit einer Ätznatronlösung von 18,3—18,5 Gew.vH Gesamtalkali merzerisiert.

## 2. Praxis der Alkalizellulosefabrikation.

Die Bereitung der Lauge ist bereits bei Besprechung der Rohstoffe abgehandelt worden. Zu erwähnen ist noch, daß tunlichst auf einen hohen Reinheitsgrad des zur Verwendung kommenden festen

Ätznatrons zu achten ist. Ein hoher Natriumhydroxydgehalt verbürgt ein sicheres und angenehmes Arbeiten. Auch das Lösungswasser soll nach Möglichkeit vorgereinigt werden. In den meisten Fällen genügt der Zusatz einer geringen Menge Abfallnatronlauge zum Wasser. Hierdurch werden die im Wasser gelösten Eisen-, Kalzium- und Magnesiumsalze ausgefällt. Sind im Wasser größere Mengen von Aluminiumsalzen vorhanden, so genügt diese Reinigung nicht, da das Aluminium als Natriumaluminat in Lösung bleibt. In diesem Fall ist ein Zusatz einer geringen Menge von Natrium- oder Kaliumseife oder löslichen Phosphaten und Erwärmen des Wassers zu empfehlen. Derart behandeltes Wasser eignet sich nach Passieren einer hölzernen Filterpresse vorzüglich zur Auflösung des Ätznatrons. Oft genügt auch eine Reinigung des Wassers mit Natriumkarbonat und Kalkmilch in den bekannten Enthärtungsapparaten.

a) **Vortrocknung des Zellstoffes.** Der Sulfitzellstoff wird, wie bereits erwähnt, von den Fabriken gewöhnlich in lufttrockenem Zustande geliefert. Beim Transport, insbesondere beim überseeischen, zieht der Zellstoff indessen noch beträchtliche Mengen Wasser an, und oft steht dem Viskosechemiker ein Zellstoff mit 20 und mehr vH Feuchtigkeit zur Verfügung. Der Wassergehalt der Zellulose schwankt selbst bei Probeentnahme aus dem gleichen Ballen oft erheblich. Um gleichmäßige und leicht verarbeitbare Viskosen zu erhalten, ist man infolgedessen gezwungen, den Zellstoff vorzutrocknen. Zu diesem Zweck werden die Zellstoffblätter zunächst, wenn sie größer als 50 cm lang und breit sind, auf einer Teilmaschine zerschnitten (eine derartige Schneidemaschine zeigt Abb. 2). Die passend geschnittenen Zellstoffblätter werden in einem gut ventilierbaren Raum auf gitterartigen Lattenholzgestellen lose mit Zwischenräumen aufgestellt und etwa 24 Stunden bei 50° getrocknet. Es ist ratsam, mit Hilfe eines Ventilators vorgewärmte Luft am Boden des Trockenraumes einzublasen; die feuchte Luft entweicht durch geeignete Klappen an der Decke des Raumes. Nach 24stündiger Trocknung wird der Zellstoff, der noch 6–8 vH Wasser enthält, der Trockenkammer zur Weiterverarbeitung entnommen. In der letzten Zeit haben verschiedene Maschinenfabriken zur Trocknung der Zellstoffblätter sinnreiche Maschinen, zum Teil mit automatischer Beschickung und Entleerung konstruiert. Diese können, falls für Zirkulation einer genügenden Menge vorgewärmter Luft gesorgt ist, ebenfalls mit Erfolg verwendet werden. Das Trocknen der Zellstoffblätter bei höherer Temperatur als 50° C ist zu vermeiden, da zu stark getrocknete Blätter die Ätznatronlauge schlecht und ungleichmäßig aufnehmen. Ebenso ergibt jedoch auch Zellstoff, der mehr als 8 vH Wasser enthält oder mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt merzerisiert wird, stets ungleichmäßige Alkalizellulose.

b) Die eigentliche Merzerisation. Die Merzerisation des Zellstoffes kann auf zwei verschiedene Arten ausgeführt werden. In Großbetrieben geht man für gewöhnlich folgendermaßen vor, wobei meist Chargen von 100 kg trockenem Zellstoff auf einmal in Arbeit genommen werden: Der Zellstoff wird in Portionen von je 8 kg zwischen gelochte Stahlblechplatten gelegt, die die gleiche Größe wie die Zellstoffblätter besitzen. Je 4–5 solcher Lagen dienen zur Füllung eines perforierten Kastens (Abb. 3). Diese sog. Tauchkästen werden nach beendiger

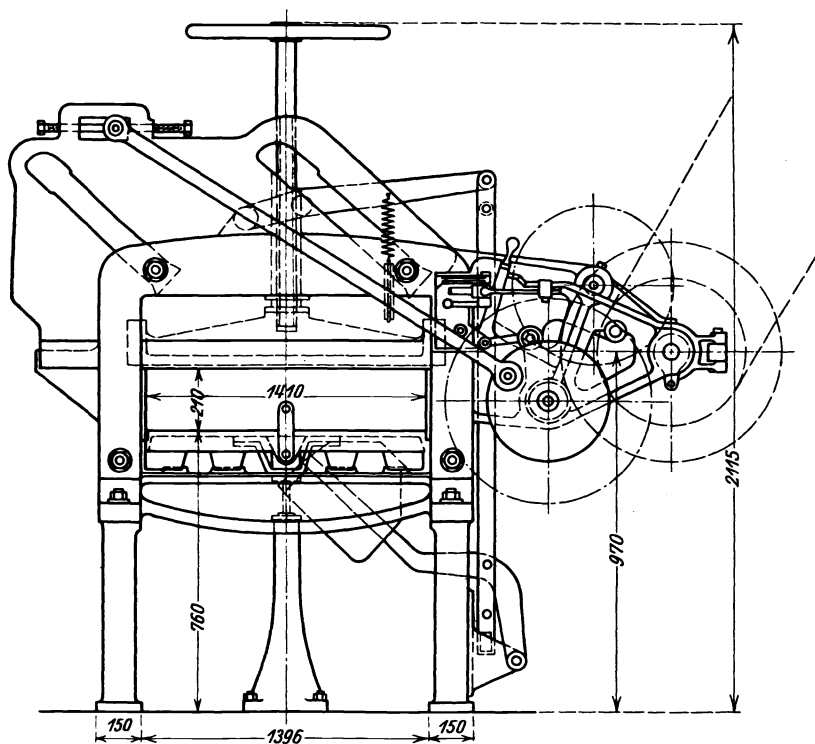


Abb. 2. Schneidemaschine für Zellulose.

Füllung ihrerseits in flache Eisenbehälter (Abb. 4) eingesetzt, die mit einer 18,3 vH Ätznatronlauge beschickt werden. Die Zellstoffblätter überläßt man  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden der Einwirkung der Lauge zur vollständigen Durchtränkung. Nach dem Ablassen der Lauge werden die einzelnen perforierten Kästen aus dem Tauchbehälter auf einen eisernen oder mit Eisenblech beschlagenen Holztisch herausgehoben, die getränkten Zellstoffblätter samt den perforierten Stahlblechplatten mit Hilfe von Eisenspaten auf dem Tisch einer hydraulischen Presse (Abb. 5) aufgestapelt und die überschüssige Lauge abgepreßt. Man kann den

gequollenen Zellstoff nach Entfernung der Stahlplatten auch in einer Zentrifuge abschleudern.

e) **Pressen oder Schleudern des Alkalizellstoffes.** Die praktische Erfahrung hat gelehrt, daß die Alkalizellulose auf das 3–3,2fache ihres ursprünglichen Trockengewichtes abgepreßt werden muß, um sich gleichmäßig und bequem sulfidieren zu lassen. Diese Forderung ist am leichtesten mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu erfüllen, wobei nur ein verhältnis-

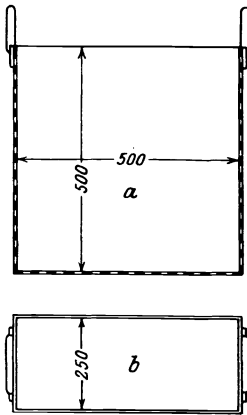


Abb. 3. Tauchkasten.

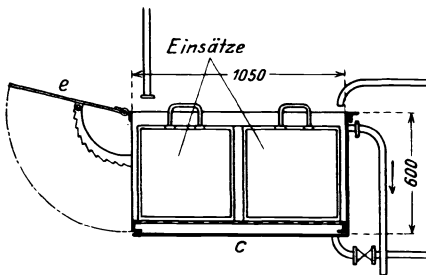


Abb. 4. Tauchwanne.

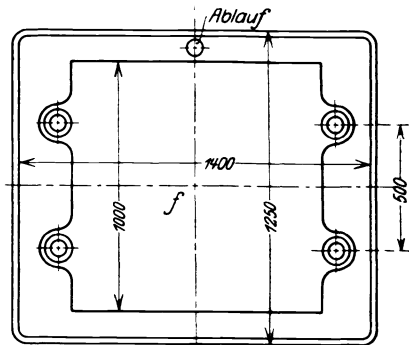
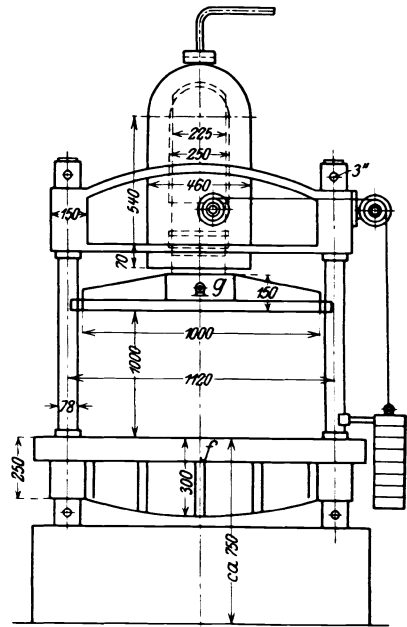


Abb. 5. Hydraulische Presse.

mäßig niedriger Druck, etwa 10 kg pro Quadratcentimeter erforderlich ist. Die für diesen Zweck besonders gebauten Pressen sind mit vorzüglichen Steuerventilen und Manometern ausgerüstet, so daß es dem die Presse bedienenden Arbeiter gelingt, mit größter Genauigkeit eine Partie wie die andere abzapressen. Von der Verwendung einer

Zentrifuge für diesen Zweck ist abzuraten. Der Betrieb einer derartigen Schleuder für eine Belastung von mindestens 700–800 kg und hoher Tourenzahl ist nicht ungefährlich und verlangt aufmerksame Wartung. Auch gelingt es selten, die aufeinanderfolgenden Chargen gleichmäßig zu entwässern. Endlich wirkt beim Zentrifugieren das dauernde Durchstreichen von Luft durch das Schleudergut nachteilig. Der Karbonatgehalt der Alkalizellulose wird hierdurch stark erhöht; die Einwirkung des Luftsauerstoffes beeinträchtigt die Durchführung der Vorreife und die Gleichmäßigkeit in der Viskosität der fertigen Lösungen. Die Verwendung einer Zentrifuge kommt demnach nur für Versuchsanlagen oder ganz kleine Betriebe in Frage.

d) **Zerkleinern der Alkalizellulose.** Die abgepreßte Alkalizellulose muß zerkleinert werden, um beim Sulfidieren den flüssigen Schwefelkohlenstoff mit dem festen Alkalizellstoff möglichst schnell und gleichmäßig in Reaktion treten zu lassen. Der hierzu dienende Zerfaserer (Abb. 6) muß unbedingt sorgfältig gebaut sein. Durchaus unangebracht ist es, bei der Anschaffung dieser Maschine sparen zu wollen; die ganze Viskoseerzeugung kann hierdurch in Frage gestellt werden. Da der Zerfaserer beim Zerreißen des Alkaligutes zwischen scharfgezähnten Schaufeln und ebensolchem Grundwerk eine ganz beträchtliche Menge Reibungswärme erzeugt, muß die Möglichkeit vorhanden sein, die Maschine mit Leitungswasser oder Salzsole von der Kältemaschine kühlen zu können.

Das Preßgut wird zweckmäßig auf einer automatisch registrierenden Wage gewogen und im Zerfaserer unter beständiger Kühlung 3–5 Stunden lang gemahlen. Der Endpunkt des Prozesses kann durch zwei Proben ermittelt werden:

1. Man schüttet den gemahlten Stoff lose in einen tarierten Meßzylinder und stellt sein Gewicht fest. Ist genügend zerfasert, so dürfen 1000 cm<sup>3</sup> des lose eingeschütteten Mahlgutes nicht mehr als 230 g wiegen. Andernfalls ist entweder die Mahlzeit zu kurz oder die Maschine arbeitet nicht intensiv genug.

Das genaue Abmessen eines Liters vom Mahlgut ist nicht erforderlich. Wiegen z. B. 270 cm<sup>3</sup> des zerkleinerten Alkalizellstoffes 62 g, so wiegt 1 l:

$$270 : 62 = 1000 : X; \quad X = 230 \text{ g.}$$

2. Etwa 10–20 g des zerfaserten Alkalizellstoffes werden in einen etwa 300 cm<sup>3</sup> fassenden Erlenmeyerkolben gebracht und schnell mit etwa 150 cm<sup>3</sup> kaltem destillierten Wasser übergossen. Nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein wird unter dauerndem Schütteln schnell mit Normalschwefelsäure titriert. Ist die Alkalizellulose gut zerfasert, so entfärbt sie sich gleichmäßig und fast gleichzeitig mit der sie umgebenden Flüssigkeit. Wenn indessen die Alkalizellulose eine mehr oder weniger große Anzahl nicht zermahlener Alkalizellstoffklümpchen

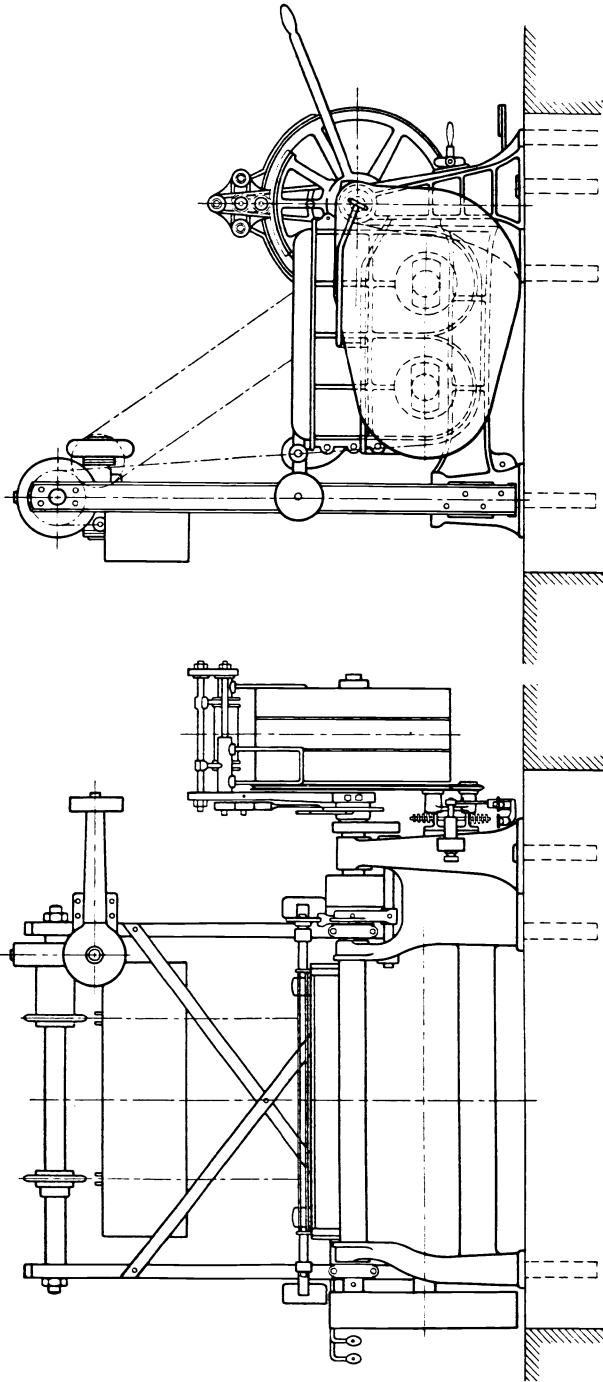


Abb. 6. Zellulosefaserer.

enthält, so bleiben diese auch nach Zugabe überschüssiger Säure noch kurze Zeit rot gefärbt.

Statt in der geschilderten Weise zu merzerisieren, arbeitet man in kleinen Betrieben häufig in der Art, daß man einen in den Stopfbüchsen dicht schließenden Zerfaserer mit Merzerisierlauge füllt, die Maschine in Gang setzt und nach und nach den vorgetrockneten Zellstoff hineingibt. Für 100 kg Zellstoff verwendet man 600 l Lauge. Die Masse wird nach beendetem Zellstoffzusatz unter häufiger Benutzung des Wendegetriebes noch 2 Stunden gemahlen. Der so zerfaserte Zellstoff wird durch Kippen der Maschine mit Hilfe krückenartiger Schaufeln in einen fahrbaren Korb geschüttet und mit einer dazu geeigneten hydraulischen Presse zuerst, solange die Lauge noch reichlich fließt, ganz langsam — stoßweise, dann schneller abgepreßt. Das abgepreßte Gut kommt in den Zerfaserer zurück und wird dort noch etwa 1 Stunde lang oder länger aufgelockert. Diese Arbeitsweise hat trotz ihrer scheinbaren Umständlichkeit eine Anzahl Vorzüge: Beim kräftigen Durcharbeiten im Zerfaserer ist die Einwirkung der Lauge auf den Zellstoff vollkommener und gleichmäßiger als beim Tauchen der Zellstoffblätter in die unbewegte Flüssigkeit. Die gesamte Tauchapparatur kommt in Wegfall, und die Maschinenanlage wird hierdurch erheblich vereinfacht. Auch kommen die Arbeiter mit der scharf ätzenden Flüssigkeit weniger in Berührung. Endlich ist die Möglichkeit gegeben, die Temperatur während der Merzerisation nach Belieben zu verändern.

e) Die Vorreife der Alkalizellulose. Um die Viskosität der fertigen Spinnlösung in den gewünschten Grenzen zu halten, ist eine gewisse Depolymerisation der Alkalizellulose erforderlich, die, wie oben erwähnt, durch mehrtägiges Lagern bei bestimmter Temperatur herbeigeführt wird. Dieser Prozeß wird als Vorreife bezeichnet. Die Vorreife ist in der Praxis nicht so einfach durchzuführen, wie es auf den ersten Blick erscheint. Der Prozeß ist vielmehr von einer Anzahl Faktoren abhängig, deren Nichtbeachtung oft unangenehm werden kann. Alkalizellstoff ist infolge seiner lockeren Struktur ein sehr schlechter Wärmeleiter; ein gleichmäßiges Durchwärmen der Fasermasse und damit eine gleichmäßige Depolymerisation der Zellulose bereitet daher Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde lagert man in der Praxis die zerfaserte Alkalizellulose in möglichst kleinen, dünnwandigen, runden oder eckigen Schwarzblechbehältern. Diese Büchsen dürfen nicht zu hoch sein, da sonst die Alkalizellulose durch ihr eigenes Gewicht zusammenbackt und dann ungleichmäßig warm wird. Das Arbeiten mit sehr kleinen Behältern kostet beim Füllen und Entleeren viel Arbeitskraft; auch wirkt die Vergrößerung der Oberfläche, die mit der Unterteilung der Masse in kleine Portionen Hand in Hand geht, nachteilig. Die äußere

Schicht ist der schädlichen Einwirkung des Luftsauerstoffes und der Luftkohlenensäure ausgesetzt und trocknet überdies stets etwas aus.

In der Technik haben sich Behälter bewährt, die einen Durchmesser von etwa 25 cm und eine Höhe von etwa 65 cm besitzen. Sie werden nach Füllung mit einem Blechdeckel oder einem paraffinierten Holzdeckel verschlossen und gelangen so in den Vorreiferaum. Der Raum wird durch Heizrohre, die am Boden oder an den Wänden angebracht sind, dauernd gleichmäßig geheizt. Bequemer und besser ist es, die Temperatur mit Hilfe eines Ventilators zu regeln, welcher warme oder kalte Luft einbläst. Diese Art der Heizung ermöglicht es, die Temperatur in allen Teilen des Raumes auf gleicher Höhe zu halten und, falls erforderlich, schnell herunter- oder heraufzusetzen. Auch gestattet die Anordnung eine bequeme automatische Regulierung. Dies ist ein großer Vorteil, denn jeder halbe Grad ist für die Viskosität der fertigen Viskose von Bedeutung. Es ist durchaus unangebracht, bei der Anschaffung von automatischen Regulier- und Registrierapparaten sparen zu wollen. Immer gleichbleibende und überall gleichmäßige Temperatur im Vorreiferaum, auch gute Übertragung der Wärme auf die Blechbehälter bürgt für stets gleichbleibende Viskosität, leichte Filtrierbarkeit und Verspinnbarkeit der einzelnen Spinnlösungen.

In der Praxis läßt man den Alkalizellstoff 72 Stunden bei 23°–25° vorreifen. Hierbei rechnet die Reifezeit vom Augenblick, wo der Zellstoff mit der Tauchlauge in Berührung kommt. Längere Vorreife ist nicht üblich. Ein guter, zur Viskosefabrikation geeigneter Zellstoff wird in dieser Zeit zur Genüge abgebaut. Ist eine geeignete Viskosität der Spinnlösung unter den genannten Bedingungen nicht zu erreichen, so erhöht man die Temperatur jedesmal um einen halben Grad, bis der Erfolg befriedigt.

In letzter Zeit sind Versuche gemacht worden, die Vorreife in Blechbehältern durch Benutzung besonderer Apparaturen überflüssig zu machen. Von einer näheren Beschreibung dieser Vorrichtungen kann indessen hier abgesehen werden. Man hat auch versucht, den Zellstoff bei etwa 50° zu merzerisieren und hierdurch die Vorreife zu umgehen. Versuche, die der Verfasser bis 47° C durchgeführt hat, gaben gute Resultate. Die obenerwähnte Zuhilfenahme des Sauerstoffes gemäß österreichischer Patentschrift 82086 bei der Vorreife dürfte im Großbetriebe schwer durchführbar sein.

Viele Kunstprodukte erfordern keine Vorreife bei ihrer Herstellung, oft ist sogar ein solcher Abbau geradezu ein Nachteil. Näher hierauf einzugehen, würde zu weit führen.

### 3. Untersuchung des Alkalizellstoffes.

Jede fertige Charge Alkalizellulose muß auf ihren Gehalt an Gesamtalkali und  $\alpha$ -Zellulose genau untersucht werden.



a) **Alkalibestimmung.** In einem gut schließenden Wägegläschen wiegt man 2–3 g Alkalizellulose ab, spült sie mit 80–100 cm<sup>3</sup> Wasser in ein Becherglas und titriert in Gegenwart einiger Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Normalschwefelsäure bis zur Entfärbung.

Nach Zusatz von 3–4 Tropfen Methylorangefärbung wird die gleiche Probe weitertitriert, bis die gelbe Farbe in Rot umschlägt.

Die bei der ersten Titration mit Phenolphthalein verbrauchten Kubikzentimeter Normalschwefelsäure abzüglich der bei der zweiten Titration mit Methylorange verbrauchten Kubikzentimeter multipliziert mit 0,04 ergeben den Gehalt der Alkalizellulose an Natriumhydroxyd in Gramm.

Abgewogene Menge der Alkalizellulose =  $A$ , gefundene Menge des NaOH =  $B$ .

$$\frac{A}{B} = \frac{100}{X}, \quad X = vH \text{ NaOH.}$$

Die bei der zweiten Titration mit Methylorange verbrauchten Kubikzentimeter multipliziert mit 0,106 ergeben den Gehalt der Alkalizellulose an Natriumkarbonat in Gramm. Die Berechnung der Prozente geschieht wie oben.

b) **Zellulosebestimmung.** Nach beendeter Titration filtriert man die Probe durch ein kleines Nesseltuchfilter, wäscht den Rückstand mit 2 l kochend heißem destillierten Wasser aus, bringt die Masse in das tarierte Wägegläschen zurück und trocknet bei 108° C bis zum konstanten Gewicht, was etwa 3 Stunden dauert. Man läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Der vH-Gehalt wird wie oben berechnet.

Die gebrauchte Merzerisierlauge wird im Betriebe stets weiterbenutzt. Die aus dem Zellstoff herausgelösten Hemizellulosen reichern sich darin allmählich an; infolgedessen muß die Lauge von Zeit zu Zeit auf ihren Gehalt an Hemizellulosen geprüft werden. Diese Untersuchung wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies bei der Zellstoffanalyse beschrieben ist.

## B. Das Sulfidieren.

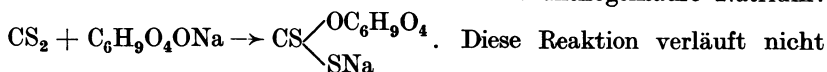
### 1. Theoretisches.

Die Sulfidierung erfordert ebenso wie die Merzerisation besondere Aufmerksamkeit, da eine unsorgfältige Durchführung des Prozesses das Produkt zur Weiterverarbeitung unbrauchbar machen kann.

Bevor wir die Herstellung des Zellulosexanthogenats im großen besprechen, sei eine kurze Erörterung über die zugrunde liegenden chemischen Vorgänge vorausgeschickt. Schwefelkohlenstoff bildet mit alkoholischer Natronlauge äthylxanthogensaures Natrium nach der

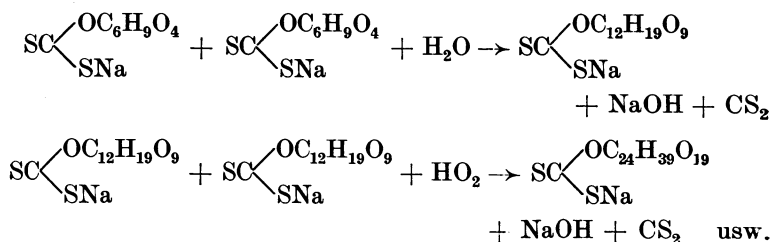
Formel:  $CS_2 + C_2H_5ONa \rightarrow CS \begin{cases} OC_2H_5 \\ SNa \end{cases}$ . Analog entsteht aus Schwefel-

kohlenstoff und Alkalizellulose das zellulosexanthogensaure Natrium:



ohne Nebenerscheinungen. Beim Zusammenbringen der beiden Komponenten reagieren Schwefelkohlenstoff und Natronlauge auch direkt miteinander unter Bildung von Alkalikarbonat und Thiokarbonaten, die bei ihrem Zerfall Sulfid, Hydrosulfid und Polysulfid bilden. Die Entstehung all dieser Verunreinigungen l\u00e4\u00dft sich durch entsprechende Leitung des Prozesses etwas hintanhaltend.

Die Best\u00e4ndigkeit der entstandenen Zelluloseverbindung ist begrenzt; ihr spontaner Zerfall beginnt sogleich nach ihrer Bildung. Die Gegenwart der gleichzeitig entstandenen Verunreinigungen und Temperaturerh\u00f6hung beschleunigen diesen Zerfall, ebenso die Anwesenheit von Luft, deren Sauerstoff- und Kohlens\u00e4uregehalt im gleichen Sinne wirkt. Nach Ansicht von Cross und Bevan, den Entdeckern des Zellulosexanthogenats, geht dieser Zerfall in der Weise vor sich, da\u00df eine allm\u00e4hliche Polymerisation des mit der Xanthogenatgruppe verbundenen Zelluloserestes stattfindet nach folgendem Schema:



Der Zerfall erfolgt also unter dauernder Abspaltung von SCSNa-Gruppen. Wenn der mit der Xanthogenatgruppe verbundene Zelluloserest bis zur Gr\u00f6\u00dfe C<sub>30</sub> oder C<sub>36</sub> angewachsen ist, verliert die Verbindung ihre L\u00f6slichkeit. Der Ersatz des Natriums durch ein Schwermetall beschleunigt die Zersetzung. Die einzelnen Zwischenstufen der Reaktion lassen sich analytisch gut unterscheiden. Die Polymerisation des C<sub>6</sub>- zum C<sub>12</sub>-Xanthogenat erfolgt bei Zimmertemperatur etwa innerhalb 24 Stunden, und nach etwa 7–9 Tagen erstarrt die Viskose zu einer Gallerte. Diese Gallerte schrumpft innerhalb weiterer 48 Stunden um etwa ein F\u00fcnfstel ihres Volumens unter Ausscheidung einer w\u00e4sserigen L\u00f6sung von Sulfidein und Thiokarbonaten. Temperaturerh\u00f6hung beschleunigt das Gernnen; bei 60° wird die Viskose innerhalb weniger Stunden fest. Die in der Viskose enthaltenen Beimengungen von Schwefelverbindungen scheinen die Polymerisation des Xanthogenats zu beg\u00fcnstigen, wenn nicht hervorzurufen. Die Menge des in der L\u00f6sung vorhandenen freien Natriumhydroxyds nimmt im Laufe

der Zeit mehr und mehr ab, und kurz vor dem Erstarren der Lösung sind fast nur noch Alkalisulfide neben sehr geringen Mengen freier Natronlauge vorhanden. Setzt man der Viskose mit fortschreitender Reife ständig neue Mengen Natronlauge zu, so läßt sich die Polymerisation zwar verlangsamen, aber nicht völlig zum Stillstand bringen. Beseitigt man die sich bildenden Sulfide durch ständige Diffusion, so läßt sich das Festwerden der Zelluloselösung erheblich verzögern. Ein Zusatz von Schwefelnatriumlösung zu frischer Viskose beschleunigt die Zersetzung der Lösung beträchtlich. Metallsalze, wie Eisen- und Kalziumverbindungen, scheinen den Prozeß katalytisch zu beeinflussen, während die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff das Reifen verlangsamt, ebenso die Gegenwart gewisser Salze, wie z. B. Natriumsulfit, das die meisten Verunreinigungen der Viskose in Thiosulfate überführt.

Viele stark dissoziierende Elektrolyte fallen aus Viskose lösliches Zellulosexanthogenat der jeweiligen Polymerisationsstufe. Xanthogenat aus ganz frischer Viskose ist in Wasser und sogar verdünnter Kochsalzlösung leicht löslich; das Xanthogenat der Stufe  $C_{12}$  läßt sich mit nicht zu verdünnter Kochsalzlösung leicht aussalzen, löst sich aber im Wasser und Natronlauge. Das  $C_{24}$ -Xanthogenat ist nur noch in Natronlauge löslich. Das Koagulieren auf Zusatz mehr oder weniger großer Elektrolytmengen ist ein gemeinsames Kennzeichen aller kolloiden Lösungen. Es beruht nach der Entdeckung von Hardy u. a. auf der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen, die — je nach der eigenen Ladung des Kolloids — Kationen oder Anionen lebhaft adsorbieren. Auch Nichtelektrolyte sind imstande, Zellulosexanthogenat zu fällen, wenn sie, wie z. B. Alkohol, wasserentziehend wirken. Das ausgeflockte Xanthogenat, welches Gelstruktur besitzt, läßt sich, wie erwähnt, im Gegensatz zu der beim freiwilligen Gerinnen aus der Viskose ausgeschiedenen Gallerte, wieder in ein Sol überführen; man kann es daher als — innerhalb gewisser Grenzen — reversibles Kolloid bezeichnen. Aus dem Vorstehenden dürfte ersichtlich sein, daß das Sulfidieren und Reifen der Viskose von einer ganzen Reihe von Einflüssen abhängig ist, und daß infolgedessen die Beherrschung der Vorgänge in der Praxis große Erfahrung und Umsicht verlangt.

Die Theorie verlangt zum vollständigen Sulfidieren von 100 kg absolut trockener  $\alpha$ -Zellulose 46 kg Schwefelkohlenstoff. Die Erfahrung hat indessen gelehrt, daß die aus 100 kg trockenem Zellstoff gewonnene Alkalizellulose nur etwa 29 kg Schwefelkohlenstoff bei der Sulfidierung bindet. Der Grund für diese geringe Schwefelkohlenstoffaufnahme liegt zum Teil darin, daß der technische Zellstoff nur 85—90 vH  $\alpha$ -Zellulose enthält; im übrigen ist diese auffallende Erscheinung noch nicht völlig aufgeklärt.

## 2. Praxis des Sulfidierens.

Die vorgereifte Alkalizellulose wird in eine sechseckige oder runde mit Mannloch (*d*) versehene Trommel (*a*) (Abb. 7) eingebracht. Das Fassungsvermögen der Trommel muß so bemessen sein, daß eine Charge (etwa 300 kg Alkalizellulose) den Hohlraum nur zu etwa  $\frac{2}{3}$  füllt, um ein gutes Mischen zu gewährleisten. Um während der Dauer des Prozesses die Temperatur regulieren zu können, ist das Faß mit einem doppelten Mantel ausgestattet. Nachdem die Trommel luftdicht verschlossen und in langsame Rotation (etwa 1–2 Touren in der Minute) versetzt worden ist, wird mit fließendem Wasser energisch gekühlt, um die vom Reiferaum her etwa 23° C warme Alkalizellulose in ca. 1 bis 1,5 Stunden auf 18–19° C zu bringen. Die Temperatur wird mit Hilfe eines an der Trommel angebrachten Thermometers festgestellt. Ist die Temperatur erreicht, so wird aus dem Meßgefäß *b* 32 vH (auf den  $\alpha$ -Zellstoff berechnet) Schwefelkohlenstoff durch ein in die Trommel ragendes Siebrohr in einem Zeitraum von etwa 15 Minuten zugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Schwefelkohlenstoff sich in der ganzen Alkalizellulose gleichmäßig verteilt, d. h. mit jeder einzelnen Faser in Berührung kommt und diese durchdringt. Die Reaktion beginnt bei der genannten Temperatur sofort nach dem Einbringen des Schwefelkohlenstoffes. Wird der Schwefelkohlenstoff nicht genügend sorgfältig verteilt, so verläuft die Reaktion ungleichmäßig, so daß einzelne Alkalizellulosefasern schon fertig xanthogeniert sind, während andere Partien erst äußerlich angegriffen sind. Solche Xanthogenate ergeben selbstverständlich ungleichmäßige Viskosen, die sich nicht nur schlecht lösen, sondern auch schlecht filtrieren und verspinnen lassen.

Es hat nicht an Vorschlägen zur Beseitigung dieses Übelstandes gefehlt. So hat man versucht, den Schwefelkohlenstoff in größerer Verdünnung, z. B. in Dampfform oder in einem organischen Lösungsmittel, wie Benzin, Benzol u. ä., gelöst, auf die Alkalizellulose einwirken zu lassen. Diese Methoden haben sich in der Technik nicht einbürgern können. Die Vereinigten Glanzstoffabriken haben in Deutschland am 9. Mai 1921 ein Verfahren zum Patent angemeldet (Aktenzeichen B. 99733, Klasse 12 o), nach dem man den Schwefelkohlenstoff mit der Alkalizellulose bei etwa 5° zusammenbringt, wobei keine merkliche Reaktion erfolgt, und erst nach Durchtränkung aller Fasern die Reaktion durch Erwärmen des Gemisches auslöst. Diese Arbeitsweise führt ohne Zweifel zu guten Resultaten. Eine Abkühlung bis auf 5° C ist indessen nicht erforderlich, da schon bei 10° Schwefelkohlenstoff und Alkalizellulose außerordentlich langsam miteinander reagieren. Bei Beginn der Sulfidierung färbt sich die Masse allmählich gelb und dunkelt im Verlauf der Reaktion erheblich nach. Der Prozeß ist beendet, wenn

die Masse eine orangegelbe Farbe angenommen hat; bei zu weitgehender Sulfidierung erhält man braune Xanthogenate. Mit der Veränderung der Farbe steigt auch die Temperatur des Reaktionsgemisches von 18°

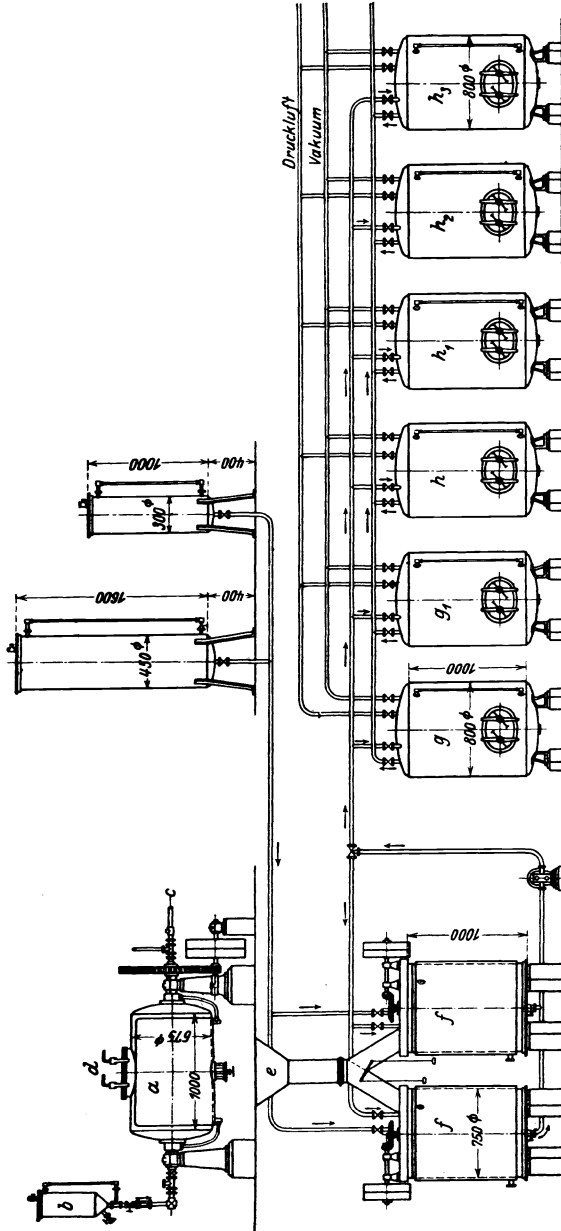


Abb. 7. Viskosserzeugung.

bis auf etwa 28°. Bei diesen Temperaturen ist die Sulfidierung in etwa  $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{3}{4}$  Stunden beendet. Eine gut sulfidierte Alkalizellulose darf ihre ursprüngliche lockere Struktur nicht verloren haben. Bei zu langer Behandlung wird das Xanthogenat glasig und bildet Klumpen von Haselnuß- bis Kopfgröße. Ob hierbei ein Xanthogenat mit anderen chemischen Eigenschaften entsteht, ist noch nicht entschieden. Jedenfalls wird durch Übersulfidieren, besonders bei Gegenwart eines Überschusses an Schwefelkohlenstoff, die Viskosität der fertigen Lösung stark herabgesetzt, und es entstehen viel Verunreinigungen, die bei der weiteren Verarbeitung einer solchen Viskose infolge ihres hohen Schwefelgehaltes lästig werden. Auch läßt sich ein übersulfidiertes Xanthogenat schwer lösen. Es ergibt inhomogene Viskosen, die sich schlecht filtrieren lassen. Aus all diesen Gründen sucht man die Sulfidierung mit möglichst wenig Schwefelkohlenstoff, bei möglichst niedriger Temperatur und in kürzester Zeit durchzuführen. Man erhält so stets gleichmäßige, leicht lösliche und gut filtrierbare Viskosen, die sich ohne Schwierigkeiten verarbeiten lassen.

Nach beendeter Sulfidierung wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff durch das Rohr (c) abgeblasen. Falls nur ein geringer Überschuß vorhanden ist, erübrigt sich diese Maßnahme. Das fertige Xanthogenat wird durch das Mannloch (a) der Trommel durch den Trichter (e) in die Mischer geschüttet (Abb. 7).

In kleinen Betrieben wird mitunter noch in einem mit konischem Deckel verschlossenen Kneter sulfidiert. Diese Arbeitsweise ist besonders für Kunstseidebetriebe unbedingt zu verwerfen, da es unmöglich ist, den Prozeß hierbei im richtigen Augenblick zu unterbrechen. Wo indessen eine Filtration der gewonnenen Viskosen nicht erforderlich ist, mag ein derartiges Vorgehen zulässig sein.

## C. Lösen des Xanthogenats.

### 1. Allgemeines.

Gewisse Kunstprodukte lassen sich unmittelbar aus ungelöstem oder nur wenig gelöstem Xanthogenat verfertigen. In der Kunstseidenfabrikation ist indes ein Lösen des Xanthogenats nicht zu umgehen.

Das Lösen des hochkolloiden, sehr stark quellenden Zellulose-xanthogenats muß unter starker mechanischer Einwirkung durch Rühren, Zerreiben und Quetschen erfolgen, um homogene Lösungen zu erzielen. Die beim Lösen entstehende Quellungs- und Reibungswärme muß durch ununterbrochene Kühlung abgeleitet werden. Je intensiver die Kühlung, desto geringer ist die Gefahr des schnellen unliebsamen Nachreifens der Viskose. In der Kunstseidenindustrie dient zum Lösen

stets etwa 4 vH. Natronlauge. Die Alkalität der Löseflüssigkeit begünstigt die Quellung des Xanthogenats und macht die Viskose haltbarer. Durch kräftige mechanische Bearbeitung läßt sich die Viskosität der Lösung erniedrigen; eine Erscheinung, die oft fälschlich als Molekülabbau angesehen wird.

Die Dauer des Lösens ist davon abhängig, wieviel Zeit das Xanthogenat zum Quellen braucht. Der Versuch, die Quellung zu beschleunigen oder gar zu unterdrücken, führt nur zu Mißhelligkeiten. Gewöhnliche Rührwerke sind für den vorliegenden Zweck schlecht zu gebrauchen. Die Maschinen müssen kräftig gebaut und mit guten Knetflügeln versehen sein, da die Flügel beim Lösen großen Widerstand zu überwinden haben. Ferner müssen die Maschinen große Kühlflächen besitzen. Fehlerhaft ist es, die ganze Menge des Lösungswassers dem Xanthogenat auf einmal zuzusetzen. Die auf diese Weise erhaltene Viskose ist nie völlig homogen, wenn sie auch nach langem Rühren homogen erscheint. Angenehm ist es, wenn die Umlaufgeschwindigkeit der Lösemaschine regulierbar ist. Man läßt dann die Maschine zunächst ganz langsam laufen und gibt die Löseflüssigkeit anfangs in kleinen Portionen mit langen Zwischenpausen und zuletzt in größeren Portionen und kürzeren Zwischenpausen zu, wobei dauernd die Geschwindigkeit der Knetflügel vergrößert wird. Zum gründlichen Quetschen und Zerreiben der Masse können verschiedene Maschinen verwendet werden, z. B. Zahnradpumpen, die die Lösung im Kreise herumpumpen, Zerreibmaschinen nach Art eines modernen Fleischwolfes u. ä. Die Maschinen dürfen allerdings die Viskosität der Lösung nicht zu weitgehend erniedrigen; gut geeignet sind auch Zerkleinerer, an die eine Zirkulationspumpe (Zahnradpumpe) angeschlossen ist. Eine gute Viskose soll völlig homogen sein, 7,7–8,0 vH Zellulose und 6,6–7,0 vH (Gew.vH) Alkali (total) enthalten und ein hellgelbes honigartiges Aussehen haben. Beim Reifen dunkelt die Viskose bald nach, zum Teil deswegen, weil stets in der Lösung vorhandene Schwermetalle (besonders Eisen) mit der Zeit vollständig in dunkle Sulfide übergehen. Sehr starke Verfärbung deutet auf Anwesenheit großer Mengen von Verunreinigungen.

Die Viskosität der Viskose richtet sich nach ihrem Verwendungszweck. Zur Erzeugung von Kunstseide verwendet man im allgemeinen eine Viskose, die 2,5–3mal zähflüssiger ist als 30° Bé starkes Glycerin. Inhomogene Viskose ist besonders zur Kunstseidefabrikation schlecht zu gebrauchen. Sie läßt sich schlecht oder gar nicht filtrieren, weil sich das schlecht gelöste Xanthogenat auf dem Filtertuch ablagert und seine Poren verschmiert; sie reift ungleichmäßig, läßt sich schwer verspinnen, und die daraus gewonnenen Fertigfabrikate färben sich ungleichmäßig an.

Die Lösedauer ist vollständig von der Arbeitsweise des Mischers abhängig; sie beträgt im allgemeinen etwa 3—5 Stunden. Das Lösen muß, wie erwähnt, unter ständiger Kühlung ausgeführt werden. Die Temperatur soll hierbei 15° C nie übersteigen, wenn man ungleichmäßiges Reifen der Viskose und alle damit verbundenen Nachteile vermeiden will.

## 2. Praxis des Lösens, besonders für Kunstseidenherstellung.

Zunächst werden die zum Lösen des Xanthogenats erforderlichen Mengen Natronlauge und Wasser auf Grund der Analyse der Alkalizellulose berechnet.

Beispiel: Die Analyse einer Charge Alkalizellulose, die aus 100 kg Zellstoff besteht, habe folgende Zahlen ergeben:

26,4 vH Zellulose,  
15,7 vH Gesamtalkali;

und die Charge selbst habe ein Gewicht von **304,94 kg**.

Da beim Umfüllen aus einer Maschine in die andere Verluste entstehen, rechnet man mit einem etwas geringeren Chargengewicht. Die Erfahrung hat ergeben, daß die Verluste etwa 0,4 kg betragen.

$$304,94 - 0,4 = 304,54 \text{ kg.}$$

304,54 kg Alkalizellulose enthalten laut Analyse

$$(304,54 \cdot 26,4) : 100 = 80,4 \text{ kg resistente Zellulose.}$$

Da die Viskose 7,8 vH resistente Zellulose enthalten soll, so ergeben die 80,4 kg Zellulose

$$(80,4 \cdot 100) : 7,8 = 1030 \text{ kg Viskose.}$$

304,54 kg Alkalizellulose enthalten laut Analyse

$$(304,54 \cdot 15,7) : 100 = 47,81 \text{ kg Gesamtalkali.}$$

Da die Viskose 6,7 vH Gesamtalkali enthalten soll, so müssen in 1030 kg Viskose enthalten sein

$$(1030 \cdot 6,7) : 100 = 69 \text{ kg Ätznatron.}$$

Die Löseflüssigkeit muß also enthalten

$$69 - 47,81 = 21,19 \text{ kg Ätznatron}$$

oder in Form von 18,3 vH Lösung, die im Betriebe zur Verfügung steht,

$$(21,19 \cdot 100) : 18,3 = 115,8 \text{ kg Lösung } 18,3 \text{ vH.}$$

Bei einem spez. Gewicht der Lösung von 1,19 sind das

$$115,8 : 1,19 = 97,31 \text{ Lösung von } 18,3 \text{ vH.}$$



Die beim Sulfidieren einer Charge gebundene Schwefelkohlenstoffmenge beträgt, wie oben erwähnt, 29 kg.

Alkalizellulose . . .	304,54 kg
Schwefelkohlenstoff .	29,00 „
Natronlauge 18,3 vH	115,80 „
	<hr/>
	449,30 kg.

Zur Herstellung der Viskose müssen demnach noch  
 $1030 - 449,30 = 580,70$  kg oder 1 Wasser  
 zugesetzt werden.

In der Praxis erhält die Viskose oft noch verschiedene Zusätze. z. B. Stoffe zur Beschleunigung oder Verlangsamung der Reife, zur Beseitigung der Verunreinigungen der Viskose und zu ihrer Veredelung. Das Gewicht dieser Stoffe muß dann selbstverständlich bei der Berechnung berücksichtigt werden. Die Großindustrie verwendet oft reinstes Natriumsulfit als Zusatz zur Viskose, und zwar in Mengen 5 vH auf den trockenen Zellstoff berechnet. Natriumsulfit verlängert die Reifedauer der Viskose, verringert die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes und beseitigt einen beträchtlichen Teil der Verunreinigungen in der Rohviskose, indem es die Sulfide in Thiosulfate überführt.

Man hat auch versucht, der Viskose oxydierend wirkende Substanzen zuzusetzen (vgl. D. R. P.-Anmeldung E. 27 974 IV/29 b), um die in der Viskose vorhandenen Schwefelverbindungen zu oxydieren, die Zähigkeit der Viskose herabzusetzen und sie schneller reifen zu lassen. Aus der großen Zahl von Vorschlägen zur Veredelung der Viskose seien noch einige herausgegriffen. Die D.-R.-P.-Anmeldungen E. 19469 IV/29 b und N. 22361 IV/29 b wollen der Rohviskose Kali- oder Natronseife oder Seife bildende Substanzen zusetzen, um das Verspinnen der Lösung in sauren Bädern zu erleichtern. Die französische Patentschrift Nr. 451 156 will mit der gleichen Absicht der Rohviskose Ammoniak zusetzen, und zwar etwa  $5\frac{1}{2}$  vH auf den trockenen Zellstoff berechnet. Auf weitere Neuerungen kann hier nicht eingegangen werden.

### 3. Analytische Untersuchung der Viskose.

**a) Bestimmung des Gesamtalkalis der Viskose.** Aus einem gut schließenden Wäagegläschen werden etwa 5—7 g Viskose in ein Becherglas geschüttet, das 100—150 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser enthält, und das Wäagegläschen schnell zurückgewogen. Das Abwiegen muß schnell geschehen, da die Viskose an der Luft ihr Gewicht rasch ändert. Die Viskose wird durch Umrühren mit einem Glasstabe gelöst und mit der 4—5fachen Menge Normalschwefelsäure versetzt. Nach Zugabe

der Schwefelsäure beginnt sogleich unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung die Zellulose in Flockenform sich auszuschleiden. Die Zersetzung wird durch Erhitzen der Flüssigkeit vervollständigt, und die überschüssige Schwefelsäure nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange-Lösung mit Normalnatronlauge zurücktitriert. Die Differenz zwischen der zugegebenen Menge Normalschwefelsäure und der verbrauchten Menge Normalnatronlauge ist die Säuremenge, die zur Bindung des Alkalis in der Viskose verbraucht worden ist. Bezeichnen wir die abgewogene Viskosemenge mit  $A$ , so ist  $A : (\text{cm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{cm}^3 \text{NaOH}) \cdot 0,04 = X$ , wobei  $X$  den vH-Gehalt der Viskose an Gesamtalkali bedeutet.

b) **Zellulosebestimmung.** Aus dem gleichen Wäggläschen werden 3–5 g Viskose auf eine saubere trockene Glasplatte ausgegossen und ihre Menge, wie oben beschrieben, durch Differenzwägung ermittelt. Nachdem die Lösung sich auf der Platte verteilt hat, wird die Glasplatte auf dem Trockenschrank schwach erwärmt, so daß eine trockene Viskosehaut entsteht. Platte und Film werden dann eine Stunde lang in 10 vH Ammoniumsulfatlösung eingelegt und mit 5 vH Schwefelsäure eine halbe Stunde nachbehandelt. Hierauf wird der Film im fließenden Wasser gewaschen bis er fast klar geworden ist, bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Bezeichnen wir die abgewogene Viskosemenge mit  $A$ , das Gewicht des Films mit  $B$ , so ist  $\frac{A}{B} = \frac{100}{x}$ , wobei  $x$  den vH-gehalt der Viskose an Zellulose bedeutet.

c) **Viskositätsbestimmung.**  $\alpha$ ) Allgemeines. Die Viskosität einer Viskose mit etwa 8 vH Zellulose, die aus nichtvorgereifter Alkalizellulose hergestellt ist, ist sehr hoch; eine solche Viskose besitzt fast teigartige Konsistenz. Je länger die Vorreife dauert und je höher die dabei angewandte Temperatur ist, um so dünnflüssiger wird die Viskose. Eine Viskose, die aus einer 72 Stunden lang bei ca. 24° C vorgereiften Alkalizellulose hergestellt ist und einen Zellulosegehalt von etwa 7,7 vH aufweist, besitzt im allgemeinen im Vergleich zu 30° Bé starkem Glyzerin eine 2,5–3mal so große Viskosität.

In der Praxis ist es üblich, die Dauer der Vorreife konstant zu halten und nur die Temperatur vorsichtig zu variieren, und zwar deshalb, weil auf diese Weise die erforderliche Viskosität leichter zu erreichen ist. Würde man Vorreifedauer und Temperatur zugleich ändern, so wäre es unmöglich, gleichmäßige viskose Lösungen zu erhalten. Die Qualität des Zellstoffes und die Arbeitsweise bei der Mercerisation sind für die Einstellung der Temperatur im Vorreiferaum maßgebend. Die notwendige Temperatur kann nur durch vorsichtige Versuche praktisch festgestellt werden.

Wie bei allen kolloiden Lösungen, so nimmt auch bei der Viskose die Zähigkeit mit zunehmender Temperatur stark ab; die Messungen sind daher stets bei gleicher Temperatur vorzunehmen. Im allgemeinen wächst die Zähigkeit der organischen Kolloide mit steigender Konzentration sehr rasch. Viskose läßt sich dagegen verhältnismäßig stark verdünnen, ohne eine bedeutende Viskositätserniedrigung zu zeigen. Es ist demnach unvorteilhaft, eine Viskositätsverminderung durch Verdünnung der Viskose erzielen zu wollen. Für Spezialwerke ist das Verdünnen von Viskose durchaus zugänglich (vgl. D.R.P.-Anmeldung Nr. 40529 Kl. 29b, Verfahren zur Herstellung feinfädiger Seide).

Eine gute Spinnlösung muß bei nicht zu hoher Viskosität eine gute Kohäsion aufweisen. Ein beim Abtropfenlassen von Viskose an der Luft entstehender flüssiger Viskosefaden darf nicht kurz abreißen, die Lösung muß vielmehr „spinnen“ — wie man in der Praxis zu sagen pflegt. Vielfach wird die Kohäsion mit der Viskosität verwechselt. Eine Lösung kann dünnflüssig sein, aber trotzdem große Kohäsion besitzen. Andererseits kann eine dickflüssige Viskose sehr „kurz“ sein, wie der Fachausdruck lautet.

β) Ausführung der Viskositätsbestimmung. Die Zähigkeit wird in der Praxis nach zwei Methoden bestimmt:

1. Ausfließenlassen der Lösung aus einer engen Öffnung,
2. Fallenlassen einer Kugel durch die Lösung.

1. Eine etwa 30 cm lange und 25–30 mm weite Glasröhre wird an einem Ende zu einer etwa 2–3 mm weiten Öffnung ausgezogen. Dieses Glasrohr füllt man bis zu einer Marke mit 30° Bé starkem Glycerin von 15° C und läßt das Glycerin 100 Sekunden lang ausfließen. Die Zeit wird mit einer Stoppuhr gemessen. Der Stand der Glycerinoberfläche nach dem Ausfließen wird durch einen zweiten Strich auf dem Rohre markiert. Das auf diese Weise geeichte Viskosimeter wird mit der zu untersuchenden Viskose gefüllt und die Zeit gemessen, innerhalb deren die zwischen den beiden Strichen befindliche Viskosemenge ausfließt. Eine normale Kunstseidenviskose braucht dazu 250 bis 300 Sekunden. Durch 100 dividiert ergibt die Zahl die sog. Viskosität.

2. Bei der zweiten Methode wird die Fallzeit einer glatten Metall- bzw. Glaskugel in der zu untersuchenden Viskose gemessen. An einem an seinen Enden verschließbaren Glaszylinder von etwa 40–50 cm Höhe und 20–25 mm Durchmesser werden zwei Markierungsstriche in einem Abstand von 25 cm angebracht. Man füllt den Zylinder mit der zu untersuchenden Viskose und läßt eine Glas- oder Metallkugel mit  $\frac{3}{16}$  engl. Zoll Durchmesser durch die Lösung hindurchfallen. Die Zeit, die

die Kugel zum Zurücklegen der Strecke zwischen den beiden Marken braucht, ist die „Viskosität“. Der Versuch läßt sich durch einfaches Umdrehen des Zylinders sofort wiederholen. Als Vergleichsflüssigkeit können auch andere zähe Flüssigkeiten genommen werden.

## D. Die Filtration.

Die fertiggelöste Viskose wird aus dem Mischer mit Hilfe von Pumpen, Druckluft oder Vakuum durch Rohrleitungen in die Zwischenbehälter ( $g$ ) und ( $g_1$ ) usw. (Abb. 7) und von dort zum Filtrieren in die Arbeitskessel  $h$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  usw. befördert.

Die Viskose enthält stets mechanische Verunreinigungen verschiedenster Art, z. B. aus den Maschinen stammende Eisenpartikelchen, Kalziumnatriumkarbonatkristalle, unlösliche Sulfide, andere Schwebestoffe, wie Schwefel, und schließlich ungelöste Zellstoffasern. Die Herstellung von Kunstfasern und Filmen, wie Glaspapier oder Zellophane, erfordert eine von mechanischen Verunreinigungen völlig freie Viskose. Derartige Beimengungen stören beim Spinnen erheblich die Kontinuität des Arbeitsvorganges durch dauernd wiederholtes Verstopfen der feinen Öffnungen der Spinndüse, bei der Filmfabrikation schädigen sie die Durchsichtigkeit und Klarheit des Zellulosegebildes. Bei der Herstellung anderer Gebilde aus Viskose ist eine Filtration oft nicht erforderlich. Die zu filtrierende Viskose soll homogen, durch Schwebestoffe wenig verunreinigt und normal zähe sein. Eine derartige Lösung passiert die Filterschicht auch beim mäßigen Druck in kurzer Zeit.

Besteht die Viskose aus verschiedenen Lösungsphasen, so verklebt der schlecht gelöste Teil schon nach kurzer Zeit die Poren der Filterschicht so gründlich, daß kein Druck mehr imstande ist, auch nur einen Tropfen Viskose hindurchzupressen. Auch große Mengen von Schwebestoffen und Kristallen können die Ursache schlechter Filtration sein. Schwermetalle und Erdmetalle vermögen das Zellulosexanthogenat unlöslich oder sehr schleimig zu machen. Es ist deshalb darauf zu achten, daß weder mit den Rohstoffen noch durch das Lösungswasser größere Mengen Schwermetall- oder Erdmetallsalze in die Viskose gelangen.

Schlechtes Filtrieren kann ferner durch ungeeignetes Filtermaterial bedingt sein. Gefürchtet werden beispielsweise Filtertücher und Wattepackungen, die wasserabstoßende Substanzen, insbesondere Fette, Öle und Appretur enthalten. Die Gewebe sollen nicht zu dicht sein, die Watte darf nicht kurzfasrig, also nicht etwa aus alten Lumpen hergestellt sein und keine Oxyzellulose enthalten, kurz sie darf nicht stauben. Ein schlechtes Filtermaterial kann die Viskose mehr verunreinigen als reinigen. Bei der Beschaffung des

Filtriermaterials sollte der Kostenpunkt erst in zweiter Linie berücksichtigt werden, da ein gutes Material Zeit und Verdruß spart und der Verbrauch geringer ist als bei billigem Material, so daß die teure Anschaffung sich im Gebrauch bald bezahlt macht. Das zum Filtrieren der Viskose benutzte Material kann nach gründlichem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser noch vorteilhaft zum Filtrieren der Natronlauge verwendet werden. Das Filtertuch besteht gewöhnlich aus einseitig gerauhtem Flanell (sog. „Biber“), Nesselstoff und mitunter aus feinstem Batist; die Zwischenlagen aus Watte.

Zum Filtrieren dienen Rahmenfilterpressen mit geschlossenem Zu- und Ablauf, wie sie in der gesamten chemischen Industrie verwendet werden. Die Größe der Rahmen richtet sich nach der Breite des zur Verfügung stehenden Stoffes. Um bequem hantieren und leicht abdichten zu können, sollte die Rahmengröße  $50 \times 50$  cm nicht übersteigen. Werden große Filterflächen benötigt, so nehme man lieber eine größere Anzahl von Rahmen. Eine Filtrierfläche von  $10 \text{ m}^2$  vermag in 24 Arbeitsstunden im allgemeinen 17000 l Viskose zu filtrieren. Viskose, die zur Erzeugung von Kunstseide dienen soll, wird zweimal hintereinander filtriert und vor dem Verspinnen noch ein drittes Mal in einer für diesen Zweck besonders konstruierten kleinen Rahmenfilterpresse, die etwa  $0,5 \text{ m}^2$  Filterfläche besitzt. Eine gründliche Filtration erleichtert das Spinnen sehr erheblich. Die Packung der Rahmen der ersten Filterpresse besteht aus einer Lage einseitig gerauhtem Flanell, dessen raue Seite nach innen gekehrt ist, einer Watterschicht, die 250 g pro Quadratmeter wiegt, und wieder einer Lage einseitig gerauhtem Flanell, dessen raue Seite wiederum nach innen gekehrt ist.

Die zweite Filterpresse wird genau ebenso bepackt, außerdem wird die letzte Flanellschicht auf der Austrittsseite noch mit einem gewöhnlichen Nesseltuch überdeckt. Bei der Beschickung der dritten Filterpresse nimmt man an Stelle des groben ein ganz feines, faserfreies, gebleichtes Nesseltuch oder Batist. Die Lösung wird gewöhnlich mit etwa 2,5 Atm. Druck filtriert. Bei sehr zäher und inhomogener Viskose ist indes ein erheblich größerer Druck erforderlich.

War die Viskose gut gelöst, so ändert sich ihre Viskosität beim Filtrieren nicht. Eine Wiederholung der Zähigkeitsmessung nach dem Filtrieren dient daher zur Kontrolle des Lösungsvorganges.

## E. Das Reifen der Viskose.

Die filtrierte Viskose wird in den Arbeitskesseln längere Zeit gelagert. Das Wesen des während dieser Zeit stattfindenden Reifevorganges ist schon bei der Besprechung der Sulfidierung ausführlich

erörtert worden; infolgedessen soll hier nur noch der praktische Zweck dieser Maßnahme näher erläutert werden. Beim Reifen verschiebt sich nicht nur die Zusammensetzung des Zellulosexanthogenatmoleküls, sondern, was für die Praxis besonders wichtig ist, auch die Eigenschaften der aus der Viskose regenerierten Zellulose erleiden eine durchgreifende Veränderung. Auch das Verhalten der Viskose gegenüber Fällungsreagenzien hängt von ihrem Reifezustand ab. Es ist bereits erwähnt worden, daß ältere Viskose sich leichter aussalzen läßt als frisch hergestellte. Im allgemeinen nimmt die Stabilität der Viskose mit zunehmender Reife ab. Junge Viskose wird z. B. durch stark dissoziierende Salze oder schwach dissoziierende Säuren schwer und langsam koaguliert, sehr reife Viskose wird dagegen durch solche Agenzien nicht nur koaguliert, sondern sogar zu Zellulosehydrat zersetzt.

Unreife Viskose liefert ohne Rücksicht auf die Art ihrer Fällung Zellulosehydrat, das dicht und wenig quellbar ist, in trockenem Zustand sich holzig anfühlt, ein mageres Aussehen zeigt, aber im trockenen und nassen Zustande gegen Zug und Reibung außerordentlich widerstandsfähig ist. Die mangelnde Quellbarkeit gibt sich u. a. durch schlechte und ungleichmäßige Farbstoffaufnahme zu erkennen.

Weit gereifte Viskose ergibt dagegen eine sehr voluminöse Zellulose, die leicht quillt, in trockenem Zustande weichen baumwollartigen Griff zeigt und wenig Reiß- und Reibfestigkeit besitzt. Sie läßt sich leicht anfärben und ist gegen chemische Reagenzien weniger widerstandsfähig. Die Beschaffenheit und der Wert des Endproduktes sind also in erster Linie von der richtigen Durchführung des Reifeprozesses und Wahl der geeigneten Polymerisationsstufe abhängig. Diese können unter Umständen die Wirtschaftlichkeit eines Viskosebetriebes entscheidend beeinflussen. Es lassen sich hierfür keine festen Regeln aufstellen, da der Reifegrad, bei dem man die Viskose verarbeitet, von den Ansprüchen abhängt, die an das fertige Gebilde gestellt werden, ferner vom Fällverfahren und noch von manchen anderen Faktoren. Bei der Fabrikation mancher Gebilde ist der Reifeprozess überflüssig, mitunter sogar schädlich.

Beim Zersetzen junger Viskose mit Säuren oder sauren Salzen entsteht gewöhnlich ein Zellulosehydrat, das durch feinst verteilten, in der Zellulose kolloid gelösten Schwefel milchig getrübt ist. Der Schwefelgehalt derartiger Gebilde ist daher stets höher als bei Produkten, die aus gereifter Viskose hergestellt sind. Dieser Schwefel läßt sich auch durch nachträgliche Behandlung mit Schwefelnatriumlösung nur unvollkommen entfernen, zum Teil dürfte allerdings das milchige Aussehen dieser Gebilde auch auf ihre hohe Dichte zurückzuführen sein.

Gereifte Viskose gibt bei der Fällung schwefelärmere Gebilde. Auch ist der zurückbleibende Schwefel weniger fein verteilt und läßt sich infolge des gesteigerten Quellungsvermögens der Zellulose leichter auswaschen. Im trockenen Zustande sind die Erzeugnisse aus gereifter Viskose bei sorgfältiger Nachbehandlung glasklar.

Neuestens hat u. a. Professor Berl, Darmstadt, den Reifevorgang ultramikroskopisch untersucht, um einen tieferen Einblick in die dabei stattfindenden kolloidchemischen Vorgänge zu gewinnen. Nach seinen Beobachtungen ist die bisherige Anschauung, nach der das Zellulosexanthogenatmolekül beim Reifen zu größeren Molekülaggregaten zusammentritt, unzutreffend. Es findet vielmehr ein Zerfall der Xanthogenatverbindung statt, der bis zur völligen Rückbildung von Zellulose und bekannten Schwefelverbindungen fortschreitet. Die freiwerdenden Zellulosemoleküle zeigen dabei absolut kein Bestreben, sich zu größeren Komplexen zu polymerisieren, sie bleiben vielmehr in der kolloiden Lösung schweben.

Der Zerfall des Zellulosexanthogenats dauert so lange, bis sämtliche Zellulosemoleküle von ihrem Xanthogenatrest befreit sind. Sofort nach Vollendung des Zerfalls ballen sich die schwebenden kolloiden Zelluloseteilchen zusammen, wobei die Viskose koaguliert.

Nach diesen Ergebnissen ist der Reifeprozess kein Polymerisation, sondern ein Zerfall der Zellulosexanthogenatverbindung. Viele Eigenschaften einer überreifen Viskoselösung lassen sich durch diese neue Auffassung des Reifeprozesses vorzüglich erklären.

In der Praxis läßt man die Viskose z. B. in liegenden oder stehenden Kesseln (Abb. 7h—h<sub>3</sub>) bei 12—16° C 48—100 Stunden reifen. Die Temperatur wird im Hochsommer mit Hilfe einer Ammoniak- oder Kohlensäurekühlanlage entsprechend niedrig gehalten. Die Größe und Anzahl der Lagerkessel richtet sich ganz nach der Menge der Viskose und der Dauer der Reife. Jeder Kessel besitzt ein Wasserstandsglas und vier Stutzen zum Anschließen von Vakuum-, Druckluft-, Einfüll- und Abzapfleitungen, am Boden einen Ablaßhahn, seitlich oder oben ein Mannloch und selbstverständlich ein Manometer. Der Durchmesser der verwendeten Kessel beträgt in der Praxis höchstens 1,50 m, da bei dem schlechten Wärmeleitvermögen der Viskose in größeren Behältern die Lösung leicht Temperaturdifferenzen aufweist und infolgedessen dann ungleichmäßig reift. Auf jeden Fall muß die Viskose im Mischer die Temperatur des Reifekellers besitzen, ehe sie in die Reifekessel abgelassen wird. Bei der Wahl des Kesseldurchmessers ist nicht nur auf guten Temperatúrausgleich, sondern auch darauf Rücksicht zu nehmen, daß eine gute Entlüftung der Viskose möglich ist. Aus diesem Grunde ist wiederum ein großer Kesseldurchmesser erwünscht. In der Praxis versucht man durch die angegebenen Maße beiden Forderungen nach Möglichkeit zu genügen. Für kleinere Viskosemengen bis etwa 2500 l nimmt man mit Vorliebe stehende Aufbewahrungskessel, bei Mengen von 5000 l liegende. Um die gesamte Viskosemenge möglichst gleichmäßig zu temperieren, stellt man die Reifekessel vorteilhaft im Keller („Viskosekeller“) auf. Hier befinden sich auch die Filterpressen.

## Bestimmung der Reife.

Um den für die Praxis äußerst wichtigen Reifegrad der Viskose zahlenmäßig festzulegen, sind vier Methoden in Anwendung, nämlich zwei Koagulationsmethoden, die zur schnellen Orientierung dienen, und zwei Methoden, welche analytisch die Größe des in der Lösung vorhandenen Moleküls zu bestimmen gestatten. Die beiden ersten Analysenverfahren beruhen auf der bereits geschilderten, beim Altern zunehmenden Empfindlichkeit der Viskose gegen Salzlösungen.

a) **Kochsalzmethode.** Bei der sog. „Kochsalzmethode“ gilt die Konzentration derjenigen Natriumchloridlösung, welche nicht mehr imstande ist, die Viskose zu koagulieren, aber noch stark genug ist, um ein Auflösen der Viskose zu verhindern, als Maß für ihren Reifezustand. Diese Konzentration liegt bei normal hergestellter Viskose etwa zwischen 1 vH und 5 vH. Die verschiedenen Konzentrationsabstufungen stellt man sich am besten durch entsprechende Verdünnung einer 10 vH-Lösung her, indem man etwa ein abgemessenes Lösungsvolumen stets auf 40 cm<sup>3</sup> verdünnt.

Die praktische Durchführung der Untersuchung gestaltet sich folgendermaßen: 20 cm<sup>3</sup> 10 vH-NaCl-Lösung werden im Becherglas mit destilliertem H<sub>2</sub>O auf 40 cm<sup>3</sup> verdünnt, und in die verdünnte Lösung einige Tropfen der zu prüfenden Viskose eingetroppt. Beim langsamen Umrühren bildet die Viskose sofort oder nach einiger Zeit koagulierte, farblose Fäden. Die Konzentration der Salzlösung wird nun schrittweise erniedrigt, bis die Viskose in Form von schleimigen Fäden am Glasstabe hängen bleibt. Der vH-Gehalt dieser Lösung gilt als „Reifegrad“ der Viskose. Es entsprechen somit:

2 cm	10 vH NaCl-Lösung	in 40 cm <sup>3</sup> Wasser	= 0,5	Reifegraden
4	„ 10 vH	„ 40 „	= 1,0	„
6	„ 10 vH	„ 40 „	= 1,5	„
8	„ 10 vH	„ 40 „	= 2,0	„
10	„ 10 vH	„ 40 „	= 2,5	„
12	„ 10 vH	„ 40 „	= 3,0	„
14	„ 10 vH	„ 40 „	= 3,5	„
16	„ 10 vH	„ 40 „	= 4,0	„
18	„ 10 vH	„ 40 „	= 4,5	„
20	„ 10 vH	„ 40 „	= 5,0	„

Im allgemeinen schwankt die Reife einer Viskose, die zur Herstellung von Kunstfäden dienen soll, zwischen 3,5—4 Reifegraden, was einem Zellulosemolekül etwa von der Größe C<sub>24</sub> entspricht.

b) **Koagulationsmethode mittels Chlorammoniumlösung.** Bei der Reifebestimmung mit Chlorammoniumlösung wird wie folgt vorgegangen: Man bereitet sich aus säurefreiem Chlorammonium eine 20 vH und eine 10 vH Lösung. In einem tarierten 250 cm<sup>3</sup> fassenden Pulverglase (mit eingeschliffenem Glasstopfen) werden 20 g Viskose abgewogen und



30 g destilliertes Wasser hinzugefügt. Dann wird das Glas tüchtig geschüttelt, bis die Viskose sich vollständig gelöst hat. Zu dieser Lösung läßt man aus einer Bürette 20 vH Chlorammoniumlösung kubikzentimeterweise zufließen und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz den ganzen Inhalt tüchtig durch. Man gibt so lange 20 vH Chlorammoniumlösung zu, bis die Viskoselösung, im durchfallenden Licht gesehen, anfängt, dickflüssiger zu werden. Von da an gibt man kubikzentimeterweise 10 vH Chlorammoniumlösung zu, bis die Viskoselösung nach dem Durchschütteln Flockenbildung zeigt. Die verbrauchten Kubikzentimeter Chlorammoniumlösung (alles auf 10 vH Lösung umgerechnet) bezeichnet man als „Chlorammonureifegrade“. Gut verspinnbare Viskose soll 10—12° Chlorammon haben. Bei einiger Übung gestattet diese Methode leicht und schnell, den Reifegrad der Viskose festzustellen.

c) **Indexbestimmung mittels  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung.** Auf einer Glasplatte werden 1,5—2 g Viskose abgewogen, gut verteilt und in eine mit etwa 2 vH Essigsäure angesäuerte gesättigte Kochsalzlösung eingelegt. Den entstandenen farblosen Film übergießt man in einem Becherglas mit 70 cm<sup>3</sup> genau 18 vH Natronlauge. Nach 5 Minuten setzt man 100 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser und nach weiteren 3 Minuten nochmals 300 cm<sup>3</sup> Wasser zu. Nachdem der Film sich wieder vollständig gelöst hat, versetzt man die Lösung mit Eisessig bis zur schwach-sauren Reaktion (etwa 25 cm<sup>3</sup>), fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung, bis der erste Umschlag in Blau auftritt.

Die verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung multipliziert mit 0,4 und dividiert durch die abgewogene Menge Viskose in Gramm ergeben die Gew.vH des an das Xanthogenat gebundenen Natriumhydroxyd. Zur Berechnung des Indexes benötigt man noch den vierfachen vH-Gehalt an resistenter Zellulose des zur Herstellung der Viskose benutzten Sulfitzellstoffes. Das Molekulargewicht der Zellulose ist 162.

Die Berechnung des Indexes geschieht folgendermaßen :

Beispiel :

Abgewogene Viskosemenge zur Herstellung des Films = 1,5246 g,  
 es wurden verbraucht an  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung 2,5 cm<sup>3</sup>,  
 der angewandte Sulfitzellstoff enthielt resistente Zellulose 81,4 vH.

$$\frac{2,5 \cdot 0,4}{1,5246} = 0,655 \text{ vH. gebund. NaOH}$$

$$0,655 \cdot 162 = 106,11$$

$$81,4 \cdot 4 = 325,6,$$

$$325,6 : 106,1 = 3,06 \text{ Index,}$$

was einem Zellulosemolekül etwa von der Größe  $C_{18}H_{30}O_{15}$  entspricht.

d) **Bestimmung der Größe des Xanthogenatmoleküls mit Kaliumpermanganat.** Die Methode beruht auf der Tatsache, daß beim Reifen die Menge des im Xanthogenatmolekül gebundenen Schwefels abnimmt. Diese Menge wird aus der Differenz zwischen dem gesamten und den in den Verunreinigungen enthaltenen Schwefel berechnet.

Zunächst ist also eine Bestimmung des Gesamtschwefels erforderlich. Zu diesem Zweck wiegt man in einem 500 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben etwa 10 g Viskose ab und füllt diesen bis zur Marke mit destilliertem Wasser. Von der so erhaltenen Viskoselösung werden 50 cm<sup>3</sup> in ein Becherglas abpipettiert, mit Kaliumpermanganatlösung (60 g KMnO<sub>4</sub> im Liter) versetzt und langsam bis zum Kochen erhitzt. Hierauf gibt man so lange konzentrierte Salzsäure zu der Lösung, bis die violette Farbe verschwunden ist und sich ein brauner Niederschlag von MnO<sub>2</sub> gebildet hat. Dieser wird abfiltriert und mit kochend heißem Wasser gewaschen, bis der Niederschlag sich kolloidal zu lösen und das Filtrat zu trüben beginnt. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis die Trübung verschwunden und alles Chlor ausgetrieben ist. Die im Filtrat vorhandene Schwefelsäure wird mit kochend heißer Bariumchloridlösung ausgefällt, der gebildete Bariumsulfatniederschlag abfiltriert, chlorfrei gewaschen und mit dem Filter verascht.

Beispiel für die Berechnung: Abgewogen wurden genau 10 g Viskose. Hiervon ist 1 g zur Analyse in Arbeit genommen. Die Analyse ergab 0,1916 g BaSO<sub>4</sub>. Das Molekulargewicht des Bariumsulfats ist 233,5, das des Schwefels 32. 0,1916 g BaSO<sub>4</sub> entsprechen somit

$$\frac{0,1916 \cdot 32}{233,5} \text{ g S oder in vH } \frac{0,1916 \cdot 32 \cdot 100}{1 \cdot 233,5} = 2,63 \text{ vH}$$

Schwefel.

Weiter bestimmt man den in den Verunreinigungen gebundenen Schwefel. In einem 250 cm<sup>3</sup> fassenden Meßkolben werden etwa 10 g Viskose abgewogen und in wenig Wasser gelöst (falls die Viskose weit gereift ist, setzt man noch etwas Ätznatronlösung hinzu). Hierauf füllt man den Kolben bis zur Marke mit einer gesättigten neutralen Kochsalzlösung. Man schüttelt den Kolbeninhalt kräftig durch, um ein Zusammenballen der Viskose beim Koagulieren zu verhüten, und läßt das Ganze etwa 1 Stunde stehen. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Viskose vollständig koaguliert ist, filtriert man einen Teil der Lösung, pipettiert 50 ccm davon in ein Becherglas, fügt einen Überschuß einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung zu und verfährt weiter wie oben beschrieben.

Die Berechnung des in den Verunreinigungen befindlichen Schwefels ist aus folgendem Beispiel zu ersehen:

Abgewogen wurden genau 10 g Viskose. Hiervon wurde  $\frac{1}{5}$ , d. h. 2 g, oxydiert. Das Bariumsulfat wog 0,1770 g.

$$\frac{0,1770 \cdot 32 \cdot 100}{2 \cdot 233,5} = 1,216 \text{ vH Schwefel}$$

Gesamt-Schwefel . . . . . = 2,630 vH  
 Schwefel in Verunreinigungen . . = 1,216 vH  
 Schwefel im Xanthogenat gebunden = 1,414 vH

Die Größe des Xanthogenatmoleküls findet man an Hand der folgenden Tabelle:

vH Zellulose in der Viskose	vH des an Xanthogenat gebundenen Schwefels			
	I. Phase C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	II. Phase C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	III. Phase C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>15</sub>	IV. Phase C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> O <sub>20</sub>
7,0 vH	2,765 vH	1,383 vH	0,922 vH	0,691 vH
7,1 vH	2,805 vH	1,402 vH	0,935 vH	0,701 vH
7,2 vH	2,844 vH	1,422 vH	0,948 vH	0,711 vH
7,3 vH	2,884 vH	1,442 vH	0,961 vH	0,721 vH
7,4 vH	2,923 vH	1,462 vH	0,974 vH	0,731 vH
7,5 vH	2,963 vH	1,481 vH	0,987 vH	0,741 vH
7,6 vH	3,002 vH	1,501 vH	1,001 vH	0,751 vH
7,7 vH	3,042 vH	1,521 vH	1,014 vH	0,760 vH
7,8 vH	3,081 vH	1,541 vH	1,027 vH	0,770 vH
7,9 vH	3,121 vH	1,560 vH	1,040 vH	0,780 vH
8,0 vH	3,160 vH	1,580 vH	1,053 vH	0,790 vH

Beispiel: Die untersuchte Viskose enthielt 7,4 vH Zellulose; gefunden sind 1,414 vH Xanthogenat-Schwefel. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Größe des Moleküls bei der betr. Viskose zwischen der Phase II und III liegt. Um zu berechnen, wieviel vH von jeder Phase in der Lösung vorhanden ist, verfährt man wie folgt:

Bezeichnen wir den vH-Gehalt der Viskose an der Phase II mit  $x$  und den Prozentgehalt an Phase III mit  $= 100 - x$ , so ist

$$0,01462 x + 0,00974 (100 - x) = 0,01414 \cdot 100$$

$$x = 90,5 \text{ vH}$$

$$100 - x = 9,5 \text{ vH}$$

Demnach entsprechen 90,5 vH der Viskose der Phase II und 9,5 vH der Phase III.

### F. Das Entlüften.

Das Entlüften des Viskose ist bei der Herstellung von Kunstseide oder Filmen außerordentlich wichtig. Luftblasen in der Spinnlösung verschulden ständiges Abreißen der feinen Einzelfasern, Bildung von Viskoseknoten und sind damit die Ursache einer ganzen Anzahl Unannehmlichkeiten. Auch das Verstopfen der feinen Löcher der Spinn-

düse wird häufig durch in der Viskose enthaltene Luftblasen veranlaßt. Die Luft gelangt hauptsächlich durch das beim Auflösen unvermeidliche Kneten und Rühren in die Viskose. Auch das zum Lösen benutzte Wasser ist im allgemeinen mehr oder weniger lufthaltig. Die Luft ist meist mikroskopisch in kleinen Bläschen in der ganzen Masse verteilt und kann durch energisches Evakuieren aus der Lösung entfernt werden. Die Entlüftung geschieht in den Viskosekesseln während der Reife; sie dauert also von der Beendigung der Filtration bis zum Verspinnen. Der Nutzeffekt beim Entlüften ist um so größer, je größer die an den luftleeren Raum grenzende Viskoseoberfläche und je geringer die Schichtdicke der Viskose ist. Man soll daher den Durchmesser der Reifekegel nicht zu klein nehmen. Die Kessel dürfen nur zu  $\frac{3}{4}$  gefüllt werden, um einen genügend großen luftleeren Raum über der Viskose zu schaffen und das Einsaugen der Viskoselösung in die Rohrleitung zu vermeiden. Die Dauer der Evakuierung läßt sich nicht generell angeben. Je größer die Viskosemenge, je dickflüssiger die Lösung, je größer die Schichtdicke und je kleiner die Oberfläche, um so länger muß entlüftet werden. In letzter Zeit sind verschiedene in der Industrie angewandte Verfahren bekannt geworden, die eine Verkürzung der Entlüftungsdauer bezwecken. So soll die Viskose beim Einfüllen in die Lagerkessel in dünner Schicht auf geeignete Flächen verteilt und hierbei entlüftet werden.

Die im Lösungswasser enthaltene Luft ist durch Evakuieren schlecht zu entfernen. Sie verursacht indessen nachträglich die Bildung von Luftbläschen in der Viskose. Um auch diesen Übelstand auszuschalten, ist es empfehlenswert, das Lösungswasser vor dem Gebrauch kurz aufzukochen.

Wenn es sich um die Entfernung von Luftblasen aus sehr dickflüssigen teigartigen Viskoßen handelt, so läßt sich verständlicherweise durch Evakuieren wenig ausrichten. In diesen Fällen verdrängt man die Luft aus der Masse durch langsames starkes Zusammenpressen. Hierbei streben die Luftblasen an die Peripherie und werden so aus der Lösung entfernt. Am besten erreicht man das Ziel, wenn man die teigartige Masse mit großer Gewalt durch einen nicht zu steilen Konus treibt.

## G. Reinigen der Viskose.

Als die Technik noch nicht im Besitz geeigneter Viskoseherstellungsverfahren und ebensowenig brauchbarer Regenerationsmethoden war, suchte man die Viskose vor ihrer Zersetzung von den Verunreinigungen zu befreien. Dieser Arbeitsgang ist angesichts der heute üblichen, sehr verbesserten Herstellungsverfahren der Viskose und der vorzüglichen Fällverfahren für Rohviskose völlig veraltet und wird in keinem Großbetriebe mehr durchgeführt. Die außerordentlich großen Viskosemengen

eines modernen Großbetriebes lassen eine derartige Viskosereinigung als äußerst kostspielig und technisch kaum durchführbar erscheinen. Eine kursorische Besprechung der bekanntgewordenen Verfahren dürfte daher völlig ausreichen. Die Viskose wird in allen Fällen zunächst koaguliert, in diesem Zustande von den Begleitprodukten durch Waschen mit Wasser oder Salzlösungen befreit und dann zur Weiterverarbeitung mit Hilfe einer verdünnten Ätznatronlösung wieder in Lösung gebracht. Aus der großen Zahl von Patenten seien im folgenden einige herausgegriffen: Nach den D.R.P. 187369 Kl. 29b, D.R.P. 183623 Kl. 29b usw. wird die Viskose durch Erwärmung auf 50 bzw. 80° C koaguliert und in Natronlauge wieder gelöst. Nach D.R.P. 209161 Kl. 29b soll die Koagulation durch Kohlensäure erreicht werden; nach D.R.P. 197086 Kl. 29b durch schweflige Säure bzw. Bisulfite, nach D.R.P. 237261 Kl. 120 durch 96 vH Alkohol, nach D.R.P. 228836 Kl. 120 durch Oxydationsmittel, besonders Kaliumpermanganat, und schließlich laut D.R.P. 234861 Kl. 29b durch Dialysieren der Viskose gegen Wasser oder Alkalilauge.

## H. Verarbeitung der Viskose.

Die Rückbildung der in der Viskose gelösten Zellulose durch Zersetzen des Xanthogenats hat für die Industrie auf Grund der Entdeckung verschiedener Fällverfahren, die aus Viskose wertvolle Gebilde herzustellen gestatten, große Bedeutung erlangt. Die stark alkalische Viskose läßt sich, wie leicht verständlich, durch sauer reagierende Stoffe oder solche, die leicht ihr Säureradikal abgeben, aber auch durch energische und lange dauernde Erhitzung fällen.

Die erstgenannte Arbeitsweise ist bis heute für die Viskoseindustrie die wichtigste geblieben, da sie bei richtiger Anwendung und entsprechender Wahl der Reagenzien stets gutes Zellulosehydrat liefert. Rohviskose, die außer Zellulosexanthogenat noch verhältnismäßig viel Nebenprodukte enthält, gibt beim Behandeln mit stark sauren Stoffen unter starker Schwefelwasserstoffausscheidung Zellulosehydrat, welches durch elementaren Schwefel stark verunreinigt ist. Der bei der Zersetzung der Viskose durch Säure stattfindende Reaktionsverlauf läßt sich etwa folgendermaßen beschreiben: Die Viskose besteht im wesentlichen aus einer Anzahl Zellulosexanthogenat-Natriummolekülen bestimmter Größe, die in einer durch Sulfide, Polysulfide, Thiokarbonate und andere anorganische und organische Verbindungen verunreinigten Natronlauge schweben. Bringt man diese Lösung mit einer verdünnten Säure zusammen, so werden wahrscheinlich in erster Linie die Verunreinigungen der Viskose zersetzt, wobei sich hauptsächlich Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, wenig Merkaptane und mehr oder minder kolloidaler Schwefel ausscheiden. Das Zellulosexanthogenat wird unter

Abspaltung des Natriums zunächst zum Koagulieren gebracht und durch weitere Einwirkung der Säure unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Hierbei treten die freigewordenen Zellulosehydratmoleküle zu einem mehr oder weniger dichten Gefüge zusammen. Bei weitgereifter Viskose oder bei langsamer, stufenweiser Fällung erfolgt dieser Zusammentritt träge, das Endprodukt besitzt infolgedessen eine lockere, wenig dichte Struktur. Ein derartiges Zellulosegebilde zeigt selbst im trockenen Zustande wenig Festigkeit, ist aber sehr geschmeidig, weich und im hohen Grade durchsichtig. Es besitzt gutes Reflexionsvermögen für Lichtstrahlen und zeigt daher hohen Glanz. War die Viskose in dessen jung oder verlief die Trennung des Zellulosemoleküls vom Dithio-karbonsäurerest schnell, so weist das erhaltene Gebilde große Dichte auf. Es sieht im getrockneten Zustande mager aus, fühlt sich hart und holzig an, ist sehr fest, reflektiert infolge seiner stets rauhen Oberfläche das Licht schlecht und hält die eingeschlossenen Verunreinigungen hartnäckig zurück.

Besondere Beachtung erfordert der bei der Fällung von Viskose freiwerdende Schwefelwasserstoff nach Art und Menge seiner Entstehung. Verläuft die Reaktion schnell, so bildet sich der Schwefelwasserstoff in Form von Bläschen, welche die zunächst entstehende Zellulosehaut beim weiteren Fortschreiten der Reaktion ins Innere des Viskosegebildes durchbrechen und es schwammig, mürbe und unansehnlich machen. Bei sachgemäßer Fällung darf demnach keine derartige Schwefelwasserstoffausscheidung stattfinden, die Fällungsflüssigkeit muß vielmehr imstande sein, die entstehenden Gase dauernd schnell zu lösen oder infolge ihrer Zusammensetzung chemisch zu binden. Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in reinem Wasser ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Ein Vol. Wasser absorbiert unter 760 mm Atm. Druck

bei 0° C	4,3706	Vol. Schwefelwasserstoffgas	
„ 5° C	3,9652	„	„
„ 10° C	3,5858	„	„
„ 15° C	3,2326	„	„
„ 20° C	2,9053	„	„
„ 25° C	2,6041	„	„
„ 30° C	2,3290	„	„
„ 35° C	2,0799	„	„
„ 40° C	1,8569	„	usw.

Die angeführten Zahlen zeigen, daß das Lösungsvermögen des Wassers für Schwefelwasserstoff mit zunehmender Temperatur stark abnimmt. Andere Stoffe, z. B. Alkohol, besitzen ein bedeutend höheres Lösungsvermögen für Schwefelwasserstoff. So löst ein Vol. Alkohol bei 0° und 760 mm Druck 17,9 Vol. H<sub>2</sub>S.

Ähnlich wie Alkohol verhalten sich alle organischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten, z. B. Glycerin und insbesondere Glukose. Aus diesen und anderen Gründen setzt man in der Praxis mit Erfolg dem Fällbad oft Glukose zu. Ferner läßt sich durch den Zusatz gewisser Salze die Schwefelwasserstoffentwicklung im Fällbad mildern. Hierbei spielen besonders solche Metalle eine Rolle, welche auch in schwach saurer Lösung leicht Sulfide bilden. Besonders Zinksalze haben sich in dieser Hinsicht als geeignet erwiesen. Wenn sie auch in dem stark sauren Fällbad kaum noch unlösliche Sulfide bilden dürften, so scheinen sie dennoch als Schwefelwasserstoffüberträger eine günstige Wirkung im Fällbad auszuüben. Ähnlich wie Zinksalze, nur in schwächerem Maße, wirken Magnesiumsalze. Im Laufe der Zeit hat man zur Verhinderung der Schwefelwasserstoffentwicklung im Fällbad noch andere, z. B. oxydierend wirkende Verbindungen u. ä. vorgeschlagen.

Übrigens scheidet junge Viskose stets größere Mengen von bläschenförmigem Schwefelwasserstoff aus als gereifte. Dieses Verhalten scheint mit der beim Reifen der Viskose stattfindenden Umwandlung der Monosulfide in Polysulfide zusammenzuhängen, welche beim Zusammentreffen mit Säure keinen Schwefelwasserstoff, sondern Polyschwefelwasserstoff ausscheiden. Dieser zerfällt in der sauren Lösung außerhalb des gefällten Gebildes in Schwefelwasserstoff und fein verteilten amorphen Schwefel, der eine starke Trübung des Fällbades hervorruft. Hierdurch findet auch die reichliche Schwefelablagerung auf der Oberfläche der Zellulosegebilde, die aus weit gereifter Viskose hergestellt sind, ihre Erklärung. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs ist besonders bei der Herstellung dickwandiger Viskosegebilde, z. B. Filmen, hinderlich, da stärkere Schichten von Zellulosehydrat auch im nassen Zustande Gase nur sehr schwer durchlassen. In der Praxis arbeitet man daher in solchen Fällen mit Bädern, welche die Zersetzung der Viskose so langsam wie möglich, oft erst im Laufe von Stunden bewirken.

Die Erzeugnisse aus Viskose werden bei ihrer Herstellung stets mechanisch auf Zug, Druck, Reibung usw. beansprucht. Um das Gebilde bereits bei seiner Entstehung möglichst widerstandsfähig zu machen, ist es wünschenswert, seine Quellbarkeit auf das geringstmögliche Maß herabzusetzen. Die Größe der Quellung hängt von der quellenden Substanz und vom Quellungsmedium ab. Da es sich hier um die Quellung eines einzigen Stoffes, nämlich Zellulosehydrat, handelt, interessiert lediglich der Einfluß des Quellungsmediums. Chloride, Chlorate, Nitrate, Bromide, Jodide und Cyanide erhöhen das Quellungsvermögen ganz bedeutend, während Azetate, Zitratre, Tartrate und insbesondere die Sulfate die Quellung vermindern, beide in der Weise, daß die Wirkung des folgenden Gliedes der Reihe immer größer ist, als die des vorher-

gehenden. Auch Nichtelektrolyte, wie z. B. organische Verbindungen, verringern die Fähigkeit zur Quellung.

Die Aufgabe der Viskose verarbeitenden Industrie besteht nun darin, die Zusammensetzung des Fällbades so zu wählen, daß ein Zellulosehydratgebilde entsteht, welches allen daran gestellten Forderungen im nassen und im trockenen Zustande möglichst weitgehend entspricht.

Die im Laufe der Zeit zur Fällung der Viskose vorgeschlagenen Verfahren lassen sich in vier große Gruppen teilen. 1. Die erste Gruppe umfaßt die Verfahren, bei denen die Koagulation und Zersetzung der Viskose mit Hilfe leicht dissoziierbarer Salze, welche ihr Säureradikal leicht abgeben, vorgenommen wird. 2. Die zweite Gruppe umfaßt Fällbäder, die aus sauren Salzen bestehen. 3. Die dritte Gruppe umfaßt die Fällung und Zersetzung der Viskose mit reinen Säuren. 4. Endlich ist es noch möglich, die Viskose durch Einwirkung leicht dissoziierbarer, aber ihr Säureradikal nicht abgebende, neutrale Salze zu koagulieren und in einem zweiten Nachbehandlungsbade durch Säuren bzw. saure Salze zu ersetzen.

Das erste technisch brauchbare Fällbad zur Regeneration der Viskose ist vom Engländer Stearn (D.R.P. 108 511 Kl. 29 b vom 18. Oktober 1898) vorgeschlagen worden. Es besteht aus einer Lösung von Ammoniumsalzen, besonders Chlorammonium vom spez. Gewicht 1,05—1,06.

Ammoniumsalze sind gut wasserlöslich. Trotzdem die Lösung neutral reagiert, ist der an das Ammoniumradikal gebundene Säurerest imstande, starke Alkalien wie Ätznatron weitgehend abzustumpfen, wobei Ammoniak entweicht. Hierauf beruht die Fähigkeit der Ammoniumsalze, die stark alkalische Viskose sehr rasch zu koagulieren. Diese Fähigkeit wird durch die aussalzende Wirkung, welche alle Elektrolyte kolloiden Lösungen gegenüber zeigen, noch verstärkt. Bei stundenlanger Einwirkungsdauer zersetzen die Ammonsalze die Zellulosexanthogenatverbindung in wasserunlösliches Zellulosehydrat unter Bildung von Ammoniumsulfid und hauptsächlich Ammoniumsulfhydrat. Die Reaktion verläuft um so schneller, je reifer die Viskose und je höher die Temperatur des Bades ist.

Die Verwendung von Fällbädern aus Ammoniumsalzen, die sehr milde und stufenweise auf die Viskose wirken und gute, hochglänzende Gebilde liefern, bedeutete für den damaligen Stand der Viskosefabrikation eine sehr wertvolle Bereicherung. Die Erfindung hat den Anstoß zur Weiterentwicklung der Entdeckung von Croß und Bevan gegeben. Das von Stearn empfohlene Ammoniumchlorid läßt allerdings das gefällte Zellulosehydrat zu stark quellen und vermindert damit die mechanische Widerstandsfähigkeit der entstehenden Gebilde. Diese Nachteile treten, wie bald erkannt wurde, bei Verwendung des billigeren



Ammoniumsulfats nicht auf, da die Sulfate die Quellbarkeit allgemein erniedrigen.

Ein Übelstand bei der Benutzung von Fällbädern aus Ammonsalzen besteht darin, daß die einzelnen Fasern im Faden durch die im Bade entstehenden Ammoniumsulfide bzw. Ammoniumsulfhydrate oder auch infolge unvollständiger Zersetzung des Zellulosexanthogenats miteinander verkleben. Dieser Nachteil wurde durch die patentierten Verfahren von Henckel von Donnersmark (D.R.P. 152743 und 153817 Kl. 29 b) im Jahre 1903 gehoben, nach denen die im Ammonbade gefällten Fäden mit geeigneten Schwermetallsalzen nachbehandelt oder diese Salze dem Ammonbade selbst zugesetzt werden sollen. Obwohl die Verwendung von Ammonsalzbädern im Vergleich mit anderen heute gebräuchlichen Fällverfahren verhältnismäßig teuer ist, wird ihre Anwendung heute noch in verschiedenen Kombinationen vorgeschlagen. In der Tat sind sie für manche Zwecke, z. B. bei der Herstellung von Filmen, wo ein sehr mildes, langsam wirkendes Bad erforderlich ist, schwer zu ersetzen und werden heute noch benutzt.

Die Versuche der Industrie, ein billigeres Bad zu finden, welches die Viskoselösung in einem Zuge zu brauchbaren Zellulosehydratgebilden zu regenerieren vermochte, blieben lange Zeit erfolglos. Insbesondere führten Versuche mit reinen Mineralsäuren trotz häufiger Änderung der Bedingungen nicht zum Ziel. Die stark durch Sulfide und andere Schwefelverbindungen verunreinigte Viskose lieferte bei der Zersetzung mit starken Mineralsäuren stets poröse, glanzlose, also unbrauchbare Erzeugnisse. Am 2. Mai 1905 meldete Dr. Max Müller in Altdamm ein Verfahren zur Herstellung von Gebilden aus Viskose in Deutschland zum Patent an, das unter der Nummer D.R.P. 187947 Kl. 29 b erteilt wurde. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Verwendung eines Fällbades aus Schwefelsäure, in der ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, aufgelöst ist. Die Müllersche Erfindung besteht also in der neuen Feststellung, daß Bisulfatlösung auch in Gegenwart von freier Schwefelsäure selbst bei Zimmertemperatur Viskose zu glänzenden Zellulosegebilden zu regenerieren vermag. Bald wurde indessen erkannt, daß nicht jede Viskose bei der Fällung im Müllerbad das gewünschte Resultat ergibt, sondern daß vielmehr die Reife der Viskose, ihre Alkalität und nicht zuletzt ihr Reinheitsgrad (worauf schon die Patentbeschreibung hinweist) eine wichtige Rolle spielen.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte das D.R.P. 287955 Kl. 29 b der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken (angemeldet 15. Februar 1912). Dieses Verfahren beseitigt auch beim Verspinnen von Rohviskose, wie ausdrücklich im Beispiel angegeben, alle Nachteile des Müller-Verfahrens durch Anwendung eines Fällbades, in dem die Säure halb gebunden, also als Bisulfat vorhanden ist, und

das außerdem einen Überschuß an neutralem Salz enthält. Das Verfahren ist für die Viskose verarbeitende Industrie von größter Bedeutung geworden, da es sich durch Billigkeit, Vollkommenheit und vielseitige Verwendungsmöglichkeit auszeichnet. Beide Verfahren (in der Praxis oft kurz als „Müller I“ und „Müller II“ bezeichnet) arbeiten mit Bisulfat, also mit halbgebundener Säure. Müller erkannte demnach als erster, daß außer den neutralen, leicht dissoziierbaren und spaltbaren Ammonsalzen auch halbgebundene Schwefelsäure ein geeignetes Fällbad ergibt.

Freie Säuren, besonders Mineralsäuren, und insbesondere Schwefelsäure zeigen meist beträchtliche Dissoziation. Hierbei gilt das Gesetz, daß die Aktivität einer Säure von der Konzentration der freien Wasserstoffionen abhängt. Die Schwefelsäure ist unter diesem Gesichtspunkt am stärksten; sie zerfällt beispielsweise bei einer Konzentration von 98 g in 10 l Wasser zu etwa 50 vH in die Ionen  $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  und bei höherer Konzentration noch teilweise in  $\text{SO}_4\text{H}^- + \text{H}^+$ -Ionen. Infolge dieser starken Dissoziation läßt sich die Säure als solche zur rationellen Fällung von Rohviskose nicht verwenden, denn bei der sehr schnell verlaufenden Zersetzungsreaktion werden plötzlich große Mengen Schwefelwasserstoff frei, die keine Zeit haben, sich in der Fällflüssigkeit zu lösen, so daß sie als Bläschen entweichen und das gefällte Gebilde unansehnlich machen. Die Technik mußte deshalb nach einer Schwefelsäureverbindung suchen, die einen geringeren Dissoziationsgrad aufweist. Dieser Forderung entspricht das von Müller vorgeschlagene Natriumbisulfat in hervorragendem Maße. Eine weitere Zurückdrängung der Dissoziation wurde durch Zugabe von neutralem Natriumsulfat zum Fällbad nach D.R.P. 287 955 erreicht. Eine solche Herabsetzung des Dissoziationsgrades ist naturgemäß nur bei mehrwertigen Säuren möglich. In der Tat sind einwertige Mineralsäuren in der Viskoseindustrie bis jetzt nicht angewandt worden. Ein weiterer Vorteil bei Anwendung von schwefelsauren Salzen liegt in ihrer Eigenschaft, die Quellung des regenerierten Zellulosehydrats zu vermindern. Dies ist ein weiterer Grund für die bevorzugte Verwendung der Schwefelsäure bzw. ihrer Verbindungen zur Viskosefällung. Vor der Anmeldung des D.R.P. 287 955 sind die den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken gehörigen D.R.P. 240846 Kl. 29b vom 26. September 1908 und D.R.P. 260479 Kl. 29b vom 16. September 1922 beim Patentamt eingereicht worden. Hiernach wird die Azidität der Schwefelsäure einmal durch Magnesiumsulfat, bzw. Natriumsulfat + Zinksulfat + Ammoniumsulfat, ein andermal durch Zusatz von organischen Stoffen mit alkoholischem Charakter und Fettsäuren, insbesondere aber Glukose, heruntersetzt. An den Beispielen dieser Patentschriften erkennt man, daß die Anmelder vom Ammoniumsulfatbade ausgegangen sind, die all-

zu milde Wirkung des letztgenannten Salzes durch einen Zusatz von Schwefelsäure behoben und die H-Ionenkonzentration durch Zusatz von Sulfaten und organischen Stoffen wieder zurückgedrängt haben. Beide Fällbäder sind zur Regeneration von Rohviskose gut geeignet, und zwar besonders dann, wenn man ihre Zusammensetzung der Reife und Alkalität der Viskose entsprechend anpaßt. Die Wirkung der Glukose im Fällbad ist noch unklar.

Man hat auch versucht, organische Säuren zur Fällung von Viskose zu verwenden, z. B. nach D.R.P. 274550 Kl. 29b vom 14. April 1912 (Milch- und Glykolsäure), nach D.R.P. 283286 Kl. 29b vom 16. April 1913 (Zitronen- und Weinsäure) usw. Gewöhnlich werden noch Salze derselben Säure zugesetzt. Diese Verbindungen sind indessen heute noch so teuer, daß die Anwendung dieser Verfahren im Großbetrieb kaum in Frage kommt.

Unter dem Einfluß der beiden Müller-Verfahren haben natürlich eine Reihe von Erfindern versucht, neue Fällungsmethoden für Viskose auszuarbeiten. So sind eine ganze Reihe von Patenten entstanden, deren vollständige Aufzählung indes hier zu weit führen würde. Die Erfindungen bestehen im wesentlichen in verschiedenen Kombinationen der Müller-Verfahren, wobei den Bädern häufig noch mehrwertige Alkohole, Fettsäuren und andere organische Stoffe wie Benzolverbindungen u. ä. zugesetzt werden. Neuerdings beschäftigt sich die Technik besonders mit dem Problem der Herstellung äußerst feinfädiger Viskoseseide, wobei die geeignete Zusammensetzung der Fällbäder eine wesentliche Rolle spielt.

Die bisher übliche Kunstseidenfaser von ca. 7 Deniers übertrifft an Dicke die Naturseide um das Mehrfache. Ein derartig starker Faden fällt bei geringfügigen Schwankungen in der Zusammensetzung des Fällbades oft wenig elastisch aus und besitzt geringe Deckkraft, ein Nachteil, der besonders bei der Weiterverarbeitung der Seide sich störend bemerkbar macht. Je feiner die einzelnen Fasern im Faden sind, desto wertvollere mechanische Eigenschaften besitzt er. Zu ihrer Herstellung hat man bereits verschiedene Wege eingeschlagen.

Gewöhnlich streckt man den noch nicht vollständig fixierten Faden im koagulierten Zustande, indem man aus Spinndüsen mit den normalen Spinnlöchern von 0,1 mm Durchmesser eine geringere Menge Viskose ausfließen läßt, als zum Spinnen der normalen Faser erforderlich ist. Bei Anwendung von besonderen Fällbädern (vgl. z. B. D.R.P.-Anmeldung B. 90858 und B. 91229 Kl. 29b) läßt sich auf diese Weise eine äußerst feine Faser spinnen. Die Geschwindigkeit, mit der die Viskose aus der Düse austritt, ist naturgemäß innerhalb gewisser Grenzen von der Geschwindigkeit abhängig, mit der der Faden aufgespult wird. Die Erzielung guter Resultate hängt bei dieser Arbeitsweise nicht nur von

der Zusammensetzung des Fällbades, sondern auch vom präzisen Arbeiten der Spinnmaschine ab.

Ein anderes Verfahren, eine Verfeinerung der Kunstseidenfäden zu erreichen, besteht darin, den Zellulosegehalt der Spinnviskose zu verringern, so daß die entstehenden Gebilde stärker schrumpfen. Da das Verspinnen einer derartigen Viskose gewisse Schwierigkeiten bietet, ist die Verfeinerung des Fadens nach dieser Arbeitsmethode nur bis zu einer gewissen Grenze möglich.

Neuere Versuche haben nun auch gezeigt, daß es bei Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen gelingt, mit Mineralsäuren, hauptsächlich Schwefelsäure, ohne Salzzusatz dennoch gute Zellulosegebilde aus Rohviskose herzustellen. Besonders wichtig ist dabei der Reifegrad der Viskose, die Säurekonzentration im Bade und schließlich die Dauer des Fadendurchgangs durch das Bad. Nach dem D.R.P. 282789 Kl. 29b der Vereinigten Glanzstoffabriken A.G. vom 27. November 1913 soll man glänzende Gebilde erhalten, wenn man eine ungereinigte Viskose vor Erreichung der Phase  $C_{12}$  und  $C_{18}$  in einer schwachen Schwefelsäurelösung von nur 10 vH und darunter fällt, und die Strecke, die der Faden im Bade zurücklegt, bei einer Spinnengeschwindigkeit von 40 m in der Minute nur etwa 3 cm lang macht. Ein Anwärmen des Bades ist dabei nicht notwendig; es genügt, wenn das Bad Zimmertemperatur besitzt. Laut Schweiz. P. 70124 will dieselbe Firma zu gleichem Resultat gelangen, wenn 4 Tage alte Viskose in 10 vH Schwefelsäure bei 25° C Badtemperatur gefällt wird. Nach Franz. P. 467164 wird zur Fällung eine wenigstens 8 Tage alte Viskose empfohlen, die mit wenigstens 20 vH Schwefelsäure bei 40° C und 10–15 cm Badlänge regeneriert werden soll.

Auch Kohlensäure soll zur Regeneration von Viskose brauchbar sein, und zwar in Form von Feuerungsgasen mit 5–15 vH Kohlensäure (vgl. franz. P. 457633 von J. E. Brandenberger). Trotz der großen Zahl von Patenten, welche hier nicht alle angeführt werden können, bleibt es fraglich, ob die Fällung der Viskose mit reiner Säure gegenüber den Verfahren, welche saure Salzlösungen benutzen, in der Praxis konkurrieren kann.

Außer Bisulfaten sind noch andere saure Salze zum Fällen von Viskose vorgeschlagen worden, wie z. B. Natriumbikarbonat und besonders Natriumbisulfat, das auch in Verbindung mit anderen Salzen empfohlen worden ist (s. franz. P. 400577 und Ver. St. Am. 816404). Die nach diesem Verfahren hergestellten Viskosegebilde sind nur koaguliert und bedürfen deshalb zur vollständigen Umwandlung in Zellulose einer Nachbehandlung. Außerdem liefern saure oder neutrale Salze der schwefligen Säure Zellulosegebilde, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von den mit Schwefelsäure bzw. Sulfaten hergestellten unterscheiden. Diese Eigenschaft

der Sulfite scheint mit ihrem Reduktionsvermögen zusammenzuhängen. Schließlich vermögen auch einige Neutralsalze Viskoselösungen vom bestimmten Reifegrade zu koagulieren. Nachdem das Gebiet der sauren Salze und Säuren fast erschöpft war, wurde die Verwendung von Neutralsalzen, die leicht dissoziieren, aber ihr Säureradikal an Natriumhydroxyd nicht abtreten, zu Fällzwecken patentiert. So entstanden das brit. P. 24045 (1911) von J. E. Brandenberger, das die Fällung von Viskose mittels Thiosulfaten schützt; das D.R.P. 290832, Kl. 29b, vom 16. Februar 1913 (Fällen von Viskose mit Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen, denen ein Ammonsalz zugesetzt worden ist) und noch viele andere. Auch Verbindungen zwischen organischen Stoffen und sauren anorganischen Salzen hat man zur Fällung der Viskose vorgeschlagen. So verwendet man nach D.R.P. 307811, Kl. 29b, angemeldet 20. Juni 1913, von Lange und Walther zur Viskosefällung Salze der Oxymethylester der schwefligen Säure und sonstige Aldehydbisulfite sowie Reduktionsprodukte der Aldehydbisulfite wie Sulfoxylate. Diese Bäder vermögen sämtlich die Viskose nicht zu zersetzen, sondern nur zu koagulieren.

Endlich gibt es auch Verfahren, bei welchen eine besonders zusammengesetzte Viskose in starken Mineralsäuren versponnen wird. Im allgemeinen erhält die Viskose einen Zusatz von organischen oder anorganischen Verbindungen, die schneller als Zellulosexanthogenat mit Säure reagieren. Ein Verfahren dieser Art ist im D.R.P. 337984, Kl. 29b, vom 3. Dezember 1911, der Chemischen Fabrik von Heyden A. G. beschrieben. Hier wird der Viskose Ammoniak zugesetzt.

### III. Verwendung der Viskose zur Herstellung von Kunstseide.

Die in der Viskose gelöste Zellulose läßt sich in der verschiedensten Form regenerieren.

Im folgenden soll das wichtigste Verwendungsgebiet der Viskose, nämlich die Herstellung von Kunstseide aus Viskose, besprochen werden. Hierzu ist zunächst eine ausführliche Beschreibung der erforderlichen Apparatur notwendig.

#### 1. Spinnapparatur und Spinnverfahren.

**a) Spinndüse.** Der Kunstseidenfaden besteht aus einem Bündel einzelner Fasern, die im fertigen Faden mehr oder weniger verzwirrt sind. Die gereifte und entlüftete Viskose wird durch hütchenartige Siebe, sog. Spinndüsen, mit äußerst feinen Öffnungen in das Regenerationsbad hineingespritzt, wo die feinen, rundlichen Viskosestrahlen zu

Zellulosehydratfasern erstarren. Die Lochzahl der Düse entspricht der Zahl der Einzelfasern im Faden und richtet sich nach der Stärke des Fadens. Die so erhaltenen rohen Zellulosefasern werden außerhalb des Fällbades fortlaufend aufgewickelt. Die Spinndüsen können aus verschiedenem Material bestehen; am besten haben sich solche aus Platin bewährt. Die Düsen haben eine zylindrische Form, eine Spinnoberfläche von 12 mm Durchmesser, die indessen für die Herstellung besonderer Titer auch größer gewählt wird, eine Höhe von ca. 10 mm und einen Rand von 2—2,5 mm. Der Griff und die Festigkeit der fertigen Seide ist am besten, wenn die Größe der Spinnöffnungen 0,1 mm im Durchmesser nicht übersteigt. Die Löcher sollen auf der Düsenoberfläche schachbrettartig angeordnet sein. Radiale Anordnung der Löcher hat sich als unbrauchbar erwiesen, da das Fällbad in diesem Fall schwer zum Zentrum der Düse gelangen kann, was fortwährende Klumpenbildung verursacht und das Spinnen außerordentlich erschwert.

Zweckmäßig werden die Löcher in Kreisen angeordnet, die einen Mindestabstand von 1,5 mm voneinander haben müssen. Die einzelnen Löcher sollen mindestens 2 mm voneinander entfernt sein. Die Düsen sind meist aus 0,3—0,35 mm Blech gefertigt. Schwächere Siebböden würden sich beim Durchdrücken der Viskose ausbeulen („bombieren“) und so die Gleichmäßigkeit der Spinnöffnungen beeinträchtigen. Der beim Bohren der Öffnungen entstehende Grat muß beseitigt und die ganze Innenfläche der Düse sorgfältig geglättet sein. Eine normale Spinndüse wiegt 2,5—3,5 g.

Die Stärke der Einzelfaser soll möglichst 7 Deniers nicht übersteigen. Infolgedessen haben die Spinndüsen die zur Herstellung eines Fadens

von 100 ds. dienen sollen,	14—15 Löcher	
bei 110 „ . . . . .	16—17 „	
„ 120 „ . . . . .	18—19 „	
„ 130 „ . . . . .	19—20 „	
„ 140 „ . . . . .	20—21 „	
„ 150 „ . . . . .	22—24 „	
„ 180 „ . . . . .	27—28 „	
„ 200 „ . . . . .	30—31 „	
„ 250 „ . . . . .	37—38 „	
„ 300 „ . . . . .	44—45 „	
„ 330 „ . . . . .	49—50 „	usw.

Düsen mit mehr als 30 Bohrungen zeigen gewöhnlich größere Abmessungen als oben angegeben.

Zur Befestigung der Düse an der gläsernen Viskosezuleitung dient eine aus säurefestem Material hergestellte Verschraubung. Diese besteht aus einem mit Außengewinde versehenen, auf dem Glasrohr befestigten Rohrstützen und einer Kappe mit passendem Innenge-

winde, die ein Loch zur Aufnahme der Düse besitzt. Die Verschraubung wird mit einem Ring aus gutem Flaschengummi gegen das Glasrohr abgedichtet. (Bei Anwendung mehrerer Ringe wird meist nur unvollkommene Dichtung erreicht.) Zwischen der Düse und dem Glasrohr befestigt man oft noch zur letzten Reinigung der Spinnlösung ein feineschichtiges Nickelsieb oder ein Scheibchen Batist.

**b) Kerzenfilter.** Bevor die Viskose in das meist S-förmig gebogene Glasrohr gelangt, welches die Düse trägt, wird sie in einem kerzenförmigen Hartgummifilter noch einmal sorgfältig von allen mechanischen Verunreinigungen befreit, die sie unter Umständen beim Passieren der Maschine aufgenommen hat. Das Filter besitzt einen geriffelten Kern, welcher die aus Watte und Stoffen bestehende Filterschicht trägt. Die Einschaltung eines derartigen Filters hat sich bisher nicht umgehen lassen.

**c) Titerpumpe.** Die Stärke des Kunstseidefadens hängt bei gleichbleibendem Zellulosegehalt der Viskose von der aus der Düse austretenden Viskosemenge und der Abzugsgeschwindigkeit des gewonnenen Fadens ab. Ungleichmäßige Viskosezufuhr liefert ungleichmäßige und daher unbrauchbare Fäden. Die Kunstseide verarbeitende Industrie fordert Seide, die im Gesamt- und Einzeltiter absolut gleichmäßig ist. Es ist nun praktisch unmöglich, die Viskose, die der Spinnmaschine in geschlossener Rohrleitung unter einem Druck von etwa 2–2,5 Atm. zugeleitet wird, auf eine große Anzahl von Spindüsen so zu verteilen, daß jede stets die gleiche Menge Viskose zugeführt erhält. Die Verstopfung einiger Löcher bei einer Anzahl von Düsen würde beispielsweise bereits Ungleichmäßigkeiten bei den Nachbardüsen hervorrufen. Dieses Problem ist durch die Erfindung der sog. Titerpumpe gelöst, die trotz des anfänglichen Widerstandes einiger Fachleute bald unentbehrlich wurde. Interessant sind heute Urteile, wie das von Dr. Franz Becker in seinem Buch: Die Kunstseide: „Ein bekannter Kunstseidenfachmann urteilte daher sehr treffend, als er die Spinnpumpen ebenso wie die Zwirnhaspelmaschine eine Kinderkrankheit der Kunstseidenfabriken nannte.“ Heute ist eine Kunstseidenspinnmaschine ohne Titerpumpen nicht denkbar. Die Titerpumpe preßt unabhängig von dem vorhandenen Widerstand in gleichen Zeiträumen stets die gleiche Viskosemenge durch die Spindüse hindurch. Bei 40 m pro Minute Abzugsgeschwindigkeit und 7,6 vH Zellulose in der Viskose beträgt diese Menge

für 130 Deniers . . . . .	6,5– 6,6 g
„ 150 „ . . . . .	8,0– 8,5 g
„ 200 „ . . . . .	10,5–11,0 g
„ 260 „ . . . . .	13,7–13,9 g
„ 300 „ . . . . .	16,0–16,2 g
„ 320 „ . . . . .	16,7–17,0 g usw.

Die angeführten Zahlen verschieben sich naturgemäß, wenn die Abzugsgeschwindigkeit und der Zellulosegehalt der Viskose geändert wird. Verstopfen sich einige Löcher der Düse, so werden die übrigen Einzelfasern des Fadens entsprechend dicker, so daß das Gewicht des Fadens von bestimmter Länge immer dasselbe bleibt. Sind mehr als die Hälfte der Spinnlöcher verstopft, so sind die noch offen gebliebenen Löcher für gewöhnlich nicht mehr imstande, die von der Titerpumpe gelieferte Viskose schnell genug austreten zu lassen, infolgedessen wird die Düse ausgebeult („bombiert“). Das Dickerwerden der einzelnen Fasern und die Düsenbombage sind sehr unangenehme Nachteile der Titerpumpen. Aufgabe der Maschinenbaufabriken ist es, durch Vervollkommnung der Titerpumpen auch diese Nachteile zu beheben. Da beim Verstopfen einiger Spinnöffnungen die Viskose aus den offen gebliebenen Löchern mit größerer Geschwindigkeit austritt, so beginnt in diesem Fall der Faden beim Spinnen durchzuhängen. Durch das Schlappwerden des Fadens merkt der Arbeiter, aber leider zu spät, daß die Düse verstopft ist.

Es gibt verschiedene Systeme von Titerpumpen. Heute sind am gebräuchlichsten Kolbenpumpen, bei denen die Menge der ausgepreßten Viskose vom Kolbenhub abhängt, und Zahnradpumpen, bei welchen die Viskosemenge durch die Breite des Zahnrades und die Größe der Zähne bestimmt wird. Da der Kolbenhub, die Breite des Zahnrades und die Größe der Zähne stets unveränderliche Größen sind, kann die Viskosemenge nur durch die Rotationsgeschwindigkeit der Antriebswelle reguliert werden. Die mit einer Titerpumpe zu fördernde Viskosemenge läßt sich wie folgt berechnen:

Der Durchmesser der Abzugsrolle sei =  $d$ , die Zahl ihrer Umdrehungen in der Minute =  $n$ , die Stärke des Fadens sei  $D$  Deniers (wobei „Denier“ das Gewicht eines 10000 m langen Fadens bedeutet), so ist das Gewicht des in der Minute abgezogenen Fadens:

$$\frac{\pi \cdot d \cdot n \cdot D}{10000}.$$

Die Viskose enthalte 7,6 vH Zellulose. Der fertige Faden besitzt gewöhnlich etwa 9 vH Feuchtigkeit, infolgedessen erhält man aus 100 g Viskose:

$$7,6 + \frac{7,6 \cdot 9}{100} = 8,3 \text{ g fertige Seide.}$$

Die Titerpumpe muß also

$$\left( \frac{\pi \cdot d \cdot n \cdot D}{10000} \right) : 8,3 \cdot 100 = \frac{\pi \cdot d \cdot n \cdot D}{8,3 \cdot 100} \text{ g Viskose}$$

in der Minute liefern.



Die für eine bestimmte Fadenstärke erforderliche Tourenzahl der Antriebswelle wird bei einer Kolbenpumpe mit zwei Kolben folgendermaßen berechnet:

Der Durchmesser des Pumpenkolbens sei 8 mm, der Kolbenhub 5,5 mm. Dann ist der Inhalt des angesaugten Raumes:

$$\pi r^2 \cdot 0,55 \text{ cm} = \frac{22 \cdot 4^2 \cdot 0,55}{7 \cdot 100} = 0,275 \text{ cm}^3.$$

Da die Pumpe zwei Kolben besitzt, so werden bei einer Umdrehung

$$0,275 \cdot 2 = 0,55 \text{ cm}^3 \text{ Viskose}$$

geliefert. Das spez. Gewicht der Viskose ist 1,13, infolgedessen fördert die Pumpe bei einer Umdrehung

$$0,55 \cdot 1,13 = 0,63 \text{ g Viskose.}$$

Nach der obigen Tabelle muß die Pumpe zur Herstellung von Kunstseide von 150 Deniers 7,9 g Viskose in der Minute auspressen; danach muß die Pumpe

$$\frac{7,9}{0,63} = 12,5 \text{ Umdrehungen in der Minute}$$

machen. Da die Pumpe von einem Schraubenrad mit 22 Zähnen getrieben wird, welches in eine doppelgängige Schneckenantriebswelle eingreift, muß die Antriebswelle in der Minute

$$\frac{22 \cdot 12,5}{2} = 138 \text{ Umdrehungen}$$

machen.

Alle Pumpen werden mit Hilfe eines Klemmbocks, der sog. „Pumpenbrücke“, an der Maschine befestigt. Die Pumpenbrücke verbindet die Titerpumpe einerseits mit dem Viskosezuführungsrohr, andererseits mit einem zweiten Klemmbock, der sog. „Schwenkrohrbrücke“, welche das Kerzenfilter trägt. Die beschriebenen Vorrichtungen stellen, abgesehen vom Maschinengestell, mit dem Antrieb die wesentlichsten Teile der Spinnmaschine dar.

Im übrigen wird der Charakter der Spinnmaschine durch die Aufnahmevorrichtung für die erzeugten Fäden bestimmt. An sich sind die verschiedensten Organe für diesen Zweck verwendbar, indessen sind heute nur zwei gebräuchlich: Zentrifugen und Spulen.

**d) Zentrifugungsverfahren.** Der Vorschlag, die ersponnenen Kunstfäden in rasch umlaufenden Spinntrommeln zu sammeln, ist bereits in dem von Charles Fred. Topham in London am 22. Dezember 1900 angemeldeten D.R.P. 125947, Kl. 29a, zum erstenmal ausgesprochen. Indessen fand das Verfahren zunächst längere Zeit keine praktische Anwendung, da es zu kompliziert schien. Allerdings wurde in einzelnen

größeren Kunstseidenfabriken mit Erfolg eifrig an der Vervollkommnung dieses Verfahrens gearbeitet. Die zunächst geheimgehaltenen Erfahrungen sind durch Vermittlung einiger Maschinenfabriken in den letzten Jahren (etwa seit dem Jahre 1920) auch der übrigen Industrie bekanntgeworden. Im übrigen scheint es fast, als ob das Topfspinnverfahren seine heutige große Beliebtheit zum Teil einer geschickten Propaganda verdankt. Gewiß hat es gegenüber anderen Arbeitsmethoden Vorzüge; es würde aber ein Fehler sein, seine Nachteile zu verkennen. Die Vorzüge des Topham-Verfahrens sind gegenüber dem Spulungsverfahren im wesentlichen:

1. Wegfall des Zwirnens und infolgedessen
2. Ersparnis an Arbeitskräften
3. schnelles und bequemes Waschen der sauren Fäden und daher Ersparnis an Waschwasser.
4. Wegfall der großen Anzahl der sonst unentbehrlichen Spulen.
5. Kürzerer Arbeitsgang, deshalb größere Schonung der erzeugten Fäden.

Diesen Vorzügen stehen in der Hauptsache folgende Nachteile gegenüber:

1. Das Zentrifugenverfahren gestattet nur die Herstellung von Fäden größeren Titers, etwa über 100 Deniers.
2. Oft ist ein Nachzwirnen der fertigen Fäden notwendig.
3. Die erforderlichen Spinnmaschinen sind empfindlich und kompliziert und benötigen im Vergleich zu Spulenmaschinen viel Reparatur. Der schnellere Verschleiß der wichtigsten und zugleich teuren Unterteile der Maschinen erfordert auch eine schnellere Amortisation.
4. Die nassen, sauren Fäden lassen sich schwieriger und langsamer in Strangform bringen; infolgedessen ist eine größere Anzahl von Haspelmaschinen erforderlich.
5. Das Topfspinnverfahren erfordert eine geeignete Fällbadzusammensetzung, so sind beispielsweise Koagulationsbäder nicht zu gebrauchen. Wenn es nicht auf die Herstellung äußerst feinfädiger Kunstseide ankommt, so ist beim Vorhandensein guter Maschinen das Zentrifugensystem vorzuziehen.

Der das Spinnbad verlassende Faden (Abb. 8) wird hierbei über eine Führungsrolle geleitet und durch einen Glastrichter mitten in die mit großer Geschwindigkeit rotierende Zentrifugentrommel eingeführt. Der aus dem Trichter austretende Faden wird infolge der Zentrifugalkraft an die Wandung der Trommel geschleudert. Bei modernen Topham-Spinnmaschinen gibt man dem als Fadenführer dienenden Trichter eine auf- und abgehende Bewegung, so daß sich die Fäden in der Trommel in steigenden und fallenden Schichten legen. Der Faden

tritt dabei aus dem Trichter rechtwinklig gegen die Innenwandung der Schleuder aus und erhält infolge der Rotation der Trommel eine Zwirnung. Das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Lieferrolle (+ ca. 10 vH Gleitverlust) zu der Umlaufgeschwindigkeit der Trommel bestimmt die Stärke des Dralls, den der Faden erhält. Da heute mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 40–60 m in der Minute in der Praxis gearbeitet wird und der Faden mindestens eine Zwirnung von 120 Drehungen per Meter haben muß, errechnet sich die Drehzahl der Schleuder auf 5300–6600 Touren in der Minute. Im übrigen ist die Tourenzahl der Trommel nicht nur von der gewünschten Zwirnung, sondern auch von dem Gewicht des nassen Fadens und vom Trommeldurchmesser abhängig. Je größer das Gewicht, d. h. je stärker der Faden, desto langsamer kann die Trommel rotieren, da die Größe der Fliehkraft bei derselben Tourenzahl vom Gewicht des rotierenden Körpers abhängt. Eine angenäherte Berechnung der Zentrifugalkraft nach der Formel:

$$\frac{G \cdot v^2}{9,81 \cdot r} = \text{Fliehkraft}$$

(wobei  $G$  das Gewicht des Fadens von der Länge des halben Trommeldurchmessers,  $v$  die Geschwindigkeit seines Schwerpunktes in Metern und  $r$  die Entfernung des Schwerpunktes von der Drehachse in Metern sind) ergibt, daß bei einer gewöhnlichen Schleuder von etwa 15 cm Durchmesser und 10 cm Tiefe für Fadenstärken von 1000 Deniers nur 2200 Touren, bei 150 Deniers aber schon 5600 Touren erforderlich sind. Diese Zahlen entsprechen annähernd den praktischen Verhältnissen.

Die hohe Tourenzahl, welche die Zentrifuge machen muß, erfordert äußerst sorgfältig und dauerhaft gebaute Antriebsmechanismen und elastische Lagerung der Antriebsspindel. Zum Antrieb der Spindel, auf deren oberen Ende der Spinnkopf sitzt, benutzte man anfangs Schnurantrieb, wie er heute in ähnlicher Weise bei Ringzwirnmaschinen angewandt wird. Dieser Antrieb konnte sich indessen nicht einbürgern, da ihm verschiedene Nachteile anhafteten. Im Laufe der Zeit hat man alle erdenklichen Möglichkeiten für einen sicheren, billigen Spindeltrieb probiert. Heute sind besonders folgende Systeme verbreitet:

1. Der Schneckenradantrieb,
2. der Einzelmotorantrieb und
3. der Antrieb mit Hilfe von Wasserturbinen.

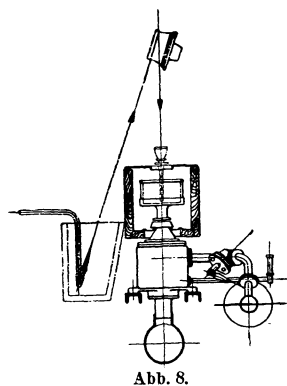


Abb. 8.

Der Schneckenantrieb ist bei guter Konstruktion zuverlässig, er ist jedoch im Betrieb nicht billig, erfordert gewissenhafte Aufsicht und viel Reparatur (besonders der Lagerbüchsen). Am vollkommensten ist wohl der Antrieb mittels Einzelelektromotoren, besonders nachdem man neuerdings hierfür nicht mehr auf die alleinige Verwendung von

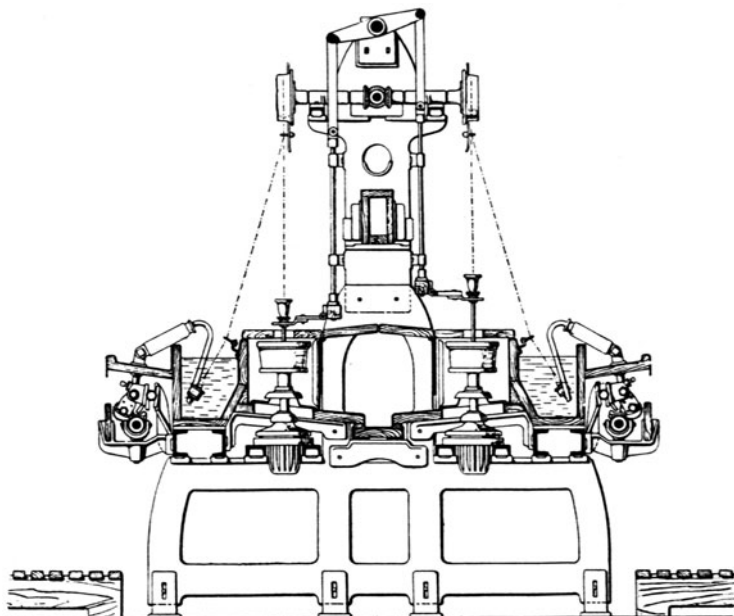


Abb. 9. Doppelseitige Spinnmaschine nach dem Topham-System.

Gleichstrom angewiesen ist. Er erfüllt am besten die von der Technik gestellten Forderungen. Eine doppelseitige Spinnmaschine nach dem Topham-System mit Elektromotorenbetrieb der Maschinenfabrik Haubold in Chemnitz zeigt Abb. 9. Diese Fabrik baut auch Zentrifugenspinmaschinen mit Wasserturbinenantrieb, die sich in der Praxis glänzend bewährt haben sollen. Zwar ist der Wasserverbrauch nicht gering, und das Wasser muß den Antrieben mit hohem Druck zugeführt werden, doch sollen sich die Maschinen im Betriebe denen mit Elektromotoren getriebenen gleichwertig gezeigt haben.

Die nach dem Zentrifugensystem gesammelten Fäden kommen in Form eines festen abgeschleuderten Fadenkuchens zum Haspeln, um sogleich in Strangform gebracht zu werden. Die Stränge werden dann unter einer Rieselvorrichtung kurze Zeit von den noch anhaftenden Säuren und Salzen freigewaschen und im gespannten Zustande getrocknet. Die so erhaltenen Rohkunstfäden müssen, um Glanz und Griff zu

erhalten, noch eine Nachbehandlung durchmachen, auf die weiter unten eingegangen wird. Aus der Abb. 10 (Vorderansicht) sind die wesentlichsten Teile einer Zentrifugenspinnmaschine ersichtlich.

e) **Spulungsverfahren.** Das Aufwickeln der aus dem Fällbad kommenden Fäden auf Spulen ist älter als das Topfverfahren. Trotz mannigfacher Nachteile ist das Spulungsverfahren noch immer unentbehrlich, wenn es sich um die Herstellung von Kunstfäden feinen Titers handelt. Seide von 60—80 Deniers kann nur auf Spulenspinnmaschinen hergestellt werden, da der äußerst feine, im nassen Zustande wenig haltbare Faden den Zug der Schleuder nicht aushält und außerdem zu seiner Zwirnung außerordentlich hohe Drehzahlen der Zentrifuge erfordert. Auch ist die Schleuder bei normaler Tourenzahl nicht imstande, den feinen, leichten Faden in regelmäßigen Lagen zu sammeln.

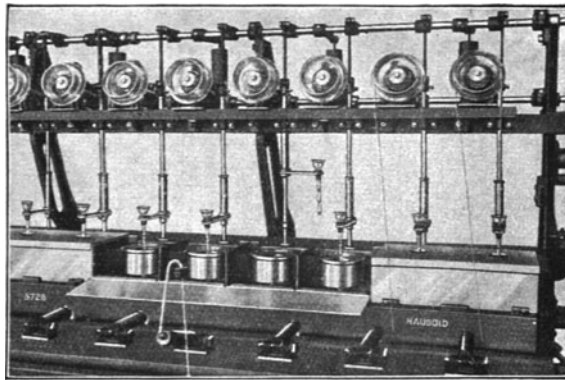


Abb. 10. Zentrifugenspinnmaschine (Vorderansicht).

Die Arbeitsweise auf der Spulenspinnmaschine ist denkbar einfach. Der dem Fällbade entsteigende Faden wird über eine Changiervorrichtung auf eine Spule geleitet, wo er in gekreuzten Lagen aufgewickelt wird. Die Maschine ist in ihrer Konstruktion einfach und erweist sich daher im Betrieb als sehr sicher und billig.

Abb. 11 zeigt eine Spulenspinnmaschine der Firma Carl Hamel in seitlichem Schnitt. Der aus dem beliebig zusammengesetzten Fällbad kommende Faden wird auf einer Spule so lange aufgewickelt, bis die Fadenschicht eine Stärke von ca. 12 mm erreicht hat. Dann wird der Faden der danebenliegenden Spule zugeführt, so daß die Fadenbildung keine Unterbrechung erleidet. Die fertig bewickelte Spule wird zur Wäscherei gebracht und statt ihrer eine neue auf die Maschine aufgesteckt. Die gebräuchlichen Spulen haben etwa 80 mm Durchmesser und sind etwa 140 mm lang. Die Spulen rotieren in einem Tropftroge, der auch zur Aufnahme eines Nachbehandlungsbads dienen kann. In-

folgedessen ist das Spulensystem zur Herstellung von Kunstfäden mit Hilfe eines sogenannten Koagulationsbades sehr geeignet. In diesem Fall werden die im Spinnbade nur koagulierten Fäden im oberen Troge durch ein zweites geeignetes Zersetzungsbad in Zellulosehydrat ver-

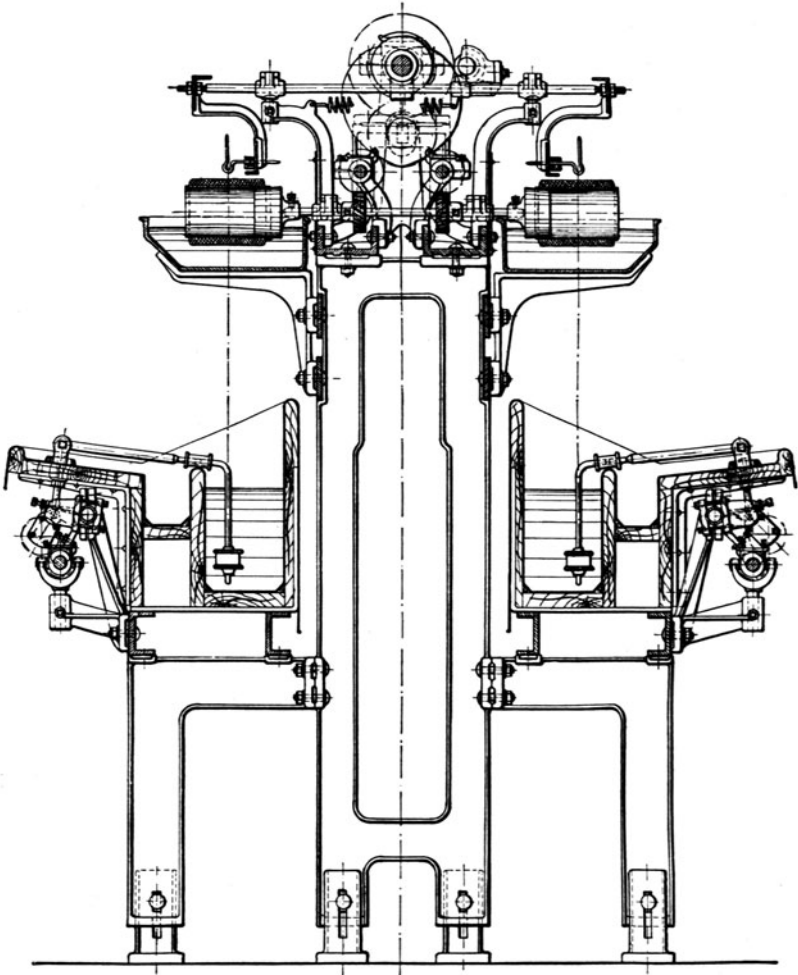


Abb. 11. Spulenspinmaschine der Firma Carl Hamel.

wandelt. Die mit den sauren Fäden beladene Spule wird auf Rahmen gesteckt und in geeigneten Kästen mehrere Tage ununterbrochen im fließenden Wasser gewaschen. Das gequollene Zellulosehydrat gibt die anhaftenden Salze und Säuren nur schwer an das Waschwasser ab. Es ist daher erklärlich, daß eine Fadenschicht von 12 mm Stärke eine

Waschdauer von 6—7 Tagen erfordert. Diese lange Waschdauer und die infolgedessen notwendige Unmenge von Spulen stellen einen schwerwiegenden Nachteil des Spulensystems dar, welcher oft die Ursache dafür bildet, daß Zentrifugenmaschinen den Spulenmaschinen vorgezogen werden. Wenn es gelänge, den Waschprozeß beim Spulensystem ebenso wie beim Zentrifugensystem auf 5—10 Minuten zu reduzieren, so dürfte die Spulenspinmaschine zwar heute die Zentrifugenmaschine nicht mehr verdrängen, indessen wäre das Spulenverfahren infolge seiner billigen und einfachen Arbeitsweise dem Zentrifugenverfahren mindestens gleichwertig. Leider ist aber diese Frage beim Spulensystem noch nicht gelöst, obwohl es an Vorschlägen nicht fehlt.

Der Titer. Die verkaufsfertigen Kunstfäden werden nach ihrem Gewicht sortiert. Da das Gewicht eines Fadens von bestimmter Länge lediglich von seiner Stärke abhängt, so stellt das Gewicht einer bestimmten Fadenlänge ein direktes Maß für den Feinheitsgrad des Fadens dar. Die Dicke der einzelnen Kunstseidenfaser beträgt durchschnittlich etwa 20—35  $\mu$ ; der Einzelkokonfaden der Naturseide hat dagegen eine Feinheit von 15  $\mu$ . In letzter Zeit ist es gelungen, nach dem sogenannten Streckspinnverfahren Kunstfasern zu erzeugen, die an Feinheit sogar die Naturseide übertreffen. Die Fadendicke wird in der Praxis nach „Deniers“ gemessen. Ein Faden hat die Stärke oder den Titer 1 Denier, wenn 10000 m des Fadens 1 g wiegen. Z. B. ein Faden, von welchem 10000 m 100 g wiegen, wird als Ware von 100 Deniers bezeichnet. Danach wiegen 500 m eines Fadens von 1 Denier = 0,05 g.

Beispiel: Ein Strang Seide wiege 26 g und sei 2000 m lang, so ist sein Titer

$$\frac{26 \cdot 10\,000}{2000} = 130 \text{ deniers.}$$

Andererseits wiegt ein Strang von 80 Deniers und 2000 m Länge

$$\frac{2000 \cdot 80}{10\,000} = 16 \text{ g.}$$

Das eben beschriebene Titermaß ist der sog. „legale“ Denier. Außerdem existiert noch der sog. „Turiner Denier“. Hier wird das Gewicht von 9000 m Faden als „Denier“ angegeben. In Frankreich ist eine andere Denierbestimmung maßgebend (Denier de Lyon), bei welcher ein Faden von 1 Denier bei 9000 m = 1,06 g wiegt.

Trotz Titerpumpen ist die Herstellung stets völlig gleichmäßig starker Kunstfäden auf keiner Spinnmaschine praktisch möglich. Prüft man etwa einen Faden von ca. 2000 m Länge in allen Teilen auf seine Stärke, so wird man stets finden, daß der Faden an einem Ende stärker ist als am anderen Ende. Diese Erscheinung rührt davon her, daß der Faden während des Spinnens ungleichmäßig abgezogen wird. Die Titer-

pumpen liefern stets gleiche Mengen Viskose, indessen wächst der Durchmesser der Fadenschicht auf der Spule mit der Dauer des Spinnens (beim Topfsystem wird er geringer). Diese größere oder kleinere Streckung des Fadens verursacht Denierschwankungen von 10–12 vH. Beispielsweise ergaben drei gleich lange, nach dem Zentrifugensystem gesponnene Fäden bei der Prüfung folgende Zahlen:

die ersten	500 Meter	hatten	150 Deniers	
„ folgenden	500	„	156	„
„	500	„	156	„
„	500	„	157	„
„	500	„	158	„
„	500	„	159	„
„	500	„	160	„
„	500	„	161	„
„	500	„	162	„
„	500	„	163	„
„	500	„	165	„
„	500	„	167	„
„	500	„	167	„
„ letzten	500	„	169	„

Durch Verkürzung der Spinddauer, d. h. häufigeren Wechsel der Spinntöpfe ist es allerdings möglich, diese verhältnismäßig großen Denierschwankungen zu verringern. In der Praxis wird indessen der Faden so lange wie möglich in die Trommel geleitet, um unproduktiven Zeitverlust beim Wechseln der Töpfe nach Möglichkeit zu vermeiden. Das Wechseln der Töpfe geschieht, wenn der Fadenkuchen 1,2–1,5 cm stark ist. Bei der Herstellung von Fäden von 130 Deniers ist dies nach 2,5–3 Stunden, bei 300 Deniers nach 1,5 Stunden der Fall.

Die gleichen Denierschwankungen nur im umgekehrten Verhältnis weisen auch die ersponnenen Fäden auf der Spulmaschine auf; indessen erfolgt hier eine Verfeinerung des Deniers. Da jedoch die Spulen infolge ihrer geringeren Abmessungen nur eine bedeutend geringere Meterzahl des Fadens aufzunehmen vermag, so sind die Denierschwankungen bei der nach dem Spulensystem hergestellten Seide geringer. Auch läßt sich die Tourenzahl der Spule im Laufe des Spinnprozesses verhältnismäßig leicht verringern und dadurch das Wachsen des Durchmessers ausgleichen, während eine ähnliche Maßnahme bei Spinnzentrifugen erheblich schwieriger durchzuführen ist. Mitunter sind die Unregelmäßigkeiten im Faden auf fehlerhafte Konstruktion und unregelmäßiges Arbeiten der Titerpumpen zurückzuführen. Die häufigsten Mängel sind beispielsweise der tote Punkt bei Kolbenpumpen, stoßweise Förderung der Viskose bei Zahnrادpumpen, abgesehen von Undichtigkeiten, schlechtem Eingreifen der Zahnräder oder gar halb abgebröckelten Zähnen.



**f) Regeneration im Fällbad.** Wenn die Viskose-Titerpumpe und Kerzenfilter passiert hat, tritt sie aus den im Fällbad befindlichen Spinndüsen in Form von äußerst feinen Strahlen aus, welche durch die Wirkung des Bades zu Fasern erstarren. Die Gesamtheit der Einzelfasern bildet den Faden. Das Bad befindet sich in einer mehr oder weniger langen Rinne, die es in langsamer Strömung durchfließt. Im allgemeinen rechnet man auf jede Spinndüse 5 l Fällbad. Für die Herstellung von Kunstfaden bis 350 Deniers genügt es unter diesen Umständen, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Bades so eingerichtet wird, daß es sich im Laufe einer Stunde 4 mal erneuert. Will man gröbere Produkte erspinnen, so muß das Bad schneller zirkulieren, auch sind mehr als 5 l Fällbad auf je eine Spinndüse erforderlich. Wird die Badmenge nicht vergrößert, so läuft man Gefahr, daß die Zusammensetzung des Bades beim Durchfließen der Rinne sich zu stark ändert. Das Zirkulieren des Bades ist unbedingt notwendig, um ein dauerndes Mischen des Bades zu bewirken und den Spinnmaschinen stets frisches Fällbad zuzuführen. Da die Spinnmaschinen in der Regel nur mit einer Fällbadrinne für 50 und mehr Spinndüsen ausgerüstet sind, läßt sich auch beim besten Mischen eine gewisse Differenz in der Zusammensetzung und der Temperatur des Bades am Ein- und Anfluß der Rinne nicht vermeiden. Wenn sich auch die Badtemperatur bei bestimmter Anordnung der Zuflußrohre in allen Teilen der Rinne ziemlich gleichmäßig halten läßt, ist eine konstante Azidität des Bades nur schwierig zu erreichen. Das Anbringen besonderer Fällrinnen, etwa aus Steingut, an jeder einzelnen Düse würde ein bedeutend gleichmäßigeres Arbeiten ermöglichen. Das Einströmen des Fällbades könnte bei dieser Anordnung durch einen Siebboden des Troges erfolgen, dessen eine Seitenwand mit einem schnauzenartigen Überlauf als Fällbadabfluß ausgestattet werden könnte. Um Wärmeverluste zu vermeiden, dürfte es zweckmäßig sein, die Fällbadzuleitung in der Abflußrinne anzuordnen. Das Fließen des Bades darf nicht so schnell erfolgen, daß am Zufluß oder Abfluß starke Strömungen entstehen. In diesem Fall ist ein glattes, ununterbrochenes Spinnen unmöglich; die Fasern reißen vielmehr dauernd ab.

Von der Fällrinne wird das Bad in ein geeignetes Reservoir geleitet. Die Größe des Fällbadreservoirs ergibt sich aus der obenerwähnten Tatsache, daß für jede im Betriebe arbeitende Düse stündlich 20 l Fällbad erforderlich sind. Das Fassungsvermögen des Hauptreservoirs muß dieser Badmenge zuzüglich eines Zuschlags von 10 vH für die in den Rohrleitungen usw. enthaltene Flüssigkeit entsprechen. Ein ebensolcher Badkasten ist als Aufbewahrungsbehälter für das betriebsfertige Fällbad erforderlich. Dieser wird zweckmäßig so hoch angeordnet, daß das Fällbad durch seine eigene Schwere den Spinnmaschinen zuzufließen vermag. Außerdem ist natürlich eine entsprechende Anzahl von Reserve-

behältern notwendig. Die Zirkulation des Bades besorgt in den meisten Fällen eine Zentrifugalpumpe. Die Anzahl und Größe der Reservoirs hängt übrigens nicht allein von der Menge des im Umlauf befindlichen Bades, sondern auch von seiner Zusammensetzung bzw. der angewandten Fällmethode ab.

Die durch den Fällprozeß dem Bad entzogenen Stoffe, insbesondere die Säure, müssen fortlaufend ersetzt werden. Die Zusammensetzung und Temperatur des Fällbades beeinflussen naturgemäß die Geschwindigkeit der Viskosezersetzung. Beim Spulensystem spielt dieser Umstand eine mehr untergeordnete Rolle, da der Faden auch nach dem Auflaufen auf die Spule immer noch mit dem mitgeschleppten Spinnbade oder einem besonderen Nachbehandlungsbade in Wechselwirkung bleibt. Beim Zentrifugensystem muß indessen der Faden bereits vor seinem Einlauf in die Schleudertrommel vollständig oder wenigstens nahezu vollständig in Zellulosehydrat übergeführt sein, da durch das Zentrifugieren das Bad den Fäden entzogen wird und eine intensive Nachwirkung ausgeschlossen ist. Damit der Faden schon kurze Zeit nach dem Verlassen des Bades vollständig wasserunlöslich ist, muß er eine entsprechende Zeit der Einwirkung des Fällbades überlassen bleiben. Diese sog. Schleiflänge (Passagedauer oder Fällstrecke) des Fadens beträgt je nach der Zusammensetzung des Bades, seiner Temperatur und Stärke zwischen 10–300 mm und erreicht bei sehr dicken Fäden sogar die Größe von  $\frac{1}{2}$  m.

Die Fällung der Viskose muß stets unter der Einwirkung von Zug- oder Druckkräften geschehen, wenn nicht spröde, unelastische Gebilde entstehen sollen. Der glatte Verlauf des Viskosespinnprozesses wird am häufigsten durch Klumpenbildung an der Spinndüse beeinträchtigt. Wenn diese Knollen eine gewisse Größe erreicht haben, lösen sie sich von der Spinndüse ab und werden vom Faden auf die Spule gebracht. Bei Zentrifugenmaschinen verstopfen sie den trichterförmigen Fadenführer. Die Klumpenbildung kann verschiedene Ursachen haben. Die häufigsten sind folgende:

1. Unregelmäßig verteilte Löcher auf der Spinndüse,
2. Schlechte Zirkulation des Regenerationsbades,
3. Ungeeignete Zusammensetzung des Fällbades (zu geringer Salz- oder Säuregehalt),
4. Zu junge (unreife) Viskose,
5. Zeitweilige Verstopfung der Düsenlöcher,
6. Schlecht entlüftete Viskose (was öftere Unterbrechung der Viskosestrahlen durch Luftbläschen zur Folge hat),
7. Zu scharfer Abzugswinkel des Fadens (so daß die Fasern am Rand der Spinnöffnung abgeschnitten werden).

Die bekannten sauren Fällbäder dienen nicht ausschließlich zur Herstellung von Kunstseide; es werden vielmehr auch Films auf diesem Wege erzeugt. Handelt es sich um Films von nicht zu großer Breite, so erfolgt ihre Herstellung durch Ausspritzen von Viskose aus einer Schlitzdüse. Die Länge und die Breite eines solchen Düsen Schlitzes richten sich nach den Anforderungen, die an die Breite und Stärke des trockenen Films gestellt werden. Auf diesem Wege wird z. B. das bändchenförmige „Kunststroh“ fabriziert. Filme von größerer Breite, etwa 10 cm, lassen sich mit Schlitzdüsen nicht herstellen, da jeder Flüssigkeitsstrahl, auch wenn er aus einem Schlitz austritt, sofort nach dem Verlassen der Öffnung infolge der Oberflächenspannung bestrebt ist, kugelförmige Gestalt anzunehmen. Daher werden so breite Filmgebilde immer durch langsames Abziehen von einer entsprechend breiten Gußfläche erzeugt. Für Filmgebilde verwendet man milde wirkende Bäder, da nur solche die Fähigkeit besitzen, bei der Zersetzung starker Viskoseschichten wertvolle Erzeugnisse zu liefern.

Bestimmte Angaben über die Zusammensetzung der Fällbäder lassen sich nicht machen, da diese völlig vom speziellen Verwendungszweck abhängt. Zu erwähnen ist noch, daß das Bad einer häufigen und sorgfältigen analytischen Kontrolle bedarf. Ein gutes Fällbad und gut hergestellte Viskose sind die wesentlichen Erfordernisse für die Fabrikation guter Endprodukte.

## 2. Fertigstellen der Zellulosehydratgebilde.

a) Waschen. Das im Fällbad regenerierte Zellulosehydrat ist zwar unlöslich, befindet sich aber noch in hochgequollenem Zustand und zeichnet sich dadurch aus, daß sich die meisten Elektrolyte wie Salze und Säuren äußerst schwierig restlos daraus entfernen lassen, eine Eigentümlichkeit, die mit dem hohen Quellungsvermögen und den kolloiden Eigenschaften des Materials zusammenhängt. Bekanntlich besitzen alle Kolloide, besonders organische, die Fähigkeit, unter Quellung bestimmte Flüssigkeitsmengen aufzunehmen. Dieses Wasser wird nicht nur aufgesaugt, sondern mehr oder weniger chemisch gebunden, da die Wasseraufnahme der Kolloide vielfach von Wärmeentwicklung begleitet ist. Trotz seiner lockeren Bindung vermag das Wasser indessen noch Salze und Säuren zu lösen, welche dadurch auch in eine mehr oder weniger feste Bindung zum Kolloid treten. Eine möglichst vollständige Entfernung der Elektrolyte läßt sich nur durch langsame Verdünnung dieses an das Kolloid gebundenen salzhaltigen Quellungswassers erzielen. Die Richtigkeit der eben entwickelten Anschauung wird durch die Tatsache bestätigt, daß gewisse starke Elektrolyte schwächere, vom Kolloid zurückgehaltene Salze zu verdrängen vermögen. Dieses Verdrängungsverfahren wird indessen beim Waschen von Zellulosehydratgebilden,

insbesondere bei Kunstfäden in der Praxis nicht angewandt. Man wäscht vielmehr lediglich mit frischem Wasser. Die Temperatur des Waschwassers ist dabei von Wichtigkeit. Am vollkommensten gelingt die Entfernung der Salze und Säuren mit kaltem Wasser, ein Verfahren, das allerdings ziemlich lange Zeit beansprucht. Heißes Wasser veranlaßt Schrumpfung des Kolloids. Gute Resultate liefert ein kombiniertes Waschverfahren, bei welchem man das Material zuerst mit kaltem Wasser und zum Schluß mit warmem Wasser behandelt. Auch ein Anprall des Waschwassers an das zu waschende Gebilde beschleunigt in den meisten Fällen das Auslaugen. Es kann dahingestellt bleiben, ob die Reibung des Wassers an der Außenfläche des Gebildes oder der auf das Gebilde ausgeübte Druck hierbei die entscheidende Rolle spielt.

Eine Verkürzung des Waschprozesses ist in der Praxis nicht nur aus Gründen der Ersparnis an Wasser und Zeit erwünscht, sondern hauptsächlich deswegen, um eine Hydrolyse oder Oxydation des Waschgutes durch den im Wasser gelösten Sauerstoff hintanzuhalten.

b) **Trocknen.** Die gewaschenen Zellulosegebilde werden sodann getrocknet. Beim Trocknen wird nicht nur mechanisch anhaftendes Wasser entfernt, auch die Eigenschaften der regenerierten Zellulose werden durch diesen Prozeß beeinflusst. Das äußerlich anhaftende Wasser läßt sich durch Behandlung mit trockener, vorgewärmter Luft leicht verdampfen; bedeutend schwieriger ist es aber, das Quellungswasser aus dem Kolloid zu entfernen. Dieser Eingriff ist stets mit einer Änderung der Elastizität, Festigkeit und des Wiederquellungsvermögens des Produktes verbunden. Die Entfernung der letzten Spuren des Quellungswassers ist außerordentlich schwierig. Naturzellulose besitzt unabhängig von ihrer Herkunft ein bedeutend geringeres Quellungsvermögen als regenerierte Zellulose, eine Tatsache, welche die geringe Widerstandsfähigkeit der aus Zellulosehydrat hergestellten Gebilde im nassen Zustande erklärt. Eine Verringerung des Quellungsvermögens der Zellulosekunstprodukte würde beispielsweise für die Kunstseidenindustrie einen sehr wichtigen Fortschritt bedeuten.

Die Quellbarkeit der künstlich hergestellten Zellulosegebilde ist von chemischen und besonders Temperatureinflüssen abhängig. In der Praxis trocknet man die nach dem Spulensystem hergestellte Kunstseide bei niedriger Temperatur etwa bis 80° C. Versuche des Verfassers haben ergeben, daß die Quellbarkeit der Zellulosegebilde durch Trocknen bei hohen Temperaturen (etwa 150° C) bedeutend abnimmt. Besonders günstige Resultate werden erzielt, wenn die Fäden hierbei durch Vorbehandlung mit Stoffen, welche leichter als Zellulose oxydierbar waren oder durch Entfernung des Sauerstoffs aus der Trockenluft vor Oxydation geschützt waren. Das gleiche Resultat wurde erhalten, wenn der

Trockenprozeß bei niedriger Temperatur (etwa 50° C) aber längere Zeit (etwa 20 Tage) durchgeführt wurde. Die Feuchtigkeitsentziehung darf übrigens eine gewisse Grenze nicht überschreiten; sinkt der Wassergehalt unter 9 vH, so büßt das Gebilde viel an Elastizität ein. Beim Trocknen verliert der Kolloid seine Wabenstruktur und schrumpft dabei stark zusammen. Hindert man das Schrumpfen nicht, so leidet die Dehnbarkeit des Produktes. Man trocknet daher die Zellulosegebilde stets unter einer gewissen Spannung. Dies geschieht auch aus dem Grunde, um möglichst glatte Erzeugnisse zu erhalten.

### 3. Chemische Nachbehandlung.

Die in den üblichen sauren Fällbädern hergestellten Zellulosegebilde zeigen gewöhnlich unmittelbar nach dem Waschen und Trocknen noch ein glanzloses Aussehen und gelbliche Farbe. Dies rührt von elementarem Schwefel her, der sich bei der Zersetzung der Zellulosexanthogenatverbindung in und außerhalb des Zellulosegebildes abgelagert hat. Um dem Gebilde ein edles Aussehen und guten Griff zu geben, wird es zuerst mit einer Schwefelnatriumlösung „entschwefelt“ und dann mit Natriumhypochloritlösung gebleicht.

a) **Allgemeines über Entschwefeln und Bleichen.** Eine Lösung von Natriumsulfid besitzt im warmen Zustande die Eigenschaft, fein verteilten elementaren Schwefel zu lösen, wobei das Monosulfid in Polysulfide übergeht. In der Praxis arbeitet man mit einer 1,2—1,5 vH Schwefelnatriumlösung bei 50—60° C. Die Dauer des Entschwefelns richtet sich nach der Stärke des Gebildes, bei Kunstseide beträgt sie etwa 15 Minuten. Die Anwendung stärkerer Lösungen ist nicht ratsam, da Schwefelnatrium stark alkalisch reagiert und infolgedessen das Quellungsvermögen der Zellulose außerordentlich erhöht. Nach dem Entschwefeln werden die Zellulosegebilde im fließenden Wasser gründlich gewaschen. Da Polysulfide leicht hydrolytisch gespalten werden, wobei ein Teil des gelösten Schwefels wieder ausfällt, ist es ratsam, nach beendeter Entschwefelung die Gebilde zunächst kurze Zeit mit einer verdünnteren (etwa 0,5 vH) Schwefelnatriumlösung nachzubehandeln oder nach dem Gegenstromprinzip zu entschwefeln und die Produkte erst dann zu waschen, nachdem man sich überzeugt hat, daß sie keine Polysulfide mehr enthalten. Das Bad muß durch Zugabe konzentrierter Schwefelnatriumlösung dauernd aufgefrischt werden, da die entstehenden Polysulfide den Schwefel nicht mehr zu lösen vermögen. Die Polysulfide lassen sich jedoch auch durch Zusatz von 0,6—0,7 vH Natronlauge und 0,1—0,2 Gew.vH Glukose zum Bad wieder in Monosulfide überführen. In der Praxis wird von dieser Regenerierungsmethode oft Gebrauch gemacht. Beim Zusatz von freiem Alkali zum Entschwefelungsbad ist jedoch unbedingt Vorsicht geboten.

Um den Gebilden ein rein weißes Aussehen zu geben, werden sie mit einer Hypochloritlösung behandelt. Die billigste derartige Verbindung ist Chlorkalk, in der Praxis arbeitet man aber meist mit Natriumhypochloritlösungen, die bis etwa 0,15 vH aktives Chlor enthalten. Stärkere Lösungen greifen unter Umständen die Zellulose unter teilweiser Bildung von Oxyzellulose an. Naturgemäß werden die oberen Schichten des Gebildes stets stärker in Mitleidenschaft gezogen als die inneren. Falls ein absolutes Weiß gefordert wird, bleicht man die Gebilde mehrere Male, wobei man der Bleiche stets eine Säurebehandlung folgen läßt. Im allgemeinen bleicht man nicht länger als 5 Minuten. Als Säurebad verwendet man mit Vorliebe schwache Salzsäure (0,5 bis 0,75 vH). Das Säurebad ist notwendig, einerseits um das im Faden verbliebene Hypochlorit zu zersetzen, und ferner, um die von der Zellulose adsorbierten Salze, besonders Eisensalze, in leicht wasserlösliche Chloride überzuführen. Mitunter ist es vorteilhaft, Säuren, wie Essigsäure oder Salze, dem Bleichbad zuzusetzen. Besonders günstig wirkt Kochsalz, es scheint das Eindringen der Bleichlauge in das Gebilde zu erleichtern. Gefürchtet wird freie Kohlensäure, da sie die Bildung von Oxyzellulose außerordentlich, anscheinend katalytisch, begünstigt. Bleichen und Säuern erfolgt bei Zimmertemperatur; Erwärmung vermag zwar den Bleichprozeß etwas zu beschleunigen, was aber meist überflüssig ist. Nach dem letzten Bleichbade wird gründlich gesäuert, um die überschüssige unterchlorige Säure zu zerstören, gründlich im fließenden Wasser gewaschen und evtl., um die letzten Spuren Chlor zu binden, mit einer schwachen Natriumhyposulfitlösung ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) kurze Zeit warm oder kalt nachbehandelt. Um Spuren von Säure zu binden, die im Gebilde verblieben sein könnten, und ferner, um die Bildung organischer Säuren aus den Nichtzellulosestoffen beim Lagern zu verhindern, behandeln manche Fabriken das fertiggewaschene Produkt noch mit einer schwachen Seifenlösung. Unbedingt notwendig ist diese Behandlung aber nicht, vorausgesetzt, daß der Bleichprozeß mit der nötigen Sorgfalt durchgeführt worden ist. Diese Sorgfalt ist unter allen Umständen erforderlich, um einen chemischen Angriff der Zellulose zu vermeiden. Eine sachgemäße Bleiche beeinträchtigt die Festigkeit der Gebilde in keiner Weise.

b) **Durchführung der Nachbehandlung in der Praxis.** Im folgenden ist ein praktisches Schema für die Nachbehandlung von Kunstseide gegeben. Es gelangen folgende Bäder zur Anwendung:

1. Schwefelnatriumlösung 1,2—1,5 Gew.vH stark, 50—60° C warm  
15 Minuten,
2. Wasser (kalt)  
15 Minuten,

3. Natriumhypochloritlösung 0,15 Gew.vH aktives Chlor, Zimmer-  
temperatur

5 Minuten,

4. Verdünnte Salzsäure 0,5—0,75 Gew.vH stark

5 Minuten,

5. Wasser (kalt)

10 Minuten,

6. Natriumhypochloritlösung 0,15 Gew.vH aktives Chlor, Zimmer-  
temperatur

5 Minuten,

7. Verdünnte Salzsäure 0,5—0,75 Gew.vH stark

10 Minuten,

8. Wasser (kalt)

10 Minuten,

9. Wasser (kalt)

15 Minuten.

Die so entschwefelten und gebleichten Kunstseidenstränge werden in ein sauberes Baumwolltuch eingeschlagen und ca. 10—15 Minuten in einer Zentrifuge ausgeschleudert. Das Trocknen geschieht in einem luftigen, geheizten, staubfreien Raum oder geeigneten Kanal- bzw. Kammertrockenöfen bei etwa 40<sup>0</sup>—50<sup>0</sup> C. Die Stränge werden hierbei auf glatte Holzstäbe aufgehängt. Vorher werden die Stränge oft noch appretiert, um ihnen einen besonderen Griff zu verleihen, z. B. mit Gelatinelösung (10 kg Gelatine in 700 l Wasser) oder mit einer Lösung von Seife und Oleinsäure (etwa 5 kg eines Gemisches auf 800 l Wasser).

Die Stränge können mit den Behandlungsflüssigkeiten berieselt werden; seit alters her hat es sich indessen bewährt, die Nachbehandlung in länglichen Kästen aus 8—8,5 cm starken Pitschpinebohlen vorzunehmen. Auch sehr harzreiches Kiefern- oder Lärchenholz eignet sich gut für diesen Zweck. Beim Aufstellen der Kästen sind im allgemeinen folgende Gesichtspunkte zu beachten:

Die Kästen sollen so aufgestellt werden, daß sie eine möglichst kleine Bodenfläche einnehmen. Auch soll die Entfernung der einzelnen Kästen voneinander möglichst gering sein, um zeitraubende Lauferei zu vermeiden.

Die Abmessungen der Kästen sind durch diese Bedingungen und durch die Forderung größter Leistungsfähigkeit der Anlage gegeben.

Erwähnt sei noch, daß die in der Luft des Bleichraumes stets vorhandenen Chlordämpfe die Lungen der Arbeiter bzw. Arbeiterinnen, die sich in solchen Räumen dauernd aufhalten müssen, sehr stark angreift. Das Einatmen von chlogashaltiger Luft führt nicht selten

bei den in den Bleichräumen beschäftigten Arbeitern zu Lungenbluten und Tuberkulose. Die Bleicherei ist daher tunlichst so einzurichten, daß Vergiftungen durch Chlorgas von vornherein unmöglich sind. Zu diesem Zweck stellt man am besten die Bleichkästen etwa 0,5 m über dem Boden auf säurefeste Steinblöcke oder geteerte Holzunterbauten. Der Boden selbst wird sachgemäß asphaltiert, die Arbeiter läßt man auf Laufbrettern gehen, die in der Höhe der Kastenböden angebracht sind. Der so entstandene untere Hohlraum von 0,5 m Höhe wird dauernd kräftig entlüftet. Die herausgesaugte Luft ersetzt man durch vorgewärmte Luft, die man an der Decke des Arbeitsraumes eintreten läßt.

c) Analytische Untersuchung der Nachbehandlungsbäder und der fertigen Seide.  $\alpha$ ) Schwefelnatrium. Das zum Ansetzen des Entschwefelungsbades erforderliche Schwefelnatrium wird auf seinen Gehalt an  $\text{Na}_2\text{S}$  untersucht. Außerdem wird das Verhältnis festgestellt, in dem Schwefel und Natrium zueinander stehen.

Zur Bestimmung des  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehaltes werden 1–2 g Schwefelnatriumkristalle abgewogen und in 100  $\text{cm}^3$  destilliertem Wasser gelöst.

Die Analyse erfolgt nach zwei verschiedenen Methoden:

1a) 5  $\text{cm}^3$  dieser Lösung werden mit einer  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung in Gegenwart einiger Tropfen Stärkelösung bis zum Eintritt der Blaufärbung titriert. 1  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$  Jodlösung entspricht 0,0039 g  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Beispiel: Abgewogen wurde 1,00 g Substanz. Verbraucht wurden 10,3  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$  Jodlösung,  $10,3 \cdot 0,0039 = 0,04$  g  $\text{Na}_2\text{S}$  in 5  $\text{cm}^3$  Lösung, im ganzen also  $0,04 \cdot 20 = 0,8$  g  $\text{Na}_2\text{S}$ .

$$\frac{0,8}{1} \frac{100}{1} = 80,0 \text{ vH } \text{Na}_2\text{S}.$$

1b) 25  $\text{cm}^3$  einer  $\frac{n}{10}$  Kaliumbichromatlösung werden mit 20–25  $\text{cm}^3$  10 vH Jodkaliumlösung und 3–5  $\text{cm}^3$  konzentrierter Salzsäure versetzt. Die stark braun gefärbte Lösung wird aus einer Bürette mit der zu untersuchenden Schwefelnatriumlösung titriert, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich erscheint. Dann werden einige Tropfen Stärkelösung zugesetzt und bis zum Verschwinden der Blaufärbung weiter titriert.

Beispiel: Verbraucht wurden 12,2  $\text{cm}^3$  Schwefelnatriumlösung. 12,2  $\text{cm}^3$  Schwefelnatriumlösung entsprechen also 25  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$  Kaliumbichromatlösung oder 25  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$  Jodlösung.

1  $\text{cm}^3$   $\frac{n}{10}$  Jodlösung entspricht 0,0039 g  $\text{Na}_2\text{S}$ .



25 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  Jodlösung entsprechen  $0,0039 \cdot 25 = 0,0976$  g Na<sub>2</sub>S.

12,2 cm<sup>3</sup> Schwefelnatriumlösung enthalten 0,0976 g Na<sub>2</sub>S.

100 cm<sup>3</sup> Schwefelnatriumlösung enthalten  $\frac{9,76}{12,2} = 0,8$  g Na<sub>2</sub>S.

Das untersuchte Schwefelnatrium ist also 80 vH.

2a) Der Natriumgehalt der Substanz läßt sich ohne weiteres aus dem Ergebnis der oben beschriebenen Jodtitration berechnen, wobei 1 cm<sup>3</sup> Jodlösung 0,0023 g Na entspricht. Die im obigen Beispiel untersuchte Substanz enthielt also  $10,3 \cdot 0,0023 \cdot 20 = 0,474$  g Na.

2b) Zur Schwefelbestimmung werden 10 cm<sup>3</sup> der Lösung mit einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung im Überschuß versetzt, um den Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren. Diese wird mit Bariumchlorid gefällt. Das Verhältnis des Natriums zum Schwefel soll theoretisch = 1,44 sein.

**Bereitung einer  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung.** Eine  $\frac{n}{10}$  Jodlösung soll im Liter 12,692 g Jod enthalten. Man wiegt 12,7 g Jod ab, löst dies in einer Lösung von 20 g Kaliumjodid in etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser und verdünnt dann in entsprechender Weise.

**Bereitung einer  $\frac{1}{10}$  Normalthiosulfatlösung.** Eine  $\frac{n}{10}$  Thiosulfatlösung muß 24,822 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Liter enthalten. Abgewogen werden 24,83 g Natriumthiosulfat. Um die Lösung haltbar zu machen, setzt man ihr 0,2 vH Ammoniumkarbonat zu und isoliert sie durch eine Petroleumschicht von der Luft.

β) Bestimmung des Schwefels in der Rohseide. 10 g der Seide werden abgewogen und nach dem Anfeuchten mit konzentrierter Salpetersäure leicht erwärmt. Nach einigen Minuten fügt man destilliertes Wasser und 5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure hinzu und kocht, bis die salpetersauren Dämpfe verjagt sind. Dann versetzt man die Flüssigkeit mit kochend heißer Bariumchloridlösung, filtriert das ausgefallene Bariumsulfat ab, wäscht es und bringt es in bekannter Weise zur Wägung.

Beispiel: Gefunden wurde 0,1916 g BaSO<sub>4</sub>

$$S : \text{BaSO}_4 = \frac{32}{233,5} = 0,1374$$

$$0,1916 \cdot 0,1374 = 0,0263 \text{ g Schwefel.}$$

10 g Rohseide enthalten demnach 0,0263 g Schwefel, die Seide enthält also 0,263 vH S.

γ) Bestimmung der verdünnten Badsalzsäure. 10 cm<sup>3</sup> des Bades werden mit etwas destilliertem Wasser verdünnt und mit Normalnatronlauge unter Benutzung von Methylorange als Indikator titriert.

Beispiel: Verbraucht wurden 1,2 cm<sup>3</sup> Normalnatronlauge. 1 cm<sup>3</sup> Normalnatronlauge entspricht 0,03646 g HCl.

Das Bad enthält also 0,44 Vol.vH HCl.

Tabelle zum Auffinden des vH-Gehaltes des Bades an HCl, bei Titration von 10 ccm des Bades.

Verbraucht an Normal-NaOH cm <sup>3</sup>	Volumen % HCl	Verbraucht an Normal-NaOH cm <sup>3</sup>	Volumen % HCl
0,50	0,18	1,30	0,47
0,55	0,20	1,35	0,49
0,60	0,22	1,40	0,51
0,65	0,24	1,45	0,53
0,70	0,26	1,50	0,55
0,75	0,27	1,55	0,57
0,80	0,29	1,60	0,58
0,85	0,31	1,65	0,60
0,90	0,33	1,70	0,62
0,95	0,35	1,75	0,64
1,00	0,36	1,80	0,66
1,05	0,38	1,85	0,67
1,10	0,40	1,90	0,69
1,15	0,42	1,95	0,71
1,20	0,44	2,00	0,73
1,25	0,46	2,05	0,75

δ) Bestimmung des aktiven Chlors in der Natriumhypochloritlösung. Das in der Bleichlösung vorhandene freie Chlor kann nach zwei Methoden bestimmt werden.

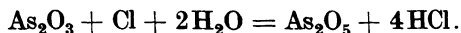
1. Mittels  $\frac{1}{10}$  Normalnatriumthiosulfatlösung. 10 cm<sup>3</sup> des Bades verdünnt man mit etwas destilliertem Wasser und gibt etwa 10 bis 15 cm<sup>3</sup> 10 vH Jodkaliumlösung und 3–5 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure hinzu. Die stark braun gewordene Lösung wird so lange mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatriumthiosulfatlösung versetzt, bis sie hellgelb geworden ist, dann fügt man einige Tropfen Stärkelösung zu und titriert weiter bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Normalnatriumthiosulfatlösung entspricht 0,003545 g Chlor.

Beispiel: Verbraucht wurden 3,4 cm<sup>3</sup> Natriumthiosulfatlösung, 0,003545 · 3,4 · 10 = 0,12053 g Chlor in 100 cm<sup>3</sup> oder 0,12 Vol.vH

$$= \frac{0,12 \cdot 10}{3,177} 0,38 \text{ franz. Grade.}$$

2. Mittels arseniger Säure. Arsenige Säure und Chlor reagieren nach folgender Gleichung:



5 cm<sup>3</sup> des Bades werden mit wenig destilliertem Wasser verdünnt und 5 cm<sup>3</sup> einer  $\frac{1}{10}$  Normalarseniksäurelösung zugesetzt. Als Indikator gibt man einige Tropfen Stärkelösung und titriert mit einer  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung zurück.

Beispiel: Verbraucht wurden 2,3 cm<sup>3</sup> Jodlösung.

5 cm<sup>3</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,3 cm<sup>3</sup> Jodlösung = 2,7 cm<sup>3</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  Normal-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entspricht 0,003545 g Chlor.

2,7 cm<sup>3</sup> · 0,003545 = 0,0095715 g Chlor.

5 cm<sup>3</sup> des Bades enthalten 0,0095715 g aktives Chlor.

100 cm<sup>3</sup> also  $\frac{0,0095715 \cdot 100}{5} = 0,19$  vH Chlor.

An Stelle der Stärkelösung kann man bei dieser Titration auch eine Auflösung von Indigo in konzentrierter Schwefelsäure als Indikator verwenden. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die Lösung sich völlig entfärbt.

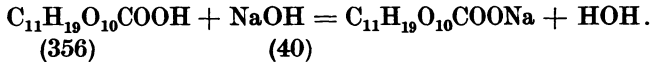
Tabelle zum Auffinden des vH-Gehaltes des Chlorbades an aktivem Chlor bei Titration von 10 ccm des Bades mit Natriumthiosulfatlösung.

Verbraucht $\frac{1}{10}$ normal-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Volumen % Chlor	Franz. Grade	Verbraucht $\frac{1}{10}$ normal-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	Volumen % Chlor	Franz. Grade
1,5	0,05	0,17	3,6	0,13	0,40
1,6	0,06	0,18	3,7	0,13	0,41
1,7	0,06	0,19	3,8	0,13	0,42
1,8	0,06	0,20	3,9	0,14	0,44
1,9	0,07	0,21	4,0	0,14	0,45
2,0	0,07	0,22	4,1	0,15	0,46
2,1	0,07	0,23	4,2	0,15	0,47
2,2	0,08	0,24	4,3	0,15	0,48
2,3	0,08	0,25	4,4	0,16	0,49
2,4	0,08	0,26	4,5	0,16	0,50
2,5	0,09	0,28	4,6	0,16	0,52
2,6	0,09	0,29	4,7	0,17	0,53
2,7	0,09	0,30	4,8	0,17	0,54
2,8	0,10	0,31	4,9	0,17	0,55
2,9	0,10	0,32	5,0	0,18	0,56
3,0	0,11	0,33	5,1	0,18	0,57
3,1	0,11	0,34	5,2	0,19	0,58
3,2	0,11	0,36	5,3	0,19	0,60
3,3	0,12	0,37	5,4	0,19	0,61
3,4	0,12	0,38	5,5	0,20	0,62
3,5	0,12	0,39	5,6	0,20	0,62 usw.

e) Bestimmung der beim Lagern der Kunstseide entstehenden organischen Säuren. Alle aus Viskose hergestellten Zellulosegebilde büßen beim Lagern an Festigkeit ein und werden in bestimmtem Maße für den elektrischen Strom leitend. Versuche haben ergeben, daß diese Eigenschaften auf die allmähliche Bildung organischer Säuren in den Zelluloseprodukten zurückzuführen sind. An

der Entstehung dieser Säuren scheinen die Pentosane und besonders die im Gebilde enthaltene Oxyzellulose in erster Linie beteiligt.

Die Menge dieser Säuren läßt sich bei lang gelagerter Kunstseide direkt auf titrimetrischem Wege feststellen, indem man den Strang kurze Zeit mit destilliertem Wasser auskocht und das Wasser hierauf mit  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Die Zusammensetzung der Säuren entspricht etwa der Formel  $C_{12}H_{20}O_{12}$ . Diese Formel legt man für die Berechnung des vH-Gehaltes zugrunde. Die Menge der im Strang enthaltenen Säuren schwankt je nach dessen Alter; vielfach findet man jedoch einen Säuregehalt bis 0,8 vH. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Formel:



Beispiel: Verbraucht wurden  $50 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  Normalnatronlauge.  
 $1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  Normalnatronlauge entspricht  $0,004 \text{ g NaOH}$ .  
 $0,004 \cdot 50 = 0,2 \text{ g NaOH}$ .

$40 \text{ g NaOH}$  entsprechen  $356 \text{ g } C_{12}H_{20}O_{12}$ .  
 $0,2 \text{ g NaOH}$  entsprechen  $x \text{ g}$ .

$$x = 1,78 \text{ g } C_{12}H_{20}O_{12}.$$

Der Strang wog  $26 \text{ g}$ , er enthielt  $1,78 \text{ g } C_{12}H_{20}O_{12}$ , mithin  
 $(1,78 \cdot 100) : 26 = 6,9 \text{ vH } C_{12}H_{20}O_{12}$ .

#### 4. Mechanische Nachbehandlung der Kunstseidenfäden.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die textile Nachbehandlung der Kunstseide gegeben werden, soweit diese noch in der Fabrik vorgenommen wird.

a) **Zwirnen der Fäden.** Die nach dem Spulensystem gewonnenen offenen, lockeren Kunstseidenfäden, welche aus einer Reihe von mehr oder weniger parallel liegenden Einzelfasern bestehen, bedürfen vor allem einer Zwirnung, um sie widerstandsfähig zu machen und ihnen das Aussehen eines geschlossenen Fadens zu verleihen. Gewöhnlich wird die Zwirnung in der Weise vorgenommen, daß der Faden von der in schnelle Rotation versetzten Spinnspule abgezogen und auf eine zweite, langsam umlaufende Spule in Kreuzwicklung aufgewunden wird. Die Zwirnmaschinen werden doppelseitig gebaut und die zum Aufstecken der Spinnspulen dienenden Spindeln in zwei Etagen angeordnet. Jede Maschine hat etwa 260 Spindeln. Die Abb. 12 zeigt eine solche Zwirnmaschine der Firma Carl Hamel A.-G., Schönau in Chemnitz im Querschnitt. Vor dem Zwirnen müssen die Spulen gedämpft werden, um die Faserschichten nach Möglichkeit zu lockern.

Einige Fabriken dämpfen die Spulen in Gegenwart von Ammoniak, welches infolge seiner milden alkalischen Eigenschaft die Quellbarkeit der Zellulose erhöht. Trotz dieser Vorsichtsmaßregel kommt es oft

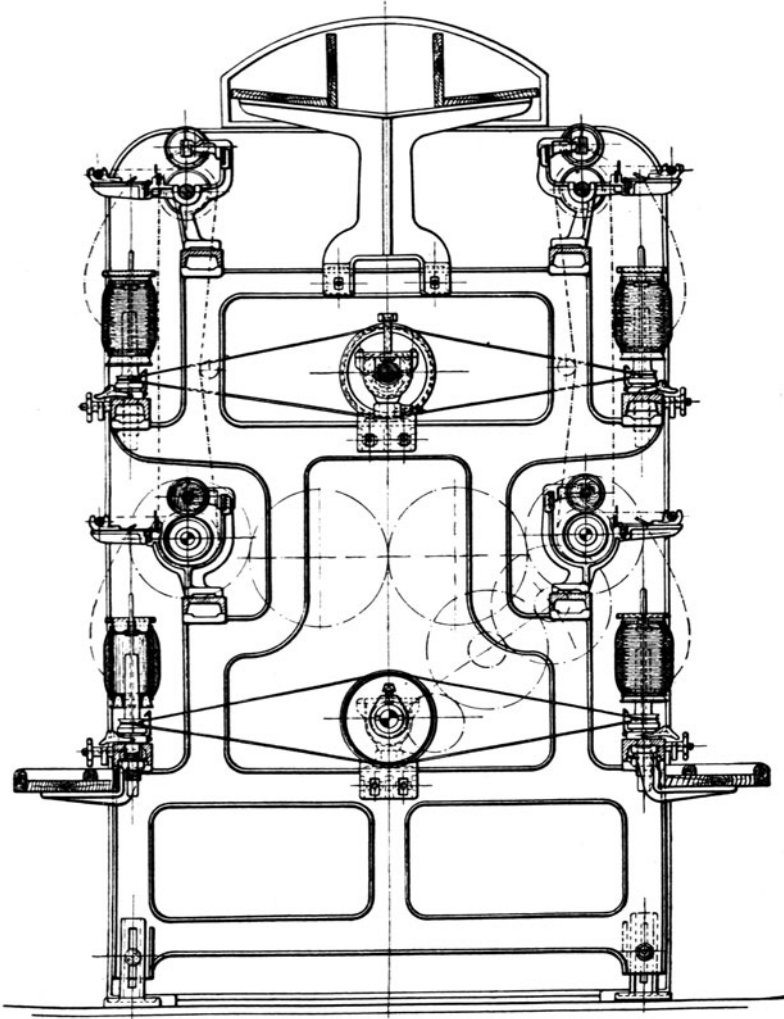


Abb. 12. Zwirnmaschine.

genug vor, daß einzelne Fäden, welche beim Spinnen gerissen sind, sich am Kopf der Spule verfangen und den Faden mehr oder weniger beschädigen. Den Fäden wird bei dieser Zwirnung meist ein Drall von

80—140 Drehungen gegeben. Nach dem Zwirnen müssen die Spulen, auf denen der Faden in Kreuzwicklung aufgewunden ist, nochmals gedämpft werden, um den gegebenen Drall im Faden zu fixieren. Mitunter bedürfen auch die nach dem Zentrifugensystem hergestellten Kunstseidenfäden einer Nachzwirnung; auch kommt es vor, daß nach dem Spulensystem hergestellte und auf Etagenzwirnmaschinen vorgezwirnte Fäden einen stärkeren Drall erhalten sollen. Diese Nachzwirnung wird auf Flügelszwirnmaschinen ausgeführt, auch Ringzwirnmaschinen können unter Umständen für diesen Zweck verwendet werden.

b) **Haspeln.** Die gezwirnte Kunstseide wird mit Hilfe von Haspelmaschinen in Strangform gebracht. Abb. 13 zeigt eine derartige Haspelmaschine der Firma Hamel, wie sie in den meisten Kunstseidenfabriken verwendet wird. Mit einer solchen Haspelmaschine können gleichzeitig 120 Fäden in Strangform gebracht werden. Die Maschine ist doppel­seitig gebaut und besitzt auf jeder Seite sechs Haspelkronen für je 10 Fäden. Die nach dem Spulensystem gewonnenen und auf Etagenzwirnmaschinen gezwirnten Kunstseidenfäden können mit großer Geschwindigkeit gehaspelt werden, die mindestens der sechsfachen Spinn­geschwindigkeit entspricht. Beim Zentrifugenverfahren werden dagegen die Fäden in saurem, nassem Zustande bereits in Strangform gebracht. Hierbei beträgt die Festigkeit nur einen Bruchteil der Wider­standsfähigkeit des trocknen Fadens. Die geringe Zugfestigkeit gestattet selbst bei gröberen Deniers nur ein Haspeln mit der dreifachen Spinn­geschwindigkeit. Da der nasse Faden auch gegen Reibung wenig wider­standsfähig ist, muß die Haspelmaschine so konstruiert sein, daß Be­rührungsstellen des Fadens mit der Maschine nach Möglichkeit ver­mieden werden. Dauerndes Reiben am Fadenführer oder an der Ab­schleifvorrichtung, welche bei Fadenbruch den Haspel selbsttätig still­setzt, verleiht der Seide durch das häufige Reißen von Einzelfasern ein flusiges Aussehen.

Im gleichen nachteiligen Sinne wirkt die Bildung von Salzkristallen aus dem im Faden verbliebenen Spinnbad. Diese scharfkantigen Ge­bilde zerschneiden einzelne Fasern des Fadens und machen das Fertig­fabrikat flusig und dadurch unansehnlich. Das Auskristallisieren be­kämpft man durch weitgehendes Befeuchten des gesamten Haspelraums, so daß die vorhandene Luft mit Feuchtigkeit gesättigt ist. Noch besser ist es, die einzelnen Maschinen einzukapseln und nur den verkapselten Raum feucht zu halten, weil die Leistungsfähigkeit der Arbeiter durch den Aufenthalt in einem überfeuchten Raume beträchtlich zurückgeht. Da die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft die natürlichen Ausdünstungen des Körpers vollkommen ausschaltet, werden die Arbeiter matt und lustlos, ihr Denkvermögen wird herabgesetzt.

Der fertig gehaspelte Strang, der je nach seinem Titer 900—1800 m lang ist, wird an drei Stellen abgebunden. Dabei ist besonders auf die Art der Knoten zu achten. Die Enden des in den Strang eingezogenen Fadens müssen mit einem flachen, kleinen Knoten zusammengebunden werden, da sonst bei der weiteren Nachbehandlung der Seidenstränge in den Bädern der Knoten des einen Stranges sich in den Fäden des Nachbarstranges verfängt und meist nur gewaltsam unter Schädigung

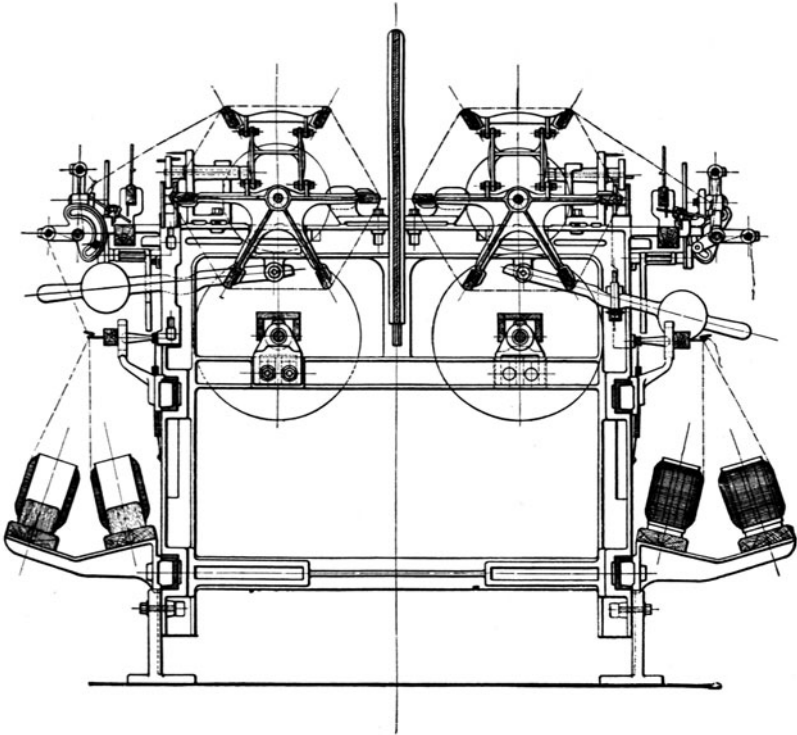


Abb. 13. Haspelmaschine der Firma Carl Hamel.

des Stranges daraus entfernt werden kann. Die gesamte textile Nachbehandlung der Seide muß mit größter Sorgfalt durchgeführt werden, denn selbst gut gesponnene Fäden können durch die Nachbehandlung unbrauchbar gemacht werden.

### Aufstellung eines Wochenarbeitsplanes für Abteilungen, die Viskose herstellen.

Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von etwa 40 m/Min. vermag eine Spinndüse in 24 Stunden

bei 130 Deniers	etwa	0,7 kg	Kunstseide	
„ 150	„	0,9	„	„
„ 200	„	1,2	„	„
„ 260	„	1,5	„	„
„ 300	„	1,7	„	„
„ 320	„	1,8	„	„ usw.

zu liefern. Angenommen, im Spinnraum befinden sich 10 Spinnmaschinen mit je 100 Düsen und es soll eine Woche lang mit

5 Spinnmaschinen	Seide von	150 Deniers	
4	„	200	„
1	„	300	„

hergestellt werden. Die hierzu erforderliche Viskosemenge wird wie folgt berechnet:

$$\begin{array}{rcl}
 5 \text{ Spinnmaschinen} \text{ à } 150 \text{ Deniers} & = & 0,9 \cdot 100 \cdot 5 = 450 \text{ kg Seide} \\
 4 \text{ „} & \text{à } 200 \text{ „} & = 1,2 \cdot 100 \cdot 4 = 480 \text{ „ „} \\
 1 \text{ „} & \text{à } 300 \text{ „} & = 1,7 \cdot 100 \cdot 1 = 170 \text{ „ „} \\
 \hline
 & & 1100 \text{ kg Seide}
 \end{array}$$

in 24 Stunden. Die Woche hat 6 Arbeitstage, mithin

$$24 \cdot 6 = 144 \text{ Arbeitsstunden.}$$

Für Reinigungsarbeiten usw. ist wöchentlich mit etwa 3,5 Stunden Stillstand zu rechnen, so daß die Arbeitswoche tatsächlich nur

$$144 - 3,5 = 140,5 \text{ ununterbrochene Arbeitsstunden}$$

hat, welche

$$140,5 : 24 = 5\frac{3}{4} \text{ oder } 2\frac{9}{5} \text{ Tagen}$$

entsprechen. Da man im allgemeinen nur mit einer maximalen Ausbeute von 75 vH rechnen kann, müssen

$$\frac{100 \cdot 1100 \cdot 29}{75 \cdot 5} = 8506 \text{ kg Zellstoff}$$

verarbeitet werden; d. h. es sind 85,06 Chargen Viskose zu 100 kg Zellstoff anzusetzen.

Eine Viskose aus 100 kg Sulfit-Zellstoff hat ein Durchschnittsgewicht von 1080 kg, danach wiegen 85,06 Viskosen 91 864,80 kg.

Zur Aufstellung eines Arbeitsplanes ist die Zeit zu berechnen, in der die 10 Spinnmaschinen eine Charge Viskose von 1080 kg versponnen.



Da die 10 Spinnmaschinen in 140,5 Stunden 85,06 Chargen Viskose verarbeiten, so wird eine Charge in

$$140,5 : 85,06 = 1 \text{ Stunde } 39 \text{ Minuten}$$

aufgebraucht. Einen gewissen Spielraum gibt beim Zusammenstellen des Arbeitsprogrammes die Reifezeit der Viskose, die zwischen 60 und 90 Stunden, also im Höchstfall um 30 Stunden, schwanken kann. Diese 30 Stunden Spielraum gestatten dem Betriebsleiter, die Arbeit in den chemischen Abteilungen, d. h. beim Merzerisieren, Sulfidieren und im Viskosekeller entsprechend einzuteilen. Wichtig ist hierbei, daß den einzelnen Belegschaften möglichst gleiche Arbeitspensen zugemessen werden, da anderenfalls leicht Unzufriedenheit entsteht.

Wenn das Arbeiten im Spinnraum am Montag um 6 Uhr morgens beginnt, so ist die erste Viskose schon um 7 Uhr 39 Minuten aufgebraucht. Rechnet man mit einer Reifezeit von 72 Stunden, so mußte die Sulfidierung dieser Charge am Freitag früh um 7 Uhr 39 Minuten und die Merzerisation bei 72stündiger Vorreife am Dienstag früh um 3 Uhr 39 Minuten beendet sein.

Am Montag früh um 7 Uhr 39 Minuten wird die zweite Viskose in Arbeit genommen. Sie ist um 9 Uhr 18 Minuten verbraucht. Bei etwas kürzerer Reifezeit von 70 Stunden mußte diese am Freitag früh um 11 Uhr 18 Minuten sulfidiert und am Dienstag um 11 Uhr 18 Minuten merzerisiert sein. Fällt bei einer derartigen Berechnung das Sulfidieren oder Merzerisieren auf einen Sonntag, so muß die Reifezeit der Viskose verlängert oder verkürzt werden, so daß die Vorbereitungsarbeiten am Sonnabend oder Montag vorgenommen werden können.

Die Produktion der Seide läßt sich auch annähernd aus der Größe und Zahl der Düsenöffnungen und der Spinnengeschwindigkeit (gewöhnlich etwa 50 m pro Minute) berechnen. Bei den oben angenommenen Verhältnissen beträgt die Durchschnittslochzahl der Düse 20,9. Der Durchmesser eines Loches ist 0,01 cm; die Lochfläche mißt demnach  $r^2\pi = 0,005 \cdot 0,005 \cdot 3,14 = 0,0000785 \text{ cm}^2$ ; jede Düse hat also eine Lochfläche von  $0,0000785 \cdot 20,9 = 0,00208 \text{ cm}^2$ ; in einer Minute treten also  $0,00208 \cdot 5000 = 10,4 \text{ cm}^3$  Viskose pro Düse aus. Das spez. Gewicht der Viskose ist 1,13; danach werden  $10,4 \cdot 1,13 = 11,75 \text{ g}$  Viskose pro Düse und Minute gefördert. Die Viskose enthält 7,7 vH Zellulose, also werden  $(11,75 \cdot 7,7) : 100 = 0,905 \text{ g}$  Zellulose ausgedrückt. Das ergibt pro Tag und 1000 Düsen  $(0,905 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 1000) = 1300 \text{ kg}$  Seide. (Hierbei ist allerdings der gesamte Abfall eingerechnet.)

#### Kontrolle des Betriebes.

Das Wort, nach dem das Laboratorium das Herz einer chemischen Fabrik darstellt, gilt besonders für einen Viskosebetrieb. Für

diesen ist ein gut eingerichtetes Laboratorium und schnelle und genaue Ausführung der Analysen unentbehrlich.

Im Laboratorium sind folgende Arbeiten auszuführen:

1. Mindestens 2mal im Jahr muß eine vollständige Untersuchung des Wassers vorgenommen werden.
2. Täglich ist das Wasser auf Gesamthärte und Eisengehalt zu prüfen.
3. Die Abwässer sind zu überwachen.
4. Die notwendigen Rohmaterialien sind auf ihre Reinheit nach den vorgeschriebenen Methoden zu analysieren.
5. Desgleichen die betriebsfertig eingestellten Rohstoffe.
6. Schließlich sind die Zwischenprodukte und das Fertigfabrikat, besonders auch in mechanischer Hinsicht, zu kontrollieren.

Aus dem Laboratorium werden täglich oder wöchentlich den einzelnen Betriebsabteilungen auf entsprechenden Formularen die nötigen Anweisungen erteilt. Die Meister der einzelnen Abteilungen berichten ihrerseits an das Laboratorium auf vorgedruckten Formularen, wobei diesen Berichten zweckmäßig die aus dem Laboratorium ergangenen Anweisungen wieder beigelegt werden. Bei einer derartigen Organisation hat die Betriebsleitung die Möglichkeit, den Arbeitsgang genau zu kontrollieren. Sämtliche Betriebsvorgänge werden in ein Generalbuch eingetragen, periodische Veränderungen durch Kurven veranschaulicht, um so eine Übersicht über den gesamten Betrieb zu gewinnen. Temperaturen, Flüssigkeitsmengen und Gewichte müssen selbsttätig registriert werden, so sind beispielsweise Wagen mit Vorrichtungen auszurüsten, die automatisch das Gewicht auf einem vorbeilaufenden Papierstreifen eintragen. Nur bei einer derartigen weitgehenden Automatisierung des Betriebes wird es möglich, billig und völlig übersichtlich zu arbeiten. Die Rohstoffe dürfen den Vorarbeitern bzw. Meistern der einzelnen Abteilungen nur gegen eine genau ausgeschriebene, unterzeichnete Quittung aus der Vorratskammer ausgeliefert werden. Ebenso darf die Ablieferung des Halbfabrikats aus einer Abteilung zur weiteren Verarbeitung in die andere nur gegen Quittung erfolgen, die von den Vorarbeitern bzw. Meistern der beiden in Frage kommenden Abteilungen gezeichnet sein müssen.

---

**Die Zellulose.** Die Zelluloseverbindungen und ihre technische Anwendung — Plastische Massen. Von **L. Clément** und **C. Rivière**, Ingenieur-Chemiker, Preisträger der Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. Deutsche Bearbeitung von Dr. Kurt Bratring. Mit 65 Textabbildungen. XVI, 275 Seiten. 1923.  
Gebunden RM 13.50

**Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie** und anderen Zellstoffverarbeitenden Industrien. Von Dr. phil. **Carl G. Schwalbe**, Professor an der Forstl. Hochschule und Vorstand der Versuchsstation für Holz- und Zellstoff-Chemie in Eberswalde, und Dr.-Ing. **Rudolf Sieber**, Chefchemiker des Kramfors-Konzernes, Sulfit- und Sulfatzellstoff-Werke, Kramfors, Schweden. Zweite, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 34 Textabbildungen. XIV, 374 Seiten. 1922.  
Gebunden RM 20.—

**Die Mercerisation der Baumwolle und die Appretur der mercerisierten Gewebe.** Von **Paul Gardner**, technischer Chemiker. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Mit 28 Textfiguren. IV, 196 Seiten. 1912.  
Gebunden RM 9.—

**Neue mechanische Technologie der Textilindustrie.** Von Dr.-Ing. e. h. **G. Rohn** in Schönau bei Chemnitz. In drei Bänden nebst Ergänzungsband.

**Erster Band: Die Spinnerei in technologischer Darstellung.** Zweite Aufl. Neubearbeitet von Prof. Dr.-Ing. **Edwin Meister**, Dresden. In Vorbereitung.

**Zweiter Band: Die Garnverarbeitung.** Die Fadenverbindungen, ihre Entwicklung und Herstellung für die Erzeugung der textilen Waren. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht an Textilschulen und technischen Lehranstalten sowie zur Selbstausbildung in der Faserstoff-Technologie. Mit 221 Textabbildungen. XVI, 168 Seiten. 1917.  
Gebunden RM 5.—

**Dritter Band: Die Ausrüstung der textilen Waren.** Mit einem Anhang: Die Filz- und Wattenherstellung. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht an Textilschulen und technischen Lehranstalten sowie zur Selbstausbildung in der Faserstoff-Technologie. Mit 196 Textfiguren. XX, 240 Seiten. 1918.  
Gebunden RM 7.—

**Ergänzungsband: Textilfaserkunde** mit Berücksichtigung der Ersatzfasern und des Faserstoffersatzes. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht an Textilschulen und technischen Lehranstalten sowie für Textiltechniker, Landwirte, Volkswirtschaftler usw. Mit 87 Textfiguren. X, 94 Seiten. 1920.  
Gebunden RM 3.—

**Die trockene Destillation des Holzes.** Von **H. M. Bunbury**, London. Übersetzt von Ing.-Chem. **W. Elsner**, Direktor der Chemisch-Technologischen Abteilung der Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengießerei Aktiengesellschaft zu Magdeburg. Mit 108 Textabbildungen und 115 Tabellen. XII, 339 Seiten. 1925.  
Gebunden RM 24.—

**Holz-Destillation.** Von Dr. **L. F. Hawley** in Charge, Section of Derived Products, Forest Products Laboratory, University of Wisconsin. Deutsch von Dr. **Albert A. Schreiber** in Berlin. Mit 23 Textabbildungen und 20 Tabellen. VI, 136 Seiten. 1926.  
Gebunden RM 12.—

### **Fortschritte in der anorganisch-chemischen Industrie**

dargestellt an Hand der deutschen Reichs-Patente. Herausgegeben von **Adolf Bräuer** und **J. d'Ans**.

Erster Band 1877—1917. In drei Teilen.

I. Teil. Mit zahlreichen Textfiguren. VIII, 1184 Seiten. 1921. RM 90.—

II. Teil. Mit zahlreichen Textfiguren. IV, 1443 Seiten. 1922. RM 103.—

III. Teil. Mit zahlreichen Textfiguren. IV, 1235 Seiten. 1923. RM 100.—

Zweiter Band 1918—1923.

I. Teil. Bearbeitet mit Unterstützung von **Josef Reitstötter** und unter Mitwirkung von **W. Bertelsmann**, **J. Billiter**, **H. Pauling**, **F. Pollitzer**, **R. Waeser**. IV, 1196 Seiten. 1925. RM 96.—

II. Teil. Bearbeitet mit Unterstützung von **Josef Reitstötter** und unter Mitwirkung von **W. Bertelsmann**, **J. Billiter**, **F. Jost**, **B. Waeser**. IV, 935 Seiten. 1926. RM 86.—

*(Die Abnahme eines Teiles eines Bandes verpflichtet zur Abnahme des ganzen Bandes.)*

---

### **Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Erster Band:**

Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen. Von **Dr. Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. Vierte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit 360 Figuren im Text. XXVI, 1191 Seiten. 1922. RM 56.—; gebunden RM 60.—

---

### **Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.**

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner, herausgegeben von Ing.-Chem. **Dr. Ernst Berl**, Professor der Technischen Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule zu Darmstadt. Siebente, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

Erster Band: Mit 291 in den Text gedruckten Figuren und einem Bildnis. XXXII, 1100 Seiten. 1921. Gebunden RM 36.—

Zweiter Band: Mit 313 in den Text gedruckten Figuren. XLIV, 1412 Seiten. 1922. Gebunden RM 48.—

Dritter Band: Mit 235 in den Text gedruckten Figuren und 23 Tafeln. XXXI, 1362 Seiten. 1923. Gebunden RM 44.—

Vierter Band: Mit 125 in den Text gedruckten Figuren. XXV, 1139 Seiten. 1924. Gebunden RM 40.—

---

### **Lunge-Berl, Taschenbuch für die anorganisch-chemische**

**Großindustrie.** Herausgegeben von Professor **Dr. E. Berl**, Darmstadt. Sechste, umgearbeitete Auflage. Mit 16 Textfiguren und 1 Gasreduktionstafel. XVI, 334 Seiten. 1921. Gebunden RM 9.60

---

**Der Betriebs-Chemiker.** Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Fabrikdirektor **Dr. Richard Dierbach**. Dritte, teilweise umgearbeitete und ergänzte Auflage von **Dr.-Ing. Bruno Waeser**, Chemiker. Mit 117 Textfiguren. X, 334 Seiten. 1921.

Gebunden RM 12.—