

TECHNOLOGIE DER TEXTILFASERN

HERAUSGEGEBEN VON

DR. R. O. HERZOG

PROFESSOR, DIREKTOR DES KAISER-WILHELM-INSTITUTS FÜR FASERSTOFFCHEMIE
BERLIN-DAHLEM

VII. BAND

KUNSTSEIDE

BEARBEITET VON

**E. A. ANKE · A. EICHENGRÜN · R. GAEBEL
R. O. HERZOG · H. HOFFMANN · FR. LOEWY · A. OPPÉ
W. TRAUBE · A. v. VAJDAFFY**



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1927

KUNSTSEIDE

BEARBEITET VON

PROF. E. A. ANKE, CHEMNITZ · DR. A. EICHENGRÜN, BERLIN
DR. R. GAEBEL, BERLIN · PROF. DR. R. O. HERZOG, BERLIN
DR. H. HOFFMANN, BERLIN · DR. FR. LOEWY, BERLIN
DR. A. OPPÉ, KREFELD · PROF. DR. W. TRAUBE, BERLIN
PROF. DR. A. V. VAJDAFFY, BUDAPEST

MIT 203 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1927

ISBN 978-3-642-98884-4 ISBN 978-3-642-99699-3 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-99699-3

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.**

**COPYRIGHT 1927 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1927**

Vorwort.

In der Technologie der Kunstseide rückt naturgemäß die Gewinnung der Faser in den Vordergrund. Die jungen Veredelungsindustrien haben die Schwierigkeiten, die der variable und empfindliche Rohstoff nach der mechanischen und chemischen Seite bietet, noch nicht überwunden. Diesen Verhältnissen entspricht die Raumverteilung im vorliegenden Bande.

Trotzdem die Herstellung der verschiedenen Arten von Kunstseide vieles Gemeinsame bietet, haben sich doch die Techniken ziemlich streng voneinander getrennt¹⁾, so daß der Fachmann fast stets nur Technologie eines Sonderzweiges ist. Demgemäß ist auch die Bearbeitung der Darstellung geteilt, aber außerdem der Versuch gemacht worden, das, was im wesentlichen gemeinschaftlich ist, den Komplex physikalischer Eigenschaften, in dem naturwissenschaftlichen Einleitungskapitel konzentriert darzustellen. Das Chemisch-qualitative ist im Einführungsteil zu jedem Kapitel eingehend erörtert. Eine zusammenfassende Diskussion bleibt dem I. Bande dieses Handbuches vorbehalten.

Daß nicht nur die Kunstseidegewinnung, sondern auch ihre Verarbeitung in dem Bande eingehend beschrieben wird — wegen des Charakters und Zieles des Handbuches eine Selbstverständlichkeit —, unterscheidet das Werk von anderen über den gleichen Gegenstand. Wir knüpfen daran auch die Hoffnung, daß die erzeugenden und verarbeitenden Industrien Anlaß finden mögen, sich über die beiderseitigen Möglichkeiten näher zu unterrichten. Für die Entwicklung der Kunstseideindustrie scheint eine möglichst innige gegenseitige Fühlungnahme, wie sie heute noch durchaus fehlt, von größter Wichtigkeit.

Wie bei allen Bänden ist eine Behandlung der eigenartigen wirtschaftlichen Verhältnisse als notwendig erachtet worden.

Berlin-Dahlem, April 1927.

Der Herausgeber.

¹⁾ In der Darstellung sind breite Wiederholungen vermieden. Der Leser wird darum zweckmäßig den verschiedenen Verfahren Gemeinsames nicht nur in dem ihn interessierenden speziellen Abschnitt nachlesen.

Inhaltsverzeichnis.

Zur Kolloidchemie der Kunstseide.

Von Prof. Dr. R. O. Herzog, Berlin.

Mit 6 Abbildungen.

	Seite
Feinstruktur	1
Permeabilität und Adsorption	8
Deformation	11
Glanz	16

Die Nitrokunstseide.

Von Oberreg.-Rat Prof. Dr. A. v. Vajdaffy, Budapest.

Mit 41 Abbildungen.

Allgemeiner Teil	17
Die Fabrikation der Kollodiumwolle	21
Beschaffenheit der Zellulose	25
Zusammensetzung der Nitriersäure	28
Mengenverhältnis der Nitriersäure zu der Baumwolle	29
Temperatur des Nitrierbades	30
Dauer der Säureeinwirkung	30
Vorbereitung der Baumwolle	31
Die Vorbereitung der Nitriersäure	34
Die Nitrierung der Baumwolle	37
Die Zurückgewinnung der gebrauchten Mischsäure	48
Das Auswaschen der Nitrozellulose	55
Die Fabrikation des Äthers	58
Das Vorbereiten der Spinnmasse	62
Das Verspinnen des Kollodiums	73
Die Zurückgewinnung des Äther-Alkohols (Rekuperation)	83
Das Vorzwirnen der Fäden	87
Das Haspeln (Weifen) der vorgezwirnten Seide	89
Das Denitrieren und Bleichen der Seidenstränge	91

Über Kupferoxyd-Ammoniak-Zellulose.

Von Prof. Dr. W. Traube, Berlin

95

Kupferseide.

Von Dr. Helmut Hoffmann, Berlin.

Mit 18 Abbildungen.

Herstellungsprozeß	105
Ausgangsmaterial	105
Bäuche und Bleiche	107
Mahlen	111
Herstellung der Lösung	113
Das Spinnen	122
Nachbehandlung des Fadens	131
Wiedergewinnung	133

Die Viskosekunstseide.

Von Dr. Reinhold Gaebel, Berlin.

Mit 43 Abbildungen.

	Seite
Chemie der Viskose.	136
Allgemeine Beschreibung der Viskoseherstellung und der Prüfungsmethoden	147
Technisches Verfahren	156
Praktisches Verfahren	186

Über Azetatseide.

Von Dr. Arthur Eichengrün, Berlin-Grünwald.

Mit 5 Abbildungen.

Das Naßspinnverfahren der Azetatseide	196
Das Trockenspinnverfahren der Azetatseide	199
Verhalten der Azetatseide zu Farbstoffen	205

Die Färberei der Kunstseide.

Von Dr. A. Oppé, Krefeld.

Einteilung und Beurteilung der verschiedenen Kunstseiden in färberischer Beziehung.	213
Schnelle Unterscheidung der verschiedenen Kunstseiden	215
Färberei der denaturierten Zellulosen	216
Allgemeines.	216
Vorbereitung zum Färben	216
Bleichen	217
Färben mit substantiven Farbstoffen	217
Färben mit basischen Farbstoffen	219
Färben mit sauren Farbstoffen	220
Färben mit Schwefelfarbstoffen.	220
Färben mit Küpen- und Hydron-Farbstoffen	221
Erzeugung unlöslicher Farben auf der Faser (Azofarben, Anilinschwarz)	223
Avivieren der Kunstseide	223
Färben von denaturierter Zellulose im Gemisch mit anderen Fasern.	224
Druck	226
Färberei der Azetatseide	227
Allgemeines.	227
Vorbereitung zum Färben	227
Teilweise Verseifung.	227
Beobachtungen und Anschauungen über das Färben der unverseiften Azetat- kunstseide	229
Färben mit erfahrungsgemäß brauchbaren, sonst für andere Fasern benutzten Farbstoffen.	231
Färben mit besonderen Farbstoffen für Azetatkunstseide	233
Avivieren	236
Druck	237
Schlußbemerkung	238
Apparative Behandlung der Kunstseide in der Färberei und Ausrüstung	238
Kunstseidene Luftspitzen.	238

Mechanische Technologie der Kunstseideverarbeitung.

Von Prof. Dipl.-Ing. E. A. Anke, Chemnitz.

Mit 90 Abbildungen.

Die Ausrüstung der kunstseidenen Waren	241
Maschinen zur Ausrüstung der Kunstseide.	242
Das Weben der Kunstseide	255
Die Verarbeitung der Kunstseide durch Flechten und Klöppeln, Häkeln und Posamentieren	271
Die Strickerei von Kunstseide	287
Wirkerei	302
Stickerei und Näherei	307

Wirtschaftliches.

Von Dr. Fritz Loewy, Berlin.

	Seite
Die Entstehung und Weiterentwicklung der Kunstseidenfabriken	315
1. Allgemeines: Die Auswahl des Standortes	315
2. Spezielles	315
Die Weiterverarbeitung der Kunstseide	330
Der Kunstseidenhandel und Kunstseidenverbrauch	333
Die Konkurrenz mit den natürlichen Textilien, insbesondere mit der Seide. . . .	334
Die Konkurrenz der ausländischen Kunstseide im Inland und die der deutschen im Ausland; Zollfragen	335
Der Einfluß der Mode. Preisbildung	337
Preisvereinbarungen, Kartelle und Trusts	337
Die deutsche Kunstseidenindustrie unter dem Einfluß des Krieges; die Stapelfaser	340
Die Nachkriegszeit	341
Gründung neuer Fabriken	341
Versuch der Preisstabilhaltung; die deutsche Kunstseidenkonvention.	342
Ein- und Ausfuhr	344
Überblick über die ausländische Kunstseidenindustrie.	345
Die neuesten internationalen Verflechtungen.	348
Die nationale Forschungsarbeit.	349
Die volkswirtschaftliche Bedeutung der deutschen Kunstseidenindustrie	349
Ausblick in die Zukunft.	349
Literatur	350
Sachverzeichnis	351

Zur Einführung.

Die „Technologie der Textilfasern“ ist so angelegt, daß die ersten drei Bände die naturwissenschaftlichen und die gemeinsamen technologischen Grundlagen, die weiteren die einzelnen Fasern zum Gegenstande haben.

Der erste Band wird die naturwissenschaftlichen Grundlagen, vor allem Physik und Chemie der Textilfasern, behandeln.

Der zweite Band enthält die mechanische Technologie, das Spinnen, Weben, Wirken, Stricken, Klöppeln, Flechten, die Herstellung von Bändern, Posamenten, Samt, Teppichen, die Stickmaschinen. Hierbei sind beim „Spinnen“ und „Weben“ nur die wesentlichen Grundlagen übersichtlich dargestellt, während die Ausbildung der Maschinen und Verfahren für den Spezialisten in den späteren Bänden, bei den einzelnen Fasern, eingehend erörtert wird. Dagegen bringen die weiteren oben angeführten Kapitel ausführliche Beschreibungen, so daß nur bei wichtigen Sonderfällen in den späteren Bänden kurze Wiederholungen zu finden sein werden.

Der dritte Band gibt eine moderne Darstellung der Farbstoffe und ihrer Eigenschaften, während die Färberei und überhaupt die chemische Veredelung keine allgemeine zusammenfassende Darstellung erfahren, sondern bei jeder Faser speziell besprochen sind.

Mit dem vierten Bande beginnt die Darstellung der Einzelfasern. Dieser Baumwollband — und analog sind die den anderen Faserstoffen gewidmeten aufgebaut — enthält: Botanik, mechanische und chemische Veredelung, Wirtschaft und Handel.

Der fünfte Band behandelt Flachs, Hanf und Seilerfasern, Jute;
der sechste Seide;
der siebente Kunstseide;
der achte Wolle.

Ergänzungsbände sollen vorläufig ausgeschaltete Sondergebiete enthalten, sowie methodische und analytische Darstellungen aufnehmen.

Durch die gewählte Anordnung sollte insbesondere auch ermöglicht werden, daß, unter möglichster Vermeidung von Wiederholungen in größerem Umfange, der Einzelband oder Teilband, wenn auch ein organisches Glied des Ganzen, doch auch ein abgeschlossenes Einzelwerk darstellt. Dieser Gesichtspunkt erscheint wesentlich; denn bei der Vielseitigkeit der Materie waren nicht nur die Interessen der Textiltechniker und -industriellen, sondern auch die des Maschinenbauers, Chemikers und Physikochemikers, des Botanikers und Zoologen, sowie des Wirtschaftlers zu berücksichtigen und sind in der eingehenden, in vielen Fällen wenigstens in diesem Ausmaße oder in deutscher Sprache erstmaligen, Darstellung auch in vollem Umfange berücksichtigt worden.

Das eigenartige Zusammenströmen der Wissenschaften, ihre Vereinigung durch die Empirie in das gemeinsame Bett der Textilindustrie ist wohl als deren Charakteristikum erkannt, aber bisher nicht zu einem großen systematischen, allgemeingültigen Lehrgebäude aufgebaut worden. In diese Richtung vorwärts zu führen, systematisch durch bewußte wissenschaftliche Analyse die Empirie zu verdrängen, ist das letzte Ziel des umfangreichen Werkes, das durch die mühselige Arbeit und bereitwillige Einordnung der Mitarbeiter und durch die verständnis- und opfervolle Unterstützung des Verlages möglich wurde.

Es sei gestattet, an dieser Stelle den wärmsten Dank an alle Firmen und anderen privaten und öffentlichen Stellen auszusprechen, die die Herstellung des Werkes durch Überlassung, oft durch Anfertigung neuer Zeichnungen und Bilder, durch besondere Mitteilungen und in sonstiger Weise unterstützt haben!

Der Herausgeber.

Zur Kolloidchemie der Kunstseide.

Von Professor Dr. R. O. Herzog,
Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen.

Die Methodik zur Erzeugung von Kunstfasern beruht in allen Fällen darauf, die kolloide Lösung der faserbildenden Substanz durch eine Öffnung zu drücken und den durchtretenden flüssigen Faden zur Erstarrung zu bringen. Letzteres geschieht entweder, indem man das Lösungsmittel durch Verdunsten oder Auswaschen entfernt, so daß die unveränderte Substanz in Faserform zu Erstarrung gebracht wird (Nitro-, Azetylzellulose), oder indem man im flüssigen Faden chemische Umsetzung zu einer Verbindung erzielt, die gelatiniert, so daß mechanische Formung und chemische Regeneration zur Zellulose nahezu zugleich erfolgen (Viskose, Kupferseide).

Der tiefere Grund, warum Zellulose und ihre Verbindungen für die Gewinnung von Kunstfasern, wie übrigens auch von plastischen Massen, in erster Linie in Frage kommt, liegt außer in ihrer leichten Zugänglichkeit, also wirtschaftlichen Ursachen, in ihrem eigentümlichen Verhalten bei chemischen und physikalischen Einwirkungen.

Im nachstehenden werden einige vorläufige Vorstellungen über den Feinbau der Kunstfaser skizziert und versucht, auf dieser Grundlage einige Eigenschaften, die technische Bedeutung besitzen, zu diskutieren. Es handelt sich um Fragen wesentlich physikalischer Natur, welche wegen gewisser Besonderheiten, die sie mit einer großen Gruppe von Systemen gemeinsam haben, am charakteristischsten wohl als kolloidchemische bezeichnet werden. Die folgenden Betrachtungen wollen den Anschluß an das vorhandene wissenschaftliche System erleichtern und die methodischen Möglichkeiten ausdehnen.

Feinstruktur.

Röntgenspektrographische Untersuchungen haben erwiesen, was Nägeli als Hypothese ausgesprochen und H. Ambronn sehr wahrscheinlich gemacht hatte, nämlich daß die Zellulosefaser aus submikroskopischen Kriställchen aufgebaut ist.

Die Verfolgung dieser Methode zur Erforschung der Naturfasern hat weiter — im Einklang mit den polarisationsoptischen Beobachtungen — gelehrt, daß die Kriställchen in einer ganz bestimmten Ordnung gelagert sind. Sie liegen mit ein und derselben Kristallachse immer in der Faserachse (oder in einem bestimmten geometrischen Verhältnis dazu), während die anderen (beiden) Kristallachsen alle möglichen Lagen einnehmen; diese Kristallanordnung, die sich auch in anderen natürlichen Faserstoffen, in hartgezogenen Metalldrähten, in gewissen mineralischen Kristallbildungen wie im Asbest, findet, ist „Faserstruktur“ genannt worden. Die Untersuchung der Kunstfasern¹⁾ hat gezeigt, daß die Fasern, die nicht im Gelzustand verstreckt²⁾ sind, nur sehr geringe Ordnung der Kriställchen zeigen; diese nehmen zumeist alle möglichen Lagen ein, nur ein

¹⁾ Herzog, R. O. und H. W. Gonell: Kolloid-Zeitschr. Bd. 35, S. 201. 1924.

²⁾ Also entweder nach dem Streckspinnverfahren oder unter Verstreckung nach dem Trockenspinnverfahren (Nitro- und Azetatseide) gewonnene Fasern.

nicht sehr großer Anteil ist so gelagert, daß „Faserstruktur“ im Gesamtbild mehr oder weniger angedeutet ist. Die Azetatseide liefert — ebenso wie der nicht denitrierte Faden der Nitroseite — keine Kristallinterferenzen im Röntgenlicht, wahrscheinlich weil die Teilchen Verunreinigungen aufgenommen haben. Bei den z. B. nach dem Streckspinnverfahren gewonnenen Fasern, wie bei der Kupferseide, findet man dagegen die Faserstruktur recht gut ausgebildet, und zwar um so besser, je länger die Verstreckung sich hinzieht. Das Spannen des einmal hergestellten Fadens hat hingegen nur einen geringen Einfluß.

Die Anisotropie bei den verschiedenen Kunstfaserarten ergibt sich also aus der Ausbildung des Faserdiagramms im Röntgenbild. Nitroseite (nach Denitrierung): ohne oder mit Richtungseffekt im Röntgenbild. Viskose: meist kein oder sehr schwacher R.; Vistra: deutlicher R. (vielleicht auf die Erhaltung von Kristallaggregaten aus der Naturfaser zurückzuführen); Kupferseide: starker R.

W. Jancke¹⁾ hat nachgewiesen, daß man die gleiche Reihenfolge für die optische Doppelbrechung erhält und ebenso — bei völliger Trockenheit — für die elektrische und magnetische Doppelbrechung.

Nimmt man in erster Annäherung an, daß es sich um würfelförmige Kristallkörnchen handelt, dann beträgt die Kantenlänge eines Würfelchens etwa 10^{-6} cm. Nitriert man Zellulose vorsichtig, d. h. so, daß neben der Esterbildung möglichst kein zweiter Vorgang stattfindet, so gewinnt man — wie seit langem bekannt, unter Erhaltung der mikroskopischen Form — eine Faser, die aus ebenfalls kristallisierten Körnchen der Nitrozellulose besteht. Sie besitzen ungefähr die gleichen Dimensionen, wie die Zellulosekristalle in der ursprünglichen Faser. Stellt man aus solcher Nitrozellulose eine kolloide Lösung, etwa in Azeton, her, so findet man bei den Kolloidteilchen wieder ungefähr die gleiche Größe. Es finden also die Umwandlungen

Zellulosekristall → Nitrozellulosekristall → Nitrozellulosekolloidteilchen
in der Weise statt, daß die Anzahl der C_6 -Reste, die im Zellulosekristall zusammenhängen, beisammen bleibt, trotz chemischer Umsetzung, Veränderung des Kristallaufbaues und Dispergierung zur kolloiden Lösung („topochemische Reaktion“).

In der älteren Zelluloseliteratur werden das Kristallkorn als „Zellulosemolekül“, seine Dimensionen bzw. Gewicht als Größe bzw. Gewicht des Zellulosemoleküls angesehen, ein Standpunkt, der auch von manchen neueren Forschern festgehalten wird. Es wird dann das Molekül als die mittlere kinetische Einheit der kolloiden Lösung definiert. Von anderer Seite bezeichnet man als Molekül die strukturell definierte Atomgruppe, die in regelmäßiger dreidimensionaler Ordnung den Kristall aufbaut (Baustein oder Grundkörper genannt). Endlich gibt es einen dritten Standpunkt, der den Molekülbegriff, wie er bisher gebraucht wird, auf Stoffe vom Typus der Zellulose für nicht übertragbar hält.

Die Zellulosekristalle verschiedener Herkunft sind verschieden groß z. B. die der Baumwollfaser größer als die des Holzzellstoffes. Es zeigen sich die entsprechenden Differenzen in den kolloiden Lösungen z. B. der aus ihnen gewonnenen Nitrozellulosen wieder. Im Holländer werden Kristallaggregate, aber auch Kristalle zerkleinert, demgemäß ergeben sich geringere Teilchengrößen bei Nitrozelluloselösungen aus so vorbehandeltem Material²⁾. Auch bei einer Anzahl von chemischen Einwirkungen auf die Zellulose findet man Teilchenverkleinerung. Dies ist z. B. der Fall, wenn Sauerstoff bei Gegenwart von starkem Alkali Zutritt hat, bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren usw., wie durch Bestimmung der Teilchengröße mittels Diffusion gefunden wurde.

In den kolloiden Lösungen der Zelluloseabkömmlinge wird übrigens die Teilchenverkleinerung meist durch Abnahme der Viskosität bemerkbar, die Vergrößerung der „inneren Reibung“ ist zumeist auf Koagulation (Bildung von Sekundärteilchen usw., s. unten) zurückzuführen.

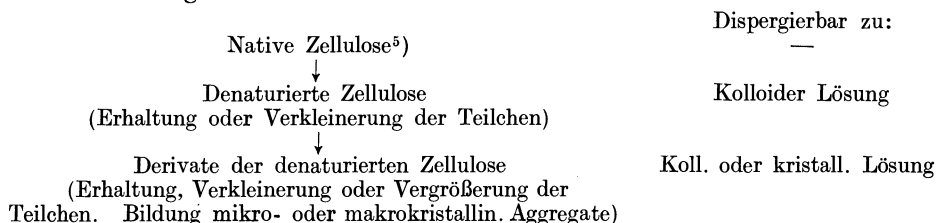
¹⁾ Herzog, R. O.: Journ. of phys. Chem. Bd. 30, S. 464. 1926.

²⁾ Vgl. zu dieser Frage Waentig, P.: Kolloid-Zeitschr. Bd. 41, S. 152. 1927.

Die Beziehung zwischen der „inneren Reibung“ eines Soles — wie sie aus der Durchflußzeit durch eine Kapillare ermittelt wird — und der Teilchengröße ist aber durchaus nicht einfach. Nur in einigen Fällen ist die Gültigkeit der Einsteinschen Formel nachgewiesen, sie gilt insbesondere dann nicht, wenn das Sol elastische Eigenschaften, Strukturviskosität, besitzt wie alle Spinnlösungen der Kunstseideindustrie. Aber auch andere Störungen sind möglich, insbesondere Veränderungen der Solvation infolge chemischer Einwirkungen.

Die Einwirkungsmöglichkeiten von chemischen und physikalischen Vorgängen auf die Teilchengröße der Zellulose bzw. ihrer Abkömmlinge sind aber noch mannigfaltiger, als bisher erwähnt wurde. Wenigstens bei Zellosedervaten scheinen sie quantitativ so weit gehen zu können, als theoretisch denkbar ist, nämlich bis zur Zersplitterung in einfache C_6 - (+ Acyl- oder Alkyl-) Reste, wie sowohl K. Heß¹⁾ wie H. Pringsheim²⁾ mit ihren Mitarbeitern glauben aus ihren Versuchen schließen zu dürfen. Eine solche Lösung ist nicht mehr kolloid, sondern kristalloid. Außerdem vermag aber auch wieder Teilchenvergrößerung (Koagulation) der Zellulose einzutreten, wie bei Ausschluß von Sauerstoff in Gegenwart von starkem Alkali³⁾ gefunden wurde⁴⁾. Ganz ähnlich haben K. Heß und Mitarbeiter (l. c.) beim Stehenlassen von kristalloiden Lösungen von Zelluloseazetat und -methylat in Eisessig kolloide Lösungen erhalten.

Das nachfolgende Schema veranschaulicht dieses Verhalten:



Man darf aber all diese Umwandlungen nicht damit als erledigt ansehen, daß man sie einfach als „physikalisch“ anspricht, weil sich bisher eben diese Seite des Erscheinungskomplexes als experimentell leicht zugänglich erweist; sondern die Wirkung der von M. Bergmann als „übermolekular“ bezeichneten Kräfte charakterisiert wesentlich das Verhalten dieser Stoffe; sie wird z. B. zum Verständnis der von K. Heß und seinen Mitarbeitern beschriebenen Vorgänge (Dissociation zum Kristalloid und deren rückläufige Association) hinzuzuziehen sein.

Die Größe der Kriställchen in der Faser läßt sich aus der Breite der Röntgeninterferenzen und die der Primärteilchen in der kolloiden Lösung z. B. aus dem Diffusionskoeffizienten berechnen.

Auf Diffusionsversuchen beruhen auch die Angaben, die hier über die Teilchengrößen gemacht sind. Bei Verwendung der auf diesem Wege gewonnenen Resultate ist in Erwägung zu ziehen, daß die lange Dauer der Diffusion zu Werten führt, die der mittleren Teilchengröße im stabilen (Gleichgewichts-) Zustand des Soles entsprechen. Die Versuche sind übrigens in so verdünnten Lösungen angestellt, daß Aggregation nicht nachweisbar war.

Es fehlt aber an Methoden zur Ermittlung des Aggregationsgrades beim Zusammentreten der primären zu Sekundärteilchen, der Koagulation. Nur in

¹⁾ Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 448, S. 99, 1926; das. Bd. 450, S. 40, 1926; s. ferner das. Bd. 450, S. 29. 1926.

²⁾ Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 448, S. 163, 1926; s. dazu G. Schultze und K. Heß: das. Bd. 450, S. 65. 1926.

³⁾ Herzog, R. O. u. D. Krüger: Naturwissenschaften Bd. 13, S. 1040. 1925.

⁴⁾ Größere Teilchen als solche der ursprünglichen nativen Zellulose sind durch Koagulation nicht erhalten worden. Man hat es nicht mit einem Wachsen von Primärteilchen, sondern mit der Entstehung von Sekundärteilchen zu tun. Darin unterscheiden sich — formal — diese Beobachtungen von denen von Heß. Im übrigen muß hervorgehoben werden, daß die Teilchengröße in Lösung von Beimengungen — also chemischer Reinheit — sehr weitgehend abhängig sein kann.

⁵⁾ Es gelingt auch, Abkömmlinge der nativen Zellulose im festen Zustand, z. B. Nitrate, zu erhalten.

selteneren Fällen läßt sich etwa das Ultramikroskop zur Auszählung verwenden, meist stehen nur indirekte, sehr unsichere Wege zur Verfügung¹⁾. The Svedberg²⁾ hält für möglich, daß flockige Niederschläge häufig als Bruchstücke schwacher Gele zu betrachten sind, die primär entstehen und in Geltrümmer zerfallen. In vielen Fällen und unter bestimmten Umständen treten die Primärteilchen zusammen, „häufen sich“ und können — ganz ebenso wie die Moleküle bei der Entstehung des amorphen oder kristallisierten Körpers —, wenn ein ordnendes Prinzip vorhanden ist, je nach dem Verhältnis der Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeiten zu einander (F. Haber³⁾) ungeordnete oder geordnete Aggregate von Primärteilchen liefern⁴⁾. Wir wissen sehr wenig über Teilchen höherer Ordnung bei der Kunstfaser. Sehr häufig bleiben übrigens in der Naturfaser die Kristallitaggregate wie die Bausteine im Zellulosekristall bei denselben Eingriffen völlig oder teilweise beisammen, aber im allgemeinen ist die „Auflösung“ der Zellulose gleichbedeutend mit einer Dispergierung in Primärteilchen, wenn nicht auch diese zertrümmert werden.

Das Zusammentreten von Primärteilchen, wird als elektrokinetische Erscheinung aufgefaßt⁵⁾. F. Haber⁶⁾ nimmt an, daß zwischen den Primärteilchen anziehende Kräfte wirksam sind, die durch die Deformation der Ionenhüllen an den Teilchen entstehen, und abstoßende infolge des osmotischen Druckes der Ionen. Wird die Außenkonzentration der Ionen erhöht, so wird die Ionenhülle an die Grenzfläche geschoben und die Entfernung zwischen den Teilchen verkleinert, da sich auch der Abstand, in dem sich Anziehungs- und Abstoßungskräfte die Wage halten, verringert. Wenn nichtkugelige Teilchen vorliegen, wie bei Zellulose, so werden sie sich unter der Wirkung der Anschmiebung der Ionenhüllen an ihre Form leicht mit der längsten Achse parallel zueinander legen⁷⁾. H. Zocher⁸⁾ hat dies in einigen sehr schönen Beispielen, bei Farbstoffen, sinnfällig machen können.

Die Theorie steht gut im Einklang mit den Beobachtungen am Kunstfaden. Daß die Kristalle miteinander verwachsen, ist unwahrscheinlich; es ist bisher nicht möglich gewesen, Rekrystallisation oder Kristallwachstum über den einmal gebildeten Zellulosekristall hinaus nachweisen zu können. Nicht abzuweisen ist die Vorstellung, daß sich die Kristalle mechanisch miteinander verhaken, wenn sie gegeneinander gedrängt werden. Dies wird um so mehr der Fall sein, je größer die Unordnung ist. Wahrscheinlich superponieren sich zumal beim Trocknen elektrokinetische und mechanische Vorgänge solcher Art. Hierbei werden dann auch noch andere amorphe, viskose Stoffe, „Verunreinigungen“, verkittend sowohl zwischen Primär- als auch höheren Teilchen wirksam sein. Vermutlich kommt ihnen die ausschlaggebende Rolle bei dem mechanischen Verhalten des trockenen Fadens zu.

Daß in der Tat Teilchenaggregate entstehen und auch — ganz ähnlich wie die Bausteine der Primärteilchen —, wenn sie einmal gebildet sind, trotz chemischer Umsetzung beisammen bleiben können, dies ergibt sich aus dem Einfluß, den die sog. „Reife“, das ist der Aggregationsgrad der zur Kunstseide versponnenen Viskose, auf deren elastischen Eigenschaften hat. Je jünger die Viskose,

¹⁾ Vgl. Freundlich: Kapillarchemie. 2. Aufl. S. 570, 597. 1922.

²⁾ Kolloidchemie, deutsch von Finkelstein. 1925, S. 232.

³⁾ Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1717. 1922.

⁴⁾ Freundlich, H.: Fortschritte der Kolloidchemie. 1926, S. 67, 92.

⁵⁾ Vgl. Freundlich: Kapillarchemie. I. c. S. 575.

⁶⁾ Pract. Res. of the theor. development of chem. Franklin-Inst. 1924.

⁷⁾ S. auch A. Szegvari und E. Wigner: Kolloid-Zeitschr. Bd. 33, S. 219. 1923; vgl. ferner H. Freundlich: Fortschritte der Kolloidchemie. 1926, S. 79/80.

⁸⁾ Zocher, H.: Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. Bd. 147, S. 91. 1925.

also je kleiner der Aggregationsgrad war, desto größer ist die Dehnbarkeit des Fadens¹). Ebenso zeigen polarisationsoptische Untersuchungen des gedehnten Viskosefilms den nachwirkenden Einfluß des Aggregationsgrades der verwendeten Viskose²). Dasselbe gilt jedenfalls auch für Nitrozellulose, wo geringe Säuremengen die „Reifung“ hervorzurufen scheinen.







Auch Sole, die „Strukturviskosität“, also Verschiebungselastizität und daher den Übergang zu Gelen zeigen, bestehen wenigstens zum Teil aus aggregierten Primärteilchen. Durch mechanische Bearbeitung können die Aggregate zerteilt werden. Dies ist z. B. der Fall bei Lösungen von Nitrozellulose. Das Stehenlassen, „Reifen“, der Nitrozelluloselösungen vor dem Verspinnen dient der Regeneration der gestörten Teilchenaggregation. Eingehend wurden hierher gehörige Beobachtungen am Viskosesol gemeinsam mit R. Gäbel³) beschrieben.

Wahrscheinlich sind auch gewisse Oberflächenprobleme, die man jetzt als Alterungserscheinungen bezeichnet (verminderte Benetzbarkeit und Quellbarkeit, „Verhornung“), als langsame Koagulationsvorgänge infolge von Adsorptionsrückgang zu deuten. H. Zocher weist für die Alterung der Sole darauf hin.

In der Kunstseideindustrie liegen manche interessante Beobachtungen über Einflüsse auf die Koagulationsgeschwindigkeit vor, so die Rolle des As als Verunreinigung der Schwefelsäure oder des zugesetzten Zuckers bei der Gewinnung des Viskosefadens. Aber es fehlt noch jede systematische Untersuchung in dieser Richtung. Sehr interessant sind die Beobachtungen von P. Karrer und P. Schubert⁴) über die Angreifbarkeit der Kunstseide durch Enzyme. Hiernach scheint die Koagulation bei der Fadenbildung, also wohl die Kompaktheit der Oberfläche maßgebend zu sein.

Von besonderer Bedeutung, aber auch besonders unübersichtlich sind die Koagulations- und Schrumpfungsvorgänge bei der Fadenfällung. Die Form des Fadenquerschnittes ist das Ergebnis dieser Prozesse, das den Praktiker die Art der Herstellung des Fadens, vor allem die Zusammensetzung des Fällbades erkennen läßt.

A. Herzog⁵) gibt charakteristische Querschnittsformen von Fasern wieder, die aus Viskose von der Zusammensetzung: Zellstoff 7,50%, NaOH 6,50%, S 2,70% erhalten wurden (Reifegrad: 5 bis 6° Natriumchloridreife; Spinn temperatur 50° C, nur im 1. Vers. 55°). In der nachstehenden Tafel sind die Zusammensetzung der Spinnbäder und die gefundenen Querschnitte wiedergegeben:

Versuch Nr.	Fällungsbad	Konzentration in %	Spez. Gew. $t = 50^{\circ}$	Querschnittsformen
1	NH ₄ Cl	19	1,057	
2	H ₂ SO ₄ Mg ₂ SO ₄	10,04 14,82	1,210	
3	H ₂ SO ₄ MgSO ₄	10,02 28,80	1,364	
4	H ₂ SO ₄	9,95	1,053	
5	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	10,13 5,35	1,098	
6	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	9,97 8,87	1,130	

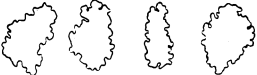








¹) Herzog, R. O. und H. Selle: Kolloid-Zeitschr. Bd. 35, S. 199. 1924.

²) Herzog, R. O. und W. Jancke: Kolloid-Zeitschr. Bd. 39, S. 261. 1926.

³) Herzog, R. O. und R. Gäbel: Kolloid-Zeitschr. Bd. 35, S. 139. 1924.

⁴) Helv. chin. acta Bd. 9, S. 89. 1926.

⁵) Leipziger Monatschr. f. Textilind. Bd. 9. 1926. Text. Forsch. Bd. 8, S. 87. 1926.

Versuch Nr.	Fällungsbad	Konzentration in ‰	Spez. Gew. $t = 50^{\circ}$	Querschnittformen
7	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	10,05 14,21	1,173	
8	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	10,09 24,47	1,299	
9	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	9,92 29,38	1,364	
10	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	12,05 1,21	1,082	
11	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	12,00 5,69	1,119	
12	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	12,03 11,70	1,170	
13	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	11,94 16,13	1,220	
14	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	11,93 24,89	1,316	
15	H ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄	11,83 31,09	1,416	

Schwefelsäure allein ergibt (Vers. 4) rundliche, nur wenig gekerbte Querschnittsformen. In dem Maße, als der Schwefelsäure Natriumsulfat zugesetzt wird, erhalten die Schnitte eine stärkere Kerbung. Ein Wendepunkt tritt ein, wenn beide Verbindungen in annähernd äquimolekularer Menge vorhanden sind, der Querschnitt wird unregelmäßig sternförmig (Vers. 7 und 13). Ist mehr Natriumsulfat zugegen, so tritt infolge der plasmolytischen Wirkung des Salzes eine erhebliche Schrumpfung des Fadens ein, die sich in einer auffallend unregelmäßig sternförmigen Querschnittsbegrenzung äußert. Das Endglied bilden ausgeprägt bandartige Fasern, die an den Seiten etwas eingerollt sind (nierenförmig, vgl. Vers. 9 und 15).

* Bei gleicher Schwefelsäurekonz. liefert Magnesiumsulfat wesentlich anders geformte Fäden als Natriumsulfat (2 und 7 bzw. 3 und 9). Annähernd äquimolekulare Mengen von Schwefelsäure und Magnesiumsulfat (Vers. 2) liefern einen Faden mit groben, tiefreichenden Furchen, ohne zahlreiche feine Zählungen.

Die Erkenntnis des Verhaltens der Teilchengrößen bei chemischer Umsetzung und bei der Umwandlung vom festen Zustand (Kristallaggregat oder amorphen Körper) zur kolloiden Lösung und umgekehrt ist also von erheblicher Wichtigkeit für das Verständnis der Vorgänge bei der Entstehung der Kunstseide. Es wird die prinzipielle Schwierigkeit der Kunstseideindustrie begreiflich, daß der Fehler, der an einer Stelle im Betrieb gemacht wird, sich kaum wieder ausgleichen läßt, sondern sich im Endprodukt auswirkt. Endlich ergibt sich die Abhängigkeit von einem Ausgangsmaterial mit konstanten Eigenschaften.

Die Sulfitzellstofffabriken erzeugen in den letzten Jahren einen besonderen u. a. auch tunlichst durch Gleichmäßigkeit charakterisierten „Edelzellstoff“ für die Viskoseindustrie, wobei in jeder Hinsicht schonende Behandlung des Rohmaterials, d. h. Erhaltung der Teilchengröße und Entfernung der Zellulosebegleiter, das wesentliche Moment ist. (Weichkochen, schwache Bleichlauge, tiefe Bleichtemperatur, eventuell Behandlung mit Natronlauge.)

Um die Zusammenhänge zwischen den Arbeitsgängen und ihrem Einfluß auf die Teilchengröße anzudeuten, sind nachstehend die einzelnen Phasen der Kunstseidegewinnung mit entsprechenden Hinweisen skizziert (zum großen Teil als hypothetisch anzusehen):

Nitroseide.

Zellulose	→ Nitrierung	→ Herstellung d. koll. Dispersion	→ Fadenbildung u. Koagulation	→ Denitrierung
	(Bei den gewählten Bedingungen) Teilchenverkleinerung	Erhaltung der Teilchengröße, „Reifen“ (Aggregation)	Erhaltung der Primärteilchen, Aggregation	Aggregation unter Erhaltung der Primärteilchen

Viskose.

Zellulose	→ Merzerisation	→ Vorreife	→ Viskosierung	→ Herstellung der koll. Dispersion	→ Reifung	→ Fadenbildung, Koagulation u. Zersetzung zu Zellulose
	Bildung der NaOH-Verbindung unter Teilchenerhaltung	Teilchenverkleinerung ¹⁾			Langsame Koagulation (Aggregation)	Aggregation (unter Erhaltung der Primärteilchen)

Kupferseide²⁾.

Zellulose	→ Bildung der Kupraminverbindung u. Herstellung d. koll. Dispersion	→ Fadenbildung, Koagulation, und Zersetzung zu Zellulose
	Vermutlich unter mäßiger Teilchenverkleinerung	Vermutlich unter Erhaltung der Primärteilchen und Aggregaten

Azetatseide.

Zellulose	→ Azetylierung	→ Behandlung mit H ₂ SO ₄ oder dgl. („Hydratisierung“)	→ Herstellung der koll. Dispersion	→ Fadenbildung u. Koagulation
	Unter mäßiger Teilchenverkleinerung	Erhebliche Teilchenverkleinerung	Teilchenerhaltung	Aggregation unter Erhaltung der Primärteilchen

Jede Veränderung der Teilchengröße, die in einer Phase stattfindet, wirkt in den späteren Phasen und im Endprodukt nach. So wird verständlich, warum durch primäre Einwirkungen, die z. B. in irgendeiner Phase eine Verkleinerung der Primärteilchen der Zellulose bewirken, wie durch Oxydation, in einer späteren Stufe eine kolloide Dispersion mit geringer

¹⁾ E. Heuser und M. Schuster (Cell. Chem. Bd. 7, S. 17. 1926) machen detailliertere Angaben über diese Teilprozesse. Wir fassen das Gesamtergebnis, das aus eigenen Versuchen (Diffusion) hervorgeht, vorläufig zusammen.

²⁾ Hier sind wegen ungenauer Erkenntnis der Vorgänge mehrere Phasen zusammengefaßt.

Viskosität — wie erwähnt ein Zeichen für Partikelverkleinerung — erhalten wird, eine Beobachtung, die man in den Viskose-, Kupfer- und Nitroseidefabriken gemacht hat. Ebenso erklärt sich, daß die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes, der Kunstseide, in erheblichem Maße von der Behandlungsweise gerade in den Phasen abhängig ist, bei denen Veränderungen der Primär- und auch der höheren Teilchen stattfinden.

R. Zsigmondy¹⁾ weist auf das Problem der Raumerfüllung in den Teilchen hin. Man wird annehmen dürfen, daß die Zellulosekristallite und die Primärteilchen mäßig ausgefüllt sind, in der nativen Zellulose dichter als in der Hydratzellulose; daß dagegen die aggregierten Teilchen eine mehr lockere Packung besitzen, solche mit Faserstruktur dichtere als ungeordnete.

Permeabilität und Adsorption.

Eine Reihe von Erscheinungen, wie das Verhalten gegen Wasser, Farbstoffe usw. ist verschieden bei nativer Zellulose (gewachsener Faser) und „Hydratzellulose“, d. i. denaturierter Zellulose, die gequollen oder zum Sol dispergiert war, wie das Material der Kunstseiden. Am besten wird der Unterschied charakterisiert durch die Fähigkeit, die genannten Stoffe eindringen zu lassen: durch die Permeabilität²⁾, die bei Hydratzellulose erheblich größer z. B. für Wasser ist.

Es ist unbekannt, wohin z. B. das Wasser bei der Quellung der Hydratzellulose gelangt: in das Gitter, an die Oberfläche der Kriställchen oder an die Interkristallsubstanz. Die Versuche von J. Katz³⁾ erweisen lediglich, daß die Distanzen zwischen den Atomen sich nicht oder nicht wesentlich ändern, d. h. daß nichts wesentliches Chemisches geschieht. Nach der Merzerisation, überhaupt in der Hydratzellulose, ist das Gitter gegenüber der nativen Zellulose gedehnt.

H. Freundlich⁴⁾ weist darauf hin, daß bei den Permutiten und anderen „permutoiden“ Stoffen, wozu er auch Zellulose rechnet, die Durchsetzung der Kristalle mit Spalten so weitgehend sein möchte, daß die Substanzschichtdicke innerhalb der molekularen Dimensionen bleibt. Diese Auffassung böte eine plausible Erklärung für Quellung, Adsorption und auch für die Art des chemischen Umsatzes, der bei Nitrierung der Zellulose und ähnlichen topochemischen Reaktionen⁵⁾ stattfindet. Aber es könnte auch der Fall sein, daß nicht nur „Spalten“ den Zutritt gestatten, sondern das Kristallgitter selbst bei Quellungsvorgängen für gewisse Stoffe permeabel ist, vielleicht unter gewissen Umständen — durch „Vorquellung“ — permeabel wird; das Wasser in der Hydratzellulose könnte dann zum Teil als „vagabundierender“ Gitteranteil zu betrachten sein (Rinne, Hüttig).

Ganz allgemein kann man bei Stoffen von homöopolaren Typus wie Zellulose⁶⁾ zwei Arten von Quellung unterscheiden. Imbibierungsquellung, wie sie in Wasser⁷⁾ gelegte Kunstseide zeigt, beruht auf kapillarem Eindringen,

¹⁾ Es sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei der unter Zugeinwirkung gewachsenen nativen Zellulose durch Pressung die Passagen geschlossen sind. In der Tat ist die native Zellulose dichter als die Hydratzellulose:

$$\frac{\text{Dichte d. nat. Zell.}}{\text{Dichte d. Hydratzell.}} = \frac{1,58}{1,52}$$

²⁾ Bei Azetylzellulose vgl. Clavel und Stanisz: Rev. Mat. Col. 1923, S. 145, 167; 1924, S. 94, 158, 222.

³⁾ Physikal. Zeitschr. Bd. 25, S. 321. 1924.

⁴⁾ Kolloidchem. u. Biol. 1924, S. 11.

⁵⁾ Herzog, R. O. u. G. Londberg: Ber. d. dtsh. chem. Ges. Bd. 57, S. 329, 1924.

⁶⁾ Herzog, R. O.: Koll. Zeitschr. Bd. 39, S. 98. 1926.

⁷⁾ Gerade im Wasser wird freilich immer auch elektrostatische Quellung anzunehmen sein.

auf Adsorption des Quellungsmittels an den Mizellaroberflächen, vielleicht auf seinem Eintritt in das Gitter (als vagabundierendes Gitterabteil) usw. Wandelt sich das homöopolare Gitter durch einen chemischen Prozeß in ein heteropolares um (oder adsorbiert es Ionen), dann wird z. B. Wasser als Dipol von einer solchen Oberfläche angezogen und wirkt deshalb — und zwar in erheblich größerem Ausmaße — als Quellungsmittel. Man kann eine solche Art der Quellung als elektrostatische Quellung bezeichnen. Sie ist z. B. bei der Mercerisation der Zellulose wirksam. W. Weltzien¹⁾ hat gefunden, daß sie auch Kunstseide beim Eintauchen in Lauge zeigt.

J. Obermiller²⁾ hat die Abhängigkeit der Wasseraufnahme der Fasern von der Luftfeuchtigkeit sorgfältig untersucht und ein Verhalten gefunden, das durchaus dem einer Dampfdruckisotherme bei der Quellung entspricht (Abb. 1). Der Anfangsteil der Kurve bei geringem Dampfdruck ist ähnlich der Adsorptionsisotherme, bei höheren Drucken, in der Nähe der Adsorptions-

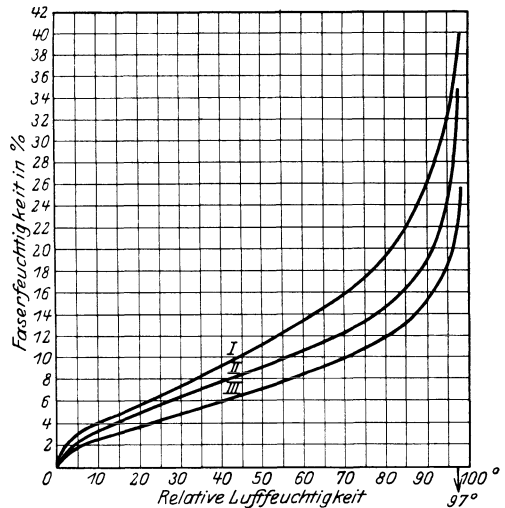


Abb. 1. Feuchtigkeitsgehalt der 3 Fasern bei 20° C.

I: Kunstseide. II: Seide. III: Baumwolle.

sättigung tritt ein Wendepunkt auf.

Die nachstehende Tabelle gibt die gemessenen Werte wieder.

Tabelle 1.

	Relative Luftfeuchtigkeit bei 20° C in %:							Ange- nomme- ne Feuchtig- keit
	2,5	35	55	75	92	97	100	
Kunstseide	2,5	8,5	12,5	17,5	28,0	38,0	>> 40	}
Entbastete Naturseide	1,8	7,3	10,0	13,5	21,0	29,0	>> 35	
Baumwolle	1,3	5,5	8,0	11,0	16,5	22,0	>> 26	

Obermiller errechnet aus seinen Zahlen für mittlere Luftfeuchtigkeit von 65% einen Konditionierzuschlag von 15% für Viskose- und Kupferseide, während er nach internationaler Vereinbarung 10% beträgt.

Der Wassergehalt der Faser und ihr Dehnungsmodul E hängen nach Leick³⁾ nach der empirischen Formel $E = kc^2$ [in der c das relative Gewicht der Faser (f) im Gemisch Faser + aufgenommenes Wasser (w) bedeutet, $c = \frac{f}{f + w}$] miteinander zusammen. Setzt man als Annäherung E umgekehrt proportional der prozentuellen Dehnung, so lassen sich die in den Tabellen 1 und 5 mitgeteilten Zahlen miteinander verknüpfen. In Anbetracht des verschiedenen Materials usw. findet man befriedigende Konstanz von k ⁴⁾.

Die Feuchtigkeitseinstellung der frischen Fasern erfolgt rascher, als wenn sie vorher heiß getrocknet waren, auch durch Lagerung geht die Hygroskopizität zurück. Die Hygroskopizität verschiedener Kunstseiden schwankt nach Herkunft usw. erheblich; immerhin bleiben die Werte von Viskose und Kupferseide miteinander vergleichbar, während die Aufnahmefähigkeit der Nitro-

¹⁾ Melliands Textilber. Bd. 7, S. 1034. 1926.

²⁾ Melliands Textilber. Bd. 7, S. 71. 1926.

³⁾ Ann. d. Physik (4) Bd. 14, S. 139. 1904.

⁴⁾ Herzog, R. O.: Leipz. Monatsschr. f. Textilind. Bd. 37, H. 2. 1927

seide erheblich höher ist. Viel geringer ist natürlich die Hygroskopizität der Azetatseide¹⁾.

A. Herzog²⁾ findet eine lineare Quellung von 42%, d. h. rund eine Verdoppelung des Querschnittes beim Einlegen von Viskose und Kupferseide in Wasser. Weltzien (l. c.) macht darauf aufmerksam, daß die Volumänderung, die sich allein aus der Querschnittsänderung errechnet, von der kubischen Quellung nur unwesentlich abweicht (Längenveränderung 4—6%), vermutlich wegen Verhornung der Außenschicht.

Ein Beispiel für die Aufnahme von Farbstoff durch Adsorption an die Kunstseide liefert die Untersuchung von F. Paneth und A. Radu³⁾. Es wurde die spezifische Oberfläche einiger Kunstseidearten sowohl mikroskopisch bestimmt, als auch aus der Adsorption mit Methylenblau (B extra) unter der auf Grund früherer Versuche wahrscheinlichen Annahme ermittelt, daß eine Molekülschicht des hochkolloiddispersen Farbstoffs adsorbiert.

Tabelle 2. Spezifische Oberfläche von Kunstseide.

	Nitroseide qdm	Kupferseide qdm	Azetatseide qdm
Mikroskopisch bestimmt	12	15	30
Durch Adsorption bestimmt	1820	456	28

Die Werte für Azetatseide stimmen gut miteinander überein, dagegen ist die aus der Farbstoffaufnahme errechnete Oberfläche der Kupferseide 30mal, die der Nitroseide 150mal größer als die mikroskopisch ausgemessene. Diese letzten Produkte sind mit Rissen durchsetzt, in denen sich der Farbstoff abgelagert, was auch die gleichmäßige Durchfärbung durch den Schnitt zeigte, während die Azetatseide nur außen, nicht an den „inneren Oberflächen“ Farbstoff anlagern läßt⁴⁾.

K. H. Meyer, C. Schuster und W. Bülow⁵⁾ haben dagegen die Verteilung von feindispersen o-Nitranilin zwischen Azetatseide und Wasser untersucht und gemäß dem Henryschen Gesetz einen konstanten Teilungskoeffizienten gefunden, d. h. daß unabhängig von der Verdünnung der gleiche Prozentsatz des gelösten Farbstoffes aufgenommen wird. Dasselbe Verhalten wurde bei nicht denitrierter Nitroseide und demselben Farbstoff gefunden⁶⁾, ganz ebenso bei nitrierter Baumwolle, die Kristallstruktur zeigt. Der Farbstoff verhält sich also in beiden Fällen wie gegen organische Lösungsmittel: Die Faser ist für den feindispersen Farbstoff permeabel und bindet ihn nicht anders als ein Lösungsmittel das Gelöste. Naturgemäß findet sich ein solch einfaches Verhalten nur unter einfachen Bedingungen: bei schwach basischen Farbstoffen von wenig kolloidem Charakter; bei hochkolloiden tritt Adsorption evtl. unter Spaltung zwischen (adsorbiertem) aromatischem und dem Salzanteil ein. Sobald ein hochkolloider Farbstoff an die Oberfläche der Faser gelangt, werden die Oberflächenkräfte wirksam, Adsorption und kapillarelektische Wirkungen treten ein. Da der Farbstoff in Wasser gelöst ist, werden die Bedingungen hierfür günstiger, wenn die Faser hydrophil ist (Verseifung der Oberfläche bei der Azetatseide).

¹⁾ Biltz, K.: *Textile Forschung* Bd. 3, S. 91. 1921.

²⁾ *Mikroskop. Unters. der Seide u. Kunstseide.* S. 149 u. 152.

³⁾ *Ber. d. dtsh. chem. Ges.* Bd. 57, II, S. 1221. 1924.

⁴⁾ Vgl. auch A. Herzog in *Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuch.-Methoden* Bd. 4, S. 579. Berlin 1924. ⁵⁾ *Melliands Textilber.* Bd. 6, S. 737. 1925.

⁶⁾ *Melliands Textilber.* Bd. 7, S. 29, 605. 1926; vgl. auch *Naturw.* Bd. 15, S. 129. 1927; ferner Knoevenagel: *Koll. Beitr.* Bd. 13, S. 33. 1921; Green, Kenneth u. Saunders: *Journ. of Soc. Dyersand Col.* 1903, N 1, P 10; V. Kartaschoff: *La teinture de la soie d'acétate de cellulose.* Diss. Basel 1926. *Vortr. i. d. Basler chem. Ges.* 1926.

Beim Färbeverfahren von Clavel wird wahrscheinlich einmal die Hydrophilie der Faser durch die Zusätze zum Bade, andererseits die Teilchengröße der Farbstoffe durch das Schutzkolloid gesteigert und damit seine Adsorption begünstigt.

H. Remy und H. Reisener¹⁾ haben die **Adsorption von Elektrolyten** durch Pergamentpapier (entsprechende Versuche an Kunstseiden fehlen) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Das Ergebnis war im allgemeinen negativ. Nur bei HCl wurde im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,001 norm. Adsorption festgestellt. Bariumionen wurden, wie aus potentiometrischen Messungen folgte, bis zu einem gewissen Betrage gegen Wasserstoffionen ausgetauscht, in geringerem Umfange auch Kaliumionen.

An dieser Stelle sei auch noch kurz das Verhalten der Zellulose bei **chemischem Umsatz**, wie er für die Gewinnung der Kunstseide erfolgt, berührt. Die Theorie für derartige Systeme hat K. F. Herzfeld²⁾ diskutiert; experimentelle Grundlagen, die zur Verifikation dienen könnten, fehlen aber bisher.

K. Heß³⁾ schließt aus seinen Versuchen, daß in der Dispersion der Kupferoxydammoniakzellulose ein System vorliegt, das von einem homogenen Gleichgewicht beherrscht wird und in dem die „Zellulosekonzentration“ auf den C₆-Rest zu beziehen ist. Auch bei der Nitrierung wird von Lunge ein homogenes Estergleichgewicht angenommen.

Noch unübersichtlicher sind zur Zeit die Verhältnisse bei variabler Temperatur. Die chemische Umsetzung und die Dispergierung werden durch Temperaturerhöhung begünstigt, die Quellung — also auch Permeabilität — durch Temperaturerniedrigung (bei der Merzerisation).

An dieser Stelle sei auch noch die **Löslichkeit (Dispergierbarkeit)** der in Wasser nicht dispergierbaren Zellosederivate (Nitro-, Azetylzellulose usw.) kurz besprochen. Hier lassen sich bisher zwei Einflüsse übersehen: die der Teilchengröße, also die Einwirkung der Oberflächenkräfte, und die Beziehungen typisch chemischer Natur. Auf die Abhängigkeit von der Teilchengröße ist insbesondere bei Azetylzellulose hingewiesen worden⁴⁾. Die konstitutiven Momente behandelt eingehend A. Highfield⁵⁾ in seiner Arbeit „über die kolloiden Eigenschaften von Nitrozelluloseolen in Lösungsmittelgemischen“. Die Lösungsmittel lösen Nitrozellulose „vermöge ihrer Ähnlichkeit mit den OH- und ONO₂-Gruppen“, also insoweit sie „polare“ Gruppen enthalten oder, insofern sie nicht polar sind, infolge ihrer Ähnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffgruppen der Nitrozellulose. „Es ist kein Stoff bekannt, der ein Lösungsmittel für Nitrozellulose ist und der, wie Wasser oder Benzol, polare oder nichtpolare Gruppen in überwältigender Vorherrschaft enthält.“ Da nicht anzunehmen ist, daß diese beiden Typen in den verschiedenen Lösungsmitteln gerade so gegeneinander abgeglichen sind, wie es für das höchste Lösungsvermögen optimal ist, sollten ihre Mischungen bessere Lösungsmittel sein, als die reinen Solventien. Diese Überlegung entspricht der Wirklichkeit. Besondere Erhöhung bewirkt ein Wasserzusatz, wobei natürlich auch die Anzahl der freien bzw. besetzten Hydroxylgruppen im C₆-Rest von wesentlichem Einfluß sein kann.

Deformation.

Vergleicht man die Festigkeitswerte, die man an guten Sorten von trockenen Kunstseiden der drei Herstellungsmethoden (Viskose-, Kupfer- und Nitroverfahren) erhält, so weichen sie innerhalb der Fehlergrenzen kaum ab.

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 124, S. 41. 1926. — Siehe ferner L. Michaelis u. Rona: Biochem. Zeitschr. Bd. 103, S. 19. 1920. — J. M. Kolthoff: Pharm. Weekblad. Bd. 57, S. 1510, 1571. 1920. Bd. 58, S. 46, 94, 152, 233. 1922.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 119, S. 377. 1926.

³⁾ Liebigs Ann. Bd. 435, S. 1. 1923.

⁴⁾ Herzog, R. O. u. D. Krüger: Naturwissenschaften Bd. 13, S. 1040. 1925. — Um genau vergleichbar zu sein, müßte nach Obenstehendem der Azetylgehalt der verschiedenen weit dispergierten Ester völlig identisch sein. — Der Vergleich mit chemisch nahestehenden Estern z. B. in höheren Alkoholen weist auch deutlich auf die Teilchengröße als Ursache im verschiedenen Verhalten hin. Die erhebliche Wirkung eines geringen Zusatzes ist auf die Adsorption des Zusatzes zurückzuführen.

⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. Bd. 124, S. 245. 1926. S. auch Neuenstein, W. v.: Kolloid-Zeitschr. Bd. 41, S. 183. 1927; dass. auch Ostwald, Wo. S. 163.

Ähnliches gilt auch von den Dehnungswerten, obwohl hier eher Unterschiede auftreten können (vgl. Tabelle 4, in der möglichst zuverlässige Werte aufgenommen sind).

Dagegen unterscheiden sich die Ergebnisse, die an feuchten Fasern erhalten werden, aber doch nicht in der Weise, daß sich etwa ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Kristallordnung und Elastizitätseigenschaften hätte ausfindig machen lassen. Im Gegenteil scheint alles dafür zu sprechen, daß in erster Linie der zwischen den Kristallen wirksame Zusammenhalt für das elastische Verhalten maßgeblich ist. Hierbei werden, wie erwähnt, Beimengungen eine Rolle spielen, die von der Natur des Ausgangsmaterials, der Art der chemischen Behandlung usw. abhängen. Durch sie könnte die Rolle, die der kristallisierte Anteil der Faser und die räumliche Anordnung spielt, leicht völlig unmerklich werden.

Aus Fließkurven, die E. Schmid mit Kunstseide und vergleichsweise an Naturseide angestellt hat (bei 22 kg/mm² Belastung und bei 0% Feuchtigkeit, bei 13 kg/mm² Belastung und bei 45% Feuchtigkeit, bei 6 kg/mm² Belastung und 100% Feuchtigkeit) ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 3.

Feuchtigkeit	Reißfestigkeit		Bruchdehnung	
	0%	100%	0%	100%
Naturseide	39,5	51,9	14,7	32,7
Viskose	29,6	12,1	6,8	17,8
Nitroseide	34,1	9,9	10,1	11,8
Kupferseide	22,1	9,8	2,7	13,8

Naturseide zeigt Anwachsen von Bruchdehnung und Reißfestigkeit in feuchter Atmosphäre, während die Kunstseide stets Zunahme der Dehnung und Abnahme der Reißfestigkeit erfährt.

Die geringe Dehnbarkeit der Kupferseide in trockener Atmosphäre und die große Zunahme der Dehnung mit der Luftfeuchtigkeit legen nahe (vorausgesetzt, daß das Verhalten in der Tat charakteristisch für die Faser ist), diese Eigenschaften zur Unterscheidung zu verwenden.

Die nachstehende Tabelle gibt Daten möglichst verlässlicher Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Messungen an Kunstseide neuerer Herstellung (die Bruchdehnung ist mit den Werten in Tab. 3 nicht zu vergleichen).

Tabelle 4.

	Mittlere Trockenfestigkeit in kg pro mm ²	Mittlerer Festigkeitsverlust in nassem Zustand in %	Mittlere Bruchdehnung in %		Dichte
			trocken	naß	
Nitroseide	20	67 ¹⁾	18,1 ²⁾	12,5 ²⁾	1,52 ¹⁾
Viskoseide	19,7 ¹⁾	68,0 ¹⁾	13,8 ¹⁾	15,0 ¹⁾	1,52 ¹⁾
Kupferseide	19,0 ¹⁾	77,6 ¹⁾	13,8 ¹⁾	14,2 ¹⁾	1,52 ¹⁾
Azetatseide	18,0 ⁶⁾	16,6 ⁶⁾	27,5 ⁶⁾	24,4 ⁶⁾	1,33 ¹⁾
Baumwolle	28,9 ³⁾		1,6 ³⁾		1,58 ⁴⁾
Bastfaser (Ramie).	28,4 ³⁾		1,7 ³⁾		
Naturseide	35,6 ³⁾		13,5 ³⁾		1,4 i. M. ⁵⁾

¹⁾ Herzog, A: Die mikroskopische Untersuchung der Seide und Kunstseide. Berlin 1924.

²⁾ Nach P. Kraus: Textilindustrie (Techn. Fortschrittsberichte III). A. 12. Dresden 1924.

³⁾ Karger, J. und E. Schmid: Z. techn. Phys. Bd. 6, Nr. 4. 1925.

⁴⁾ Brunswick, H.: Explosivstoffe. 2. Aufl. 1923.

⁵⁾ Silbermann, H.: Die Seide, Geschichte, Gewinnung und Verarbeitung. 1913.

⁶⁾ Heermann, P.: Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen. 1923.

Die elastischen Eigenschaften von „Luftseide“ (Viskose) findet A. Herzog¹⁾ wenig verschieden von Viskose; der mittlere Festigkeitsverlust nach Befeuchtung beträgt $\frac{2}{3}$. Bruchdehnung im trockenen und feuchten Zustand sind etwa gleich (etwa 16%).

Die Dehnbarkeit der Kunstfasern ist in weitem Umfange eine Funktion der Feuchtigkeit, wie die nebenstehende Kurventafel nochmals zeigt (vgl. auch S. 15).

Die plastische Dehnung eines Kunstseidefadens beruht, soweit man bisher annehmen muß, nicht wie beim Metalldraht in erster Linie auf einer Abgleitung von Kristallteilen und auf der Drehung des Gitters, sondern auf einem Aneinandervorbeirollen der Kriställchen oder ihrer Aggregate, wobei auch Drehungen und Einstellung in die Faserstruktur — aber nur in geringem Maße — eintreten²⁾. Dafür, daß Abgleitungen in den Kristallen nicht stattfinden, sprechen z. B. negative Ergebnisse beim Walzversuch. Ein Zellulosefilm verlängert sich

beim Walzen nicht, sondern erhält Risse und zeigt keine Walzstruktur bei der Röntgenuntersuchung. Das Kristallkorn verhält sich also durchaus nicht wie ein Metallkristallit, sondern vielmehr wie ein Kriställchen von Rohrzucker u. a. organischen Verbindungen, die gleichfalls sehr wenig Neigung zu Gleitungen besitzen. Man wird schließen, daß bei der Feuchtigkeitsaufnahme in den Zwischenräumen zwischen den Kriställchen oder ihren Aggregaten Wasser eintritt und ihre Beweglichkeit gegeneinander erleichtert.

Kühlt man eine Kunstfaser auf -187°C ab, so steigt die Zerreißfestigkeit ein wenig, während die Dehnbarkeit völlig verschwindet. Diese Beobachtung E. Schmid's läßt sich nur gezwungen durch eine andere Annahme erklären, als daß eine Kittsubstanz glasartig erstarrt ist.

Für die Abhängigkeit der Dehnbarkeit von Beimengungen der Zellulose spricht ferner, daß allgemein die aus Baumwolle hergestellte Kunstfaser bei gleichem Feuchtigkeitsgrad weniger plastisch ist als die aus dem stets mehr Verunreinigungen enthaltenden Holzzellstoff³⁾.

Dehnt man gequollene Viskosestreifen, so werden sie verfestigt, und zwar unabhängig davon, welche Reife die Viskose besaß, aus der das Produkt geformt worden ist, d. h. also unabhängig von der Aggregation zu Sekundär- usw. teilchen (s. Anm. 5, S. 1). Da nur wenige Drehungen der Kriställchen vorkommen, läßt sich die Verfestigung wohl kaum anders als durch eine Ausfüllung von Spalten und Rissen, durch Zusammendrängen der Körnchen und Kristallaggregate, Verteilung von Zwischensubstanz, kurz durch Homogenisierung erklären. Dem entspricht auch, daß solche Produkte weniger dehnbar und quellbar sind als ungedehnte.

Praktisch sehr wichtige Beziehungen hat W. Weltzien⁴⁾ zwischen dem

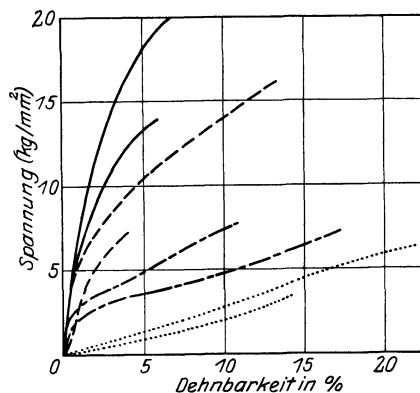


Abb. 2. Dehnungskurve von Viskose bei verschiedener Luftfeuchtigkeit.

— bei 0% relativer Luftfeuchtigkeit
 - - - - - „ 50% „ „ „
 - · - · - · „ 70% „ „ „
 · · · · · „ 100% „ „ „

1) Herzog, A.: Kunstseide. Bd. 8, S. 397. 1926.

2) Herzog, R. O.: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 58, S. 1259. 1925.

3) Mischt man der Spinnlösung ein zweites Kolloid oder eine Emulsion zu, so erhält man in den allermeisten Fällen einen weniger festen Faden. Es kommt somit — wenn in der Naturfaser Verunreinigungen in oben angegebenem Sinne wirksam sind — auf ganz spezifisch wirksame Stoffe an.

4) Melliands Textilber. Bd. 7, S. 340 u. 1034. 1926, — Siehe auch Seide Bd. 31, S. 388. 1926.

elastischen Verhalten der Kunstseide im trockenen Zustande und beim unbelasteten Eintauchen in Wasser gefunden. Je dehnbarer ein Kunstseidefaden im trockenen Zustande bei einer bestimmten Belastung ist, desto größer ist auch seine Verlängerung bei unbelasteter Benetzung. Die Verlängerung, die unbelastete Viskoseseide beim Eintauchen in Wasser erfährt, geht beim Trocknen wieder völlig zurück. In Natronlauge tritt dagegen mit zunehmender Konzentration zunehmende, nicht reversible Kontraktion ein; beim Trocknen (nach dem Auswaschen der Lauge) zieht sich die Faser stärker zusammen als nicht mit Lauge behandelte, nach dem Trocknen zeigt sie größere (Trocken-) Dehnbarkeit als ein unbehandelter Faden.

Wird der Faden in trockenem Zustande mechanisch beansprucht und dann quellen und wieder trocken gelassen, so zieht er sich zwar zusammen, aber nicht bis zur ursprünglichen Länge (vor der Dehnung). Die Dehnungskurve so behandelter Fäden zeigt aber denselben Verlauf wie der nicht beanspruchte Faden, obwohl er durch die Beanspruchung bleibend verändert worden ist.

Beim naß gedehnten Faden tritt erhebliche plastische Dehnung ein, während die nach Wasserquellung zurückgegangene Verlängerung geringer ist; dies steht im Einklang mit der Erfahrung, daß

Naßdehnung der Kunstseide auf ihr mechanisches Verhalten, so wie das bei der Quellung nachwirkt.

O. Faust und K. Littmann¹⁾ haben die Angaben Weltziens bestätigt. Abb. 3 zeigt den Quellungs- und Entquellungsverlauf von Travis-Kunstseide 120 Deniers, Einzel-faserstärke 1 Deniers. Der Verlauf *B* ist beim zweiten Durchlaufen der Behandlung etwas höher, entsprechend dem Umstande, daß nach dem Trocknen bei der ersten Behandlung die Seide um etwa $\frac{3}{4}\%$ ihrer ursprünglichen Länge geschrumpft war. Die Gleichmäßigkeit

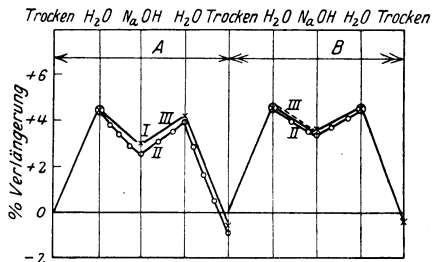


Abb. 3.

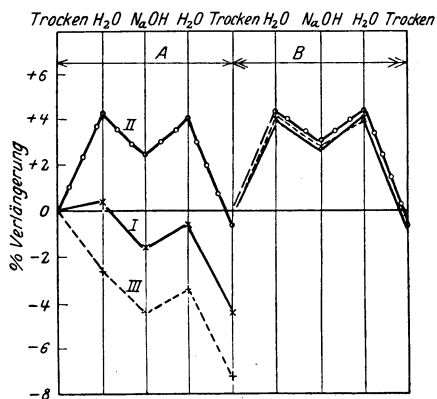


Abb. 4.

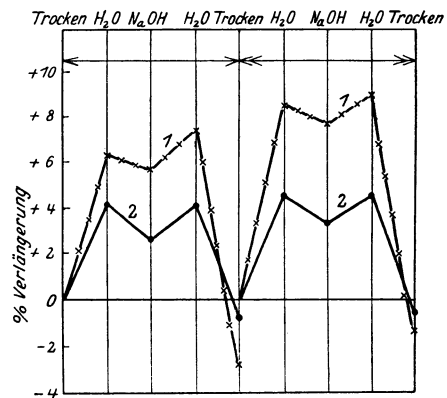


Abb. 5.

des Verlaufs *A* bei den drei untersuchten Seidenfäden ist recht gut, und sie ist noch etwas besser, nachdem die Fäden einmal die Behandlungsweise durchgemacht hatten (Kurvengleichheit *I B*).

In Abb. 4 ist der Verlauf bei derselben Travisseide wiedergegeben, die Fäden *I* und *III* waren aber vorher im trockenen Zustande mit 50 bzw. 100 g belastet gewesen. Der Verlauf der Kurven ist stark verändert worden, durch einmaliges Durchlaufen der Behandlungs-

¹⁾ Kolloidchem. Bd. 7. S. 166. 1926.

weise wurde die gesamte, sehr starke Änderung wieder rückgängig gemacht. Es zeigt sich also hier, daß mechanische Mißhandlung der Kunstseide durch Quellung wieder rückgängig gemacht wird.

Der nächste Versuch zeigt die Einwirkung „chemischer Mißhandlung“. In Abb. 5 ist in der Kurve *I* der Verlauf für stark gebleichte Seide wiedergegeben, während die Kurve *2* die Vergleichskurve ist.

In den natürlichen Zellulosefasern, die eine viel kompliziertere Feinstruktur als die Kunstseide besitzen, und wo eine Unterteilung der Bausteine (Zelle ← Elementarfaser ← Primitivfaser ← Kriställchen) statthat, ist offenbar durch sorgfältige Homogenisierung der Zwischensubstanzen beim Wachstum zugunsten der Festigkeit gesorgt, während die plastische Dehnung auch im nassen Zustande überaus gering ist, wie die folgende Tabelle 5 nach J. Karger und E. Schmid (l. c.) zeigt.

Tabelle 5. Abhängigkeit der Bruchdehnung von der relativen Feuchtigkeit.

Feuchtigkeit	Bruchdehnung in % bei			
	0%	50%	ca. 70%	100%
Viskoseseseide	12,7	12,1	14,7	18,3
Baumwolle	1,6	7,6	7,0	8,2
Ramie	1,7	2,3	1,8	4,0
Naturseide	13,5	24,0	27,0	32,7

Auch Beobachtungen über die Streuung der Zerreifestigkeitswerte je nach Herkunft und Bearbeitung der Fasern lehren die Bedeutung der Gleichmigkeit. Es wurde z. B. die Bruchfestigkeit von je 50 Proben ein und derselben Kunstseide bestimmt (Abb. 6), die einmal ohne (Kurve *III*) und ein zweites Mal mit Spannung (Kurve *II*) getrocknet worden war; zum Vergleich ist eine entsprechende Versuchsreihe mit Naturfaser (Baumwolle, Kurve *I*) angegeben. Im ersten Fall ist die Verteilung der Festigkeitswerte am ungleichmigsten und zugleich die Zerreißfestigkeit am geringsten.

Durch Spannung wird die Verteilung gleichmiger und die Zahl der Proben mit dem Maximum an Zerreißfestigkeit wächst. Am günstigsten liegen beide, Verteilung und Maximum, bei der Naturfaser. Die Zerreißfestigkeit hängt mit der Anzahl, Verteilung und Größe von Rissen und Spalten im festen Körper ab, je weniger ungleichmiger verteilt und je kleiner sie sind, desto größer ist die Festigkeit. Bei der Trocknung unter Spannung werden diese Einflüsse oder ein Teil von ihnen vermindert, was im Sinne

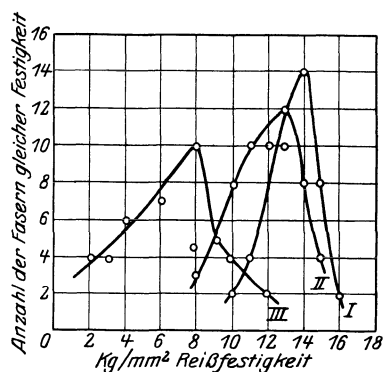


Abb. 6. Streuung der Zerreifestigkeiten.

der oben ausgesprochenen Annahme liegt.

Für das praktisch so wichtige Problem, die Kunstseide wasserfest zu machen, ergeben sich folgende praktisch gangbaren Wege:

1. Den Faden, wenn möglich nach dem Streckspinnverfahren erzeugen.
2. Dehnen des gequollenen Fadens.
3. Ausfllen der Spalten durch hydrophobe Verbindungen.
4. Verhinderung der Benetzbarkeit.

Letzteres (vielleicht z. T. auch 3) geschieht am einfachsten durch len und Seifen (Avivieren), ähnlich wirkt „Altern“, das insbesondere an der äußeren Oberfläche leicht erfolgt.

Die Technik benutzt auch den 2. und 4. Weg. Je geringer die innere Oberfläche und je schlechter die Benetzung, desto leichter ist auch eine relativ hohe Wasserfestigkeit zu erzielen.

Glanz.

Nach Dove¹⁾ ist es „unter allen Fällen, wo eine Fläche glänzend erscheint, immer eine spiegelnde durchsichtige oder durchscheinende Schicht von geringer Mächtigkeit, durch welche man hindurch einen anderen Körper betrachtet. Es ist also äußerlich gespiegeltes Licht in Verbindung mit innerlich gespiegeltem sehr zerstreutem, aus deren Zusammenwirkung die Vorstellung des Glanzes entsteht“.

Wundt²⁾ unterscheidet scharf zwischen Leuchten, Spiegeln und Glänzen. „Wenn auch der Glanz meistens durch Spiegelung zustande kommt, so ist er doch von der Spiegelung sehr verschieden. Wir nennen einen Gegenstand leuchtend, wenn er von seiner ganzen Oberfläche Licht von gleicher Helligkeit ausstrahlt. Ein Gegenstand ist spiegelnd, wenn er ein solches Bild der umgebenden Gegenstände entwirft, daß wir über die Betrachtung der Spiegelbilder den spiegelnden Gegenstand selber vernachlässigen; wir sehen die Dinge in einem Spiegel gerade so, als wenn wir sie direkt betrachteten. Wir nennen endlich einen Gegenstand glänzend, wenn wir, wie bei der Spiegelung, durch denselben andere Objekte wahrnehmen, wenn aber zugleich fortwährend der spiegelnde Gegenstand selber sich unserer Wahrnehmung aufdrängt“.

Bei Kunstseide hat A. Herzog³⁾ die Bedingungen des Glänzens auf dieser Grundlage eingehend erörtert und mikroskopisch verfolgt. Die äußere Beschaffenheit der Faser (glatt, mit Riefen parallel zur Längsrichtung versehen, oder rauh), ihre Durchsichtigkeit (gleichmäßig glasig, feinere oder gröbere Einschlüsse von Gasen oder festen Körpern), die Dicke der Einzelfaser und ihre Lagerung im Gewebe entscheiden die Art des Glänzens bei der ungefärbten Faser. Bei der gefärbten liegen die Verhältnisse noch etwas komplizierter; Wo. Ostwald⁴⁾ diskutiert die Natur des farbigen Glanzes ausführlich.

1) Dove: Darstellung der Farbenlehre und optischen Studien. 1853. S. 177.

2) Wundt: Poggend. Ann. Bd. 116, S. 630. 1862.

3) Die mikroskopische Untersuchung der Seide S. 71. Berlin 1924.

4) Licht und Farben in Kolloiden S. 448. Dresden u. Leipzig 1924.

Die Nitrokunstseide.

Von Oberregierungsrat Dr. A. v. Vajdaffy,
Ao. ö. Professor der technischen Hochschule Budapest.

Mit 42 Abbildungen.

Allgemeiner Teil.

Der Schöpfer der Kunstseidenindustrie ist ohne allen Zweifel der kürzlich verstorbene französische Graf Hilaire de Chardonnet gewesen. Das von ihm erfundene und praktisch durchgearbeitete sog. Chardonnetkunstseideverfahren bildet den Grundstein sämtlicher Kunstseidenherstellungsmethoden, mithin der gesamten Kunstseidenindustrie¹⁾.

Die Idee, der natürlichen Seide ähnliche Gespinste auf künstlichem Wege herzustellen, wurde vor beinahe zwei Jahrhunderten aufgeworfen, doch die Lösung des mit enormen Schwierigkeiten verbundenen Problems ist bis heute noch nicht vollkommen gelungen.

Es handelt sich um die Herstellung eines mikroskopisch feinen Fadens von ungefähr $\frac{1}{100}$ mm Durchmesser aus einer Masse, die pro Quadratmillimeter Querschnitt nicht weniger als 50 kg Gewicht tragen würde. Ein solcher Faden, der verarbeitet die bekannten ungemein schmiegsamen und eleganten Stoffe gibt, wird aus dem Cocon der Seidenraupe — Bombyx Mori — gewonnen und war nachweislich in China schon 3000 Jahre v. Chr. Geburt in Gebrauch.

Ein tierisches Produkt von solcher Beschaffenheit, das aus keiner einheitlichen Verbindung, sondern aus einer Mischung von chemisch unbekanntem Stoffen besteht, auf synthetischem Wege herzustellen, erscheint heute noch als eine allzu gewagte Anforderung. Aber die Möglichkeit einen Ersatzstoff zu finden, wurde schon durch Réaumur in seinem, im Jahre 1734 erschienenen Werk *Memoire pour servir á l'histoire des insectes* angedeutet.

Viele Jahre vergingen, bis im Jahre 1855 der erste Versuch für die Realisierung der Idee angestellt wurde. In diesem Jahre erhielt Audemars aus Lausanne ein Patent darauf, aus nitrirten jungen Trieben des Maulbeerbaumes und einer Kautschuklösung künstliche Seide herzustellen. Mit Hilfe einer Drahtspitze läßt sich nämlich von der Fläche der vorbereiteten Flüssigkeit ein Faden hochziehen, der rasch trocknend leicht aufzuhaspeln wäre. Daß ein so unvollkommenes Verfahren keine praktischen Erfolge erzielen konnte, liegt in der Natur der Sache; tatsächlich fehlen uns auch weitere Angaben dafür, daß auf diese Weise Fäden oder Gewebe hergestellt wurden.

Um die Aufgabe für die Industrie nützlich zu lösen, mußte ein Talent auftauchen, das nicht nur die chemischen Schwierigkeiten überwinden konnte, sondern auch die für die

¹⁾ Als ich die Beschreibung der Nitrokunstseide-Fabrikation für dieses Handbuch übernahm, trachtete ich die über den Lebenslauf des Erfinders mir zur Verfügung stehenden Unterlagen mit weiteren zuverlässigen Daten zu ergänzen. Auf eine diesbezügliche Anfrage erhielt ich von Graf Chardonnet — dessen jahrelanger Mitarbeiter sein zu können ich die Ehre hatte — kaum einen Monat vor seinem Tode die Rückantwort. Diese Antwort ist auch durch eine Beilage höchst interessant, einen ungefähr vier gedruckte Seiten langen Auszug aus der Spezialnummer der „*Illustration Economique et Financière*“ (1923), welchen Chardonnet eigenhändig abgeschrieben hatte. Der Aufsatz stammt von R. Augemat, dem Administrator des französischen Erfindersyndikates und wurde anläßlich eines Besuches in der Kunstseidefabrik zu Besançon zu Ehren des Grafen Chardonnet und des Präsidenten Millerand verfaßt. Nun soll betont werden, daß der 85 Jahre alte Herr schon seit über 20 Jahren sehr schlecht gesehen hatte und infolge einer Staroperation überhaupt nur mit starken Gläsern schreiben konnte. Trotzdem verdroß es ihn nicht, die Abschrift mit der ihn charakterisierenden enorm kleinen, dem unbewaffneten Auge kaum lesbaren Schrift eigenhändig vorzunehmen. Ich glaube keinen Fehler zu begehen, wenn ich das für die Allgemeinheit Wichtige diesem, durch die eigenhändige Abschrift autorisierten Auszug entlehne.

praktische Ausführung nötigen Präzisionsmaschinen und Apparate zu konstruieren in stande war. Diese Fähigkeiten verkörperte in hohem Grade in sich Graf Hilaire de Chardonnet.

Louis, Marie, Hilaire Bernigaud, Comte de Chardonnet de Grange, wurde am 1. Mai 1839 in Besançon geboren. Er absolvierte das Polytechnikum zu Paris als Brücken- und Straßenbauingenieur im Jahre 1861. Während seiner Studienzeit beschäftigte er sich vorwiegend mit Optik und Physiologie. Sein nie ruhender Geist suchte fortwährend neue Anregungen, bis er durch das berühmte Werk Pasteurs über die Seidenraupe dauernd gefesselt wurde. Er studierte den Seidenspinprozess, die seidegebende Ausscheidung der Bombyx Mori, den Hergang der Koagulierung, den Einfluß der Fadenform auf den Glanz der Seide usw. Er gelangte bald zu der Anschauung, daß die künstliche Herstellung des Seidenfibroins für die Wissenschaft noch unzugänglich sei, richtete demnach sein Augenmerk auf Ersatzstoffe und, um den entsprechenden zu finden, leitete er eine umfangreiche, systematische wissenschaftliche Untersuchung ein.

Langwierige Versuche führten ihn immer wieder zu der pflanzlichen Zellulose als Ausgangsmaterial zurück, zu einem Naturprodukt, das noch heute den Grundstoff der Kunstseidenindustrie bildet.

Die ersten Versuche über den Spinnprozess sind im Jahre 1878 begonnen worden und endeten im Jahre 1884 mit dem am 12. Mai in der französischen Akademie niedergelegten verschlossenen Briefe, der die Beschreibung der neuen Erfindung enthielt.

Mit Metallchloriden versetztes Kollodium — eine äther-alkoholische Lösung der Nitrozellulose — wird mit Hilfe eines besonderen Apparates durch $\frac{1}{10}$ mm feine Öffnungen in schwach angesäuertes Wasser gepreßt. Die heraustretende Masse, die teilweise noch im Wasser und später an der Luft zu einem Faden erstarrt, wird unter gleichmäßigem Zuge aufgehaspelt. Je nach dem gewünschten Feinheitsgrad werden mehr oder weniger Einzeläden vereinigt, die glänzende, feine, der natürlichen Seide vollkommen ähnliche Gespinnte ergeben. Die Zugfestigkeit des Fadens erreicht 30 kg pro Quadratmillimeter, was der Japan- oder Cantonseide entspricht.

In der Maschinenhalle der Weltausstellung zu Paris, im Jahre 1889, richtete Graf Chardonnet einen kleinen Versuchsbetrieb ein und stellte während der ganzen Ausstellungsdauer vor aller Welt Augen Kunstseide her, zunächst mit dem Erfolge, daß die Jury der Ausstellung ihm den Grand Prix zusprach. Die entzückten Besançonner forderten ihn durch ihren Bürgermeister auf, diesen neuen Industriezweig seiner Geburtsstadt vorbehalten zu wollen, und stellten die nötigen Geldmittel in Aussicht. Der Elsässer Weibel, bekannt durch seine mit der Zellulosefabrik in Novillars und der Papierfabrik zu Besançon erzieltem Erfolge, übernahm die finanzielle Leitung des zu gründenden Unternehmens.

Das nötige Kapital war rasch herbeigeschafft, allein in Besançon stellte man über 3 Millionen Franken zur Verfügung, und im Jahre 1890 konnte die erste Chardonnetseide-Fabrik-A.-G. ihre Tätigkeit unter dem Marquis Ferrier de Lorry als Vorsitzendem beginnen.

Kaum wurde das Unternehmen in Betrieb gesetzt, als unerwartet der Administrateur délégué der Gesellschaft, der geschickte Weibel starb. Unter seinem Nachfolger, dem ebenfalls hervorragenden Triancano erblühte das Unternehmen zu einer ungeahnten Größe. Triancano, ein Mann der rastlosen Arbeit, starb ebenfalls plötzlich, und zwar in dem Augenblick, als der Grand Prix der Weltausstellung (1900) ihm überreicht wurde. Die Geschichte der Besançonner Fabrik ist hier kaum von weiterem Interesse; es genügt die Bemerkung, daß diese älteste Kunstseidefabrik der Welt noch jetzt besteht.

Die Erfolge der Besançonner Fabrik zeitigten Unternehmungen auch in anderen Staaten Europas, so in England, Belgien, Schweiz, Deutschland, Ungarn usw., die alle nach dem Chardonnet'schen Verfahren ihren Betrieb eingerichtet haben.

Nachdem das Problem einmal mit Erfolg gelöst war, fehlte es nicht am Bestrebungen, neue Wege zu verfolgen, um andere Fabrikationsmethoden zu erproben. Von den unzähligen in Vorschlag gebrachten Patenten und Verfahren bewährten sich in der Praxis nur noch zwei, das sog. Kupferoxydammoniak- und das Viscoseverfahren, die in kürzester Zeit ebenfalls zu höchster industrieller Bedeutung gelangten.

Auf der ganzen Welt entstanden Kunstseidefabriken nach einem der drei Verfahren und der Verbrauch dieses künstlichen Fadens übertrifft nunmehr den der echten Seide.

Doch der bisher erreichte Erfolg war keineswegs leicht. Der Kunstfaden, immer wieder mit dem Naturprodukt verglichen, wies schwere Mängel auf, war im Gewicht viel zu schwer, im feuchten Zustande nicht genügend fest, ließ auch an Geschmeidigkeit viel zu wünschen übrig, das gleichmäßige Färben des Stoffes wollte kaum gelingen. Der Mutigste mußte verzweifeln im Angesicht der meist begründeten, doch oft auch böswillig vorgehaltenen Nachteile, die diesem neuen Textilrohstoff anhafteten. Jede Kritik zwang den Erfinder, später die Fabrikanten zu immer neuen Versuchen, bis der volle Sieg endlich errungen wurde. Es kann wohl nicht bestritten werden, daß der Erfolg durch die fortwährende unerhörte Steigerung der Preise der echten Seide wesentlich gefördert wurde; die nur

Naturseide verarbeitende Industrie sah sich dadurch gezwungen, möglichst vielseitig Kunstseide zu verarbeiten, und je mehr man mit den Eigenschaften der Kunstseide vertraut wurde, um so mehr stieg der Bedarf, um so schönere, effektvollere Artikel erschienen auf dem Markt, und die Nörgler verstummten.

In großen Mengen fand die Kunstseide Verwendung für Posamente und Modeartikel, in der Stickerei- und Spitzenindustrie. Satins und Mousseline, Tulle, Gaze, Strumpfwaren, Jersey, Trikot, Handschuhe, Unterkleider, Möbelstoffe, Tapeten, Schirmstoffe, Kravatten usw. wurden aus Kunstseide hergestellt; mit Leinen, Baumwolle, Schafwolle gemischt oder für sich allein verarbeitet, in gefärbtem oder rohem Zustande. Wunderbare Samt- und Pelucheartikel, Mode-Strohimitationen, Kunst-Rauhwaren, mit Leinen vermischt sogar künstlicher Astrachan, endlich Theaterperücken verdankten ihre weitläufige Verwendung allein der Kunstseide. In der elektrischen Industrie fand sie Eingang zur Bewickelung der Leitungsdrähte und Schnüre. Die eigenartige Verwendung bei der Artillerie soll noch angeführt werden, wo aus der halbfertigen — undenitrierten — Kunstseide Pulversäcke für die Teilladungen der Geschütze hergestellt wurden. Diese Säcke verschwand jedoch bald, und gegenwärtig kommt für den genannten Zweck nur noch die vollkommen fertige Kunstseide in Betracht.

Nicht ohne Erwähnung darf es bleiben, daß die Kunstleder-, Film- und Cellophanindustrien aus der Chardonnetseideindustrie hervorgegangen sind.

Die gegenwärtige Weltproduktion der Kunstseide übertrifft eine Jahresmenge von 83 Millionen kg, wogegen die Produktion der echten Seide, auf nur 40 Millionen kg beziffert wird.

Seit dem Jahre 1884 wurden Chardonnet 48 auf die Herstellung der Kunstseide bezügliche Patente erteilt.

Außer seiner mit der Kunstseidenindustrie zusammenhängenden Tätigkeit beschäftigte er sich auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft und Technik. Er publizierte Arbeiten in den verschiedensten Gesellschaften, so z. B. über physikalische Optik, Luftschiffahrt, Dampfmotoren, Automobile usw. Kurz vor seinem Tode noch reichte er ein Patentgesuch über eine bedeutende Vervollkommnung der Webestühle ein, zu welcher er sämtliche Zeichnungen eigenhändig verfertigt hatte.

Graf Chardonnet starb nach kurzer Krankheit am 11. März 1924 in seinem 85. Lebensjahre in Paris.

Etwa gleichzeitig mit de Chardonnet arbeitete auch der Engländer Swan an der Lösung des Problems, doch strebte er einem wesentlich abweichenden Ziel zu. Er stellte Glühfäden für elektrische Lampen aus Lösungen der Nitrozellulose her, die aus entsprechenden Matrizen gepreßt — gespritzt — und zu Fäden erstarrt weiter verarbeitet wurden. Swan gewann versuchsweise auch feinere Fäden und die daraus gewebten Stoffe bildeten eine Sehenswürdigkeit der 1884er Londoner Ausstellung. Bemerkenswert ist es, daß Swan noch vor Chardonnet verstanden hatte, die explosive Eigenschaft den Kunstfäden durch Behandlung mit Ammoniumsulfhydratlösung wieder zu entziehen. Trotzdem Swan sowohl in England (1881) als auch in Deutschland (1883) Patente erteilt wurden, konnte sein Verfahren gegenüber der wesentlich vervollkommneten Spinnweise des Grafen Chardonnet sich nicht behaupten.

Graf Chardonnet spinnst künstliche Fäden — wie das aus seinem, der französischen Akademie im Jahre 1884 vorgelegten Schreiben zu entnehmen ist — aus einer ätheralkoholischen Lösung der nitrierten Zellulose (Kollodium), der noch kleine Mengen reduzierende Metallchloride zugesetzt sind. Das filtrierte syrupartige Kollodium tritt durch kapillare Glasröhrchen in ein Fällbad, das aus mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser besteht. Sorgt man dafür, daß die austretende Masse in gleichmäßigem Zuge von der Austrittsöffnung entfernt wird, so entsteht ein ununterbrochener Faden, der nach längerem Aufenthalte an trockener Luft aufgehaspelt werden kann.

Die Bildung des Fadens aus der Masse wurde im Großbetrieb mit Hilfe von sinnreich konstruierten Maschinen erreicht, welche die Arbeit der Seidenraupe nachahmen. So wurde die Muskelkraft der Raupe, die die Spinnmasse aus den Spinnorganen her austreibt, durch Luftdruck, später durch Kolbenpressen, die Spinnöffnungen selbst durch kapillare Glasdüsen, die fadenziehende Bewegung durch entsprechend angetriebene Rollen ersetzt. Für die weitere noch nötige Vorbereitung der Fäden sollte nunmehr die ganze maschinelle Einrichtung der echten Seidenindustrie sozusagen ohne Veränderung entlehnt werden.

Das entstandene Produkt weicht jedoch von der ursprünglichen Nitrozellulose nur in seiner äußeren Form ab und besitzt demnach die gefährlichen Eigenschaften derselben in höchstem Maße. Um für die Textilindustrie ein brauchbares Rohmaterial zu bilden, muß die Explosivität des Fadens völlig aufgehoben werden. Das geschieht durch das sog. Denitrieren, einen Prozeß, bei welchem die Nitratgruppe durch reduzierende Agentien wieder abgespalten wird. Da die Denitrierung nicht nur den prachtvollen Seidenglanz, sondern auch die Zugfestigkeit des Fadens ungünstig beeinflusst, trachtete Graf Chardonnet, die Explosivität durch die der Spinnmasse einverleibten reduzierenden Metallsalze für den praktischen Gebrauch hinreichend herabsetzen zu können. Der Zweck wurde leider nicht erreicht, die Metallsalze als Zutaten der Spinnlösung mußten weggelassen werden und der aus reinem Kollodium entstandene Faden wurde weitgehend denitriert. Der denitrierte und gebleichte Faden bildet nunmehr die sog. rohe Kunstseide und gelangt in entsprechende Form gebracht als solche in die weiterverarbeitende Industrie.

Der in seinen Prinzipien eben geschilderte, durch Chardonnet für den Großbetrieb ausgearbeitete Fabrikationsprozeß wird noch gegenwärtig mit nur kleineren Vervollkommnungen ausgeübt.

Um die technische Herstellung der Nitroseide zu ermöglichen, mußten gewisse Nebenfabrikationszweige mit aufgenommen werden, die die unbedingt nötigen Betriebsmaterialien liefern; auch wurden Verfahren eingeführt, um durch die weitestgehende Zurückgewinnung der meistens teuren Hilfsmaterialien die hohen Betriebskosten zu verringern, und so gestaltet sich der Betrieb einer Nitrokunstseidefabrik als ein ziemlich vielseitiger.

Da die Spinnmasse aus Kollodiumwolle und Ätheralkohol besteht, setzt der Betrieb mit der Fabrikation der Nitrozellulose ein. Dies ist eine für sich selbständige Fabrik, wo die von auswärts bezogene gereinigte Baumwolle mit Hilfe von starker Schwefelsäure und Salpetersäure in Nitrozellulose umgewandelt wird. Früher, als der Kunstseidefabrikant noch Rohbaumwolle bezog, mußte auch das Reinigen und Bleichen im eigenen Betrieb besorgt werden, was naturgemäß eine separate Einrichtung erforderte. Gegenwärtig dürfte wohl keine Kunstseidefabrik sich mit der Vorbereitung der Rohbaumwolle mehr befassen, sondern sie bezieht ihr entsprechend gereinigtes Ausgangsmaterial aus den Baumwollbleichereien.

Praktische Gründe zwingen den Fabrikanten, das nötige große Quantum von Äther ebenfalls selbst herzustellen, so bildet also die Ätherfabrikation, aus Alkohol und Schwefelsäure, ebenfalls eine separate Betriebsanlage. Sowohl der für die Ätherfabrikation, als auch der für die Herstellung des Kollodiums dienende Alkohol wird von außen bezogen, da die Gesetze der meisten Kulturstaaten die Selbstfabrikation des Sprites nicht begünstigen. Mit der Ätherfabrik in strengem Zusammenhange steht die Zurückgewinnungsanlage der bei dem Spinnprozeß wieder freiwerdenden eben genannten leicht flüchtigen Lösungsmittel.

Dem schließt sich der eigentliche kunstseideproduzierende Betrieb an. Die Bestandteile der Spinnmasse gelangen in Knetapparate oder Mischtrommeln, wo nunmehr das syrupartige Kollodium entsteht. Die komplizierten Einrichtungen, um eine so strengflüssige und raschtrocknende Lösung zu bewegen, zu filtrieren, unter hohem Druck zu verspinnen, um die flüchtigen Lösungsmittel zwecks Wiedergewinnung zu fassen und die entstandenen Fäden weiter zu bearbeiten, bilden den eigentlichen mechanischen Teil der Fabrikation.

In einer abgesonderten Abteilung findet die Denitrierung und das Bleichen der Kunstseidesträhnen mit Zuhilfenahme von Spezialeinrichtungen statt. In

Ausnahmefällen sind manche Fabriken gezwungen, sogar die Chemikalien für den Denitrierprozeß selbst herzustellen, was eine weitere Verzweigung des Betriebes erfordert.

Die gebleichte und in Trockenkammern getrocknete sogenannte Rohseide gelangt nunmehr zu der, die meiste manuelle Arbeit beanspruchende Kontrolle, wo gleichzeitig die gerissenen Fäden und Unregelmäßigkeiten beseitigt, die einzelnen Strähne gewogen (titriert) und sortiert werden.

Als letzte Betriebsabteilung kann die Strangfärberei betrachtet werden, die für eine Kunstseidefabrik unentbehrlich ist, trotzdem nur der kleinste Teil der Produktion in gefärbtem Zustande Absatz findet.

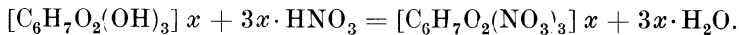
Die Fabrikation der Kollodiumwolle.

Chr. Friedrich Schönbein, Professor der Chemie in Basel, fand bei seinen Versuchen, daß reine trockene Baumwolle, mit einer Mischung starker Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt, in eine leicht entzündliche, explosive, in ihrem Aussehen der verwendeten Baumwolle vollkommen ähnliche Verbindung übergeht. Von der hervorragenden Bedeutung für die Kriegsführung vom ersten Moment an überzeugt, bezeichnete er den neuen Stoff mit dem Namen Schießwolle und publizierte die Herstellungsweise in einer Sitzung der Baseler Naturforschenden Gesellschaft im März 1846.

Die Hoffnung des Erfinders, mit der Schießwolle eine epochale Umwälzung in der Kriegstechnik hervorzurufen, erfüllte sich zunächst nicht. Die ungenügend aufgeklärten Eigenschaften des gefährlichen Stoffes, die dadurch verursachten zahlreichen Unglücksfälle riefen ein allgemeines Mißtrauen hervor, das bald den Glauben an die praktische Verwendbarkeit der Schießwolle gänzlich erschütterte. Es bedurfte der jahrzehntelangen Arbeit eines Baron v. Lenck, Fr. Abel, A. Nobel, P. Vieille u. a., bis dieser Explosivstoff in der Kriegstechnik zu seiner heutigen Bedeutung gelangte.

Gewiß ahnte Schönbein niemals, daß seine Erfindung in der Friedensindustrie eine vielleicht noch viel wichtigere Rolle spielen sollte; die photographische, die Zelluloid-, die Kunstleder- und Kunstseide-, die Lack- usw. Industrien verwenden wesentlich größere Mengen dieses Explosivstoffes als die Kriegsindustrie.

Die chemische Konstitution der Schießbaumwolle (Pyroxylin) konnte bis jetzt mit ebensowenig Sicherheit festgestellt werden als die des Zellstoffes, aus dem sie entsteht. Aber so viel steht fest, daß aus der Zellulose bei Einwirkung von Salpetersäure Zellulosenitrate entstehen. Der Verlauf der Umwandlung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



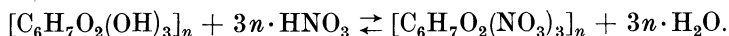
Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Zellulose bei der Bildung von Nitraten und anderen Estern maximal mit drei alkoholischen Hydroxylgruppen auf ein $(C_6H_{10}O_5)$ in Reaktion tritt. Die höchste Nitrierungsstufe ist demnach das Trinitrat mit 14,14% Stickstoff, außerdem wäre noch ein Mono- und ein Dinitrat zu erwarten.

Schon Schönbein und gleichzeitig mit ihm Böttger beobachteten Schießwollen, die je nach der Herstellungsart in ihrem physikalischen Verhalten merkwürdige Abweichungen aufwiesen, die mit dem Stickstoffgehalt der Produkte in deutlichem Zusammenhang standen. Man glaubte, ein einheitliches Mono- und Dinitrat der Zellulose mit 6,7 und 11,11% N in Händen zu haben. Trotz

eingehender Versuche kam man jedoch über einen Stickstoffgehalt von 13% nur wenig hinaus, es gelang also nicht, die Stufe des Trinitrats (14,14%) zu erreichen. Später stellte J. M. Eder Zellulosenitrate her, die nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften mit den bisher bekannten Arten keine Übereinstimmung zeigten, sondern auch in ihrem Stickstoffgehalt etwa in der Mitte lagen. P. Vieille, der durch die Gelatinierung der Schießwollen die Grundlagen der modernen Industrie des rauchlosen Schießpulvers eigentlich geschaffen hat, stellte mit Hilfe seiner mikroskopischen Methode noch weitere Zwischenstufen fest. Trotzdem die Zahl der erhaltenen Nitrozellulosen immer mehr wuchs, hielt man daran fest, sie als definierte chemische Verbindungen anzusprechen. Man versuchte ihre Mannigfaltigkeit durch die Annahme zu erklären, daß in der Zellulosemolekel $(C_6H_{10}O_5)_n$ je nach den Nitrierungsbedingungen 1 bis n (OH)-Gruppen verestert werden könnten. Man ging sogar so weit, aus der Zahl der bekannten Nitrate auf die Größe des Faktors n Schlüsse zu ziehen.

Durch die späteren Ergebnisse der Zelluloseforschung, über die an anderer Stelle dieses Werkes berichtet wird, sind die Anschauungen über die Esterbildung der Zellulose erheblich modifiziert worden. Die Kenntnis der Nitrozellulosen wurde besonders durch die eingehenden Untersuchungen von Lunge und Mitarbeitern gefördert. Wir wissen heute, daß es nicht möglich ist, bei der Nitrierung zu einheitlichen Produkten zu gelangen. Die gewonnenen Nitrate sind vielmehr stets in mehrfacher Hinsicht starke Mischungen; einerseits liegen in ihrer Gemenge verschiedener Nitrierungsstufen der Zellulose vor, andererseits enthalten sie durch chemischen Abbau der Zellulose entstandene Verbindungen und deren Ester. Bei der Nitrierung der Zellulose, die praktisch ausschließlich mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure ausgeführt wird, verlaufen nämlich stets mehrere Reaktionen nebeneinander, Veresterung, Dispergierung und chemischer Umbau der Zellulose, der zur Bildung von Oxyzellulose, Hydrozellulose und anderen Zelluloseabkömmlinge von niederer Molekulargröße führt, die zum Teil ebenfalls in Nitrate umgewandelt werden. Je nach den Bedingungen der Nitrierung tritt die veresternde oder die abbauende Wirkung der Säuren in den Vordergrund.

Der Vorgang der Esterifizierung führt zu einem von der Konzentration der reagierenden Bestandteile und der Temperatur abhängigen Gleichgewichte:



Gegenwart von Wasser wirkt demnach auf das Trinitrat verseifend, d. h. begünstigt die Bildung niederer Nitrierungsstufen. Daß es sich tatsächlich um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Zellulose, Zellulosenitrat und Bad handelt, geht auch daraus hervor, daß stark nitrierte Produkte an verdünnte Säuren einen Teil ihrer Nitratgruppen abgeben. Graf Chardonnet wollte diese Möglichkeit praktisch verwerten, um die Explosivität des fertig gesponnenen Kollodiumsfadens aufzuheben, doch erwies sich die durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure (ca. 50%) erzielte Verminderung des ursprünglichen Stickstoffgehaltes von ca. 11% auf 6% nicht als hinreichend. Die Reversibilität des Esterifizierungsvorganges dürfte auch erklären, warum man selbst bei sehr hohen Säurekonzentrationen den theoretisch für das Trinitrat erforderlichen Gehalt von 14,14% N praktisch nicht erreicht, die eine Komponente, Zellulosenitrat, funktioniert nicht als Bodenkörper.

Der bei der Nitrierung stets angewandte Zusatz von Schwefelsäure bezweckt, das bei der Reaktion entstandene Wasser zu binden und dadurch das Gleichgewicht im Sinne der Bildung von Zellulosenitrat zu verschieben. Vielleicht leitet auch die Schwefelsäure die Nitratbildung durch intermediäre Ent-

stehung von Zellosochwefelsäure ein, die später den Nitrat- gegen den Sulfatrest austauscht.

Da die Zellulose nicht molekulardispers in der Säure verteilt ist, ist die Nitrierung im eigentlichen Sinne keine homogene chemische Reaktion. Wenn auch die einzelnen Zellulosepartikel chemisch durchreagieren, so begünstigt doch der heterogene Charakter des Systems Zellulose-Nitrozellulose-Bad das Auftreten lokaler Konzentrationsdifferenzen, und damit die gleichzeitige Bildung verschiedener Nitrierungsstufen.

Die chemische Umwandlung beginnt an der Oberfläche der Zellulose, es entsteht einerseits Nitrozellulose, die durch ihre pergamentähnliche Beschaffenheit dem tieferen Eindringen der Säure Widerstand leistet, andererseits Wasser, das die Konzentration der Säuren an dieser Stelle herabsetzt, und damit ist die esterifizierende Wirkung des Bades verringert, die hydrolysierende begünstigt. Den geschilderten Vorgang kann man durch einen einfachen Versuch veranschaulichen. Man taucht einen mit den Händen gepreßten Ballen aus loser Baumwolle kurze Zeit in starke Nitriersäure, ohne jedoch umzurühren, läßt dann die überschüssige Säure durch einen großen Büchner-Trichter abtropfen und zerlegt den Ballen rasch, aber behutsam. Es zeigt sich, daß die etwas spröde äußerste Schicht allmählich in immer weichere, bald sich ganz verschleimende Partien übergeht, welche gegen den meist nicht einmal durchtränkten inneren Kern scharf abgegrenzt sind. Der verschleimte Teil weist eine erhebliche erhöhte Temperatur auf und scheint stellenweise zu brodeln, wobei dichte rote Dämpfe ausgestoßen werden. Entnimmt man aus den einzelnen Schichten kleine Proben und wäscht sie in kaltem Wasser aus, so zeigen von der Oberfläche des Ballens und in deren Nähe gewonnene Muster keine sichtbare Veränderung der Baumwollfasern; die tiefer liegenden Schichten dagegen haben ihre ursprüngliche Struktur eingebüßt, zerfallen teilweise beim Waschen und ähneln mehr gequollenem Leim. Die verschleimten Teile lösen sich beim Waschen zu einer trüben Flüssigkeit auf; der innerste, kaum durchtränkte Kern erweist sich als unveränderte Baumwolle. Die chemische Analyse der faserigen Proben deutet auf Nitrozellulosen, deren Stickstoffgehalt um so höher ist, je näher der Oberfläche sie lagen; die verschleimten und in Wasser sich trübe lösenden Partien sind zum größten Teil unbekannte Abbauprodukte der Zellulose.

Die mit der Esterifizierung stets verbundene destruktive Wirkung des Nitrierbades tritt um so mehr in den Vordergrund, je höher der Wassergehalt der verwandten Säuren und je höher die Temperatur ist. Sie hat zur Folge, daß die Nitrate der eigentlichen Zellulose immer in mehr oder minder hohem Grade von den Estern chemisch veränderter Zellulose begleitet werden.

Die möglichst genaue Kenntnis der Bedingungen, die den Verlauf der Nitrierung beeinflussen, ist für die praktische Herstellung der verschiedenen Nitrozellulosen von unerläßlicher Wichtigkeit, demnach auch für den Kunstseidenfabrikanten von der höchsten Bedeutung; wir wollen sie deshalb in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Beschaffenheit der als Rohmaterial dienenden Zellulose,
2. Zusammensetzung der Nitriersäure,
3. Mengenverhältnis der Nitriersäure zu der Zellulose,
4. Temperatur des Nitrierbades,
5. Dauer der Säureeinwirkung.

Die entsprechende Wahl dieser fünf Faktoren genügt im allgemeinen für die Herstellung der gewünschten Produkte, doch sei bemerkt, daß das Resultat durch Nebenumstände noch weiter beeinflußt werden kann, die jedoch um so weniger mit Sicherheit in Betracht gezogen werden können, als ihre Rolle zum größten Teil noch kaum geklärt ist. Nachweislich sind sie mit der apparativen Einrichtung der Nitrieranlage oder mit den örtlichen Verhältnissen in Zusammenhang zu bringen; wir wollen sie, soweit es möglich ist, an der betreffenden Stelle erwähnen.

Um den Einfluß der verschiedenen Bedingungen beurteilen zu können, sollen noch die Eigenschaften der Nitrozellulosen, soweit sie für unsere Zwecke in Betracht kommen, besprochen werden.

Man pflegt zwei Gruppen der nitrierten Zellulosen zu unterscheiden, die der Kollodiumwollen und der eigentlichen Schießwollen (Pyroxyline). Diese nicht ganz zutreffende Bezeichnung gründet sich auf das Verhalten der Nitrozellulosen gegenüber einer Mischung von Ätheralkohol. Die höher nitrierten Produkte lösen sich nämlich nicht in der genannten Mischung, im Gegensatz zu den tieferen Nitrierungsstufen, die mit ihr eine honigartige Masse, das sog. Kollodium¹⁾, bilden. Da bei der Nitrierung niemals einheitliche Produkte entstehen, kann auch keine scharfe Grenze zwischen den beiden Gruppen gezogen werden. Auch fand man, daß die Löslichkeit nicht nur von dem Grad der Nitrierung abhängt, indem bisweilen hochnitrierte, früher als unlöslich charakterisierte lösliche Verbindungen entstehen, und umgekehrt den Kollodiumwollen entsprechende unlösliche Abkömmlinge bekannt wurden.

Die Löslichkeit und andere Eigenschaften der Zellulosenitrate hängen eben nicht allein von ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch von ihrer physikalischen Beschaffenheit, insbesondere der Teilchengröße ab. Letztere wird einmal durch die Kristallitgröße der angewandten Zellulose, andererseits durch die Art der Nitrierung — Dispergierung der Zellulose unter der Einwirkung der starken Säuren — bestimmt.

Gegenwärtig hat die Bezeichnung Kollodiumwolle nur mehr einen historischen Wert und bedeutet im allgemeinen die in Alkoholäther gut löslichen nitrierten Zellulosen. Durch Azeton oder Eisessig können die eigentlichen Schießwollen ebenfalls aufgelöst, richtiger gesagt gelatiniert werden; auch sind noch weitere Lösungsmittel bekannt geworden und finden für spezielle Zwecke Verwendung, so z. B. Äthyl- und Amylzetat, Nitrobenzol, Nitroglycerin, Epichlorhydrin, Amylalkohol, Amylformiat, Methylalkohol usw. und deren Mischungen.

Für die Kunstseideindustrie kommt allein die Mischung von Ätheralkohol als Lösungsmittel in Betracht, nicht nur wegen ihrer relativen Billigkeit, sondern wegen ihrer Eigenschaft, wasserhelle Lösungen zu bilden, aus welchen nach Verdunsten der Lösungsmittel die Kollodiumwolle als glasklare Schicht zurückbleibt.

Je nach der Herstellungsweise werden Kollodiumwollen gewonnen, die in den angegebenen Solventien mehr oder minder löslich sind und deren Lösungen verschiedene Zähflüssigkeit, Viskosität, aufweisen. Der Kunstseidefabrikant trachtet Kollodiumwollen herzustellen, die neben einer vollständigen Löslichkeit in Ätheralkohol auch eine möglichst niedrige Viskosität besitzen. Man kann diese Eigenschaften mit einer hochnitrierten Zellulose erreichen, die hierdurch verursachten unbedeutend höheren Produktionskosten werden durch die hervorragende Zugfestigkeit des fertigen Fadens reichlich ausgeglichen.

In der Kunstseideindustrie ist der höchste Grad der Nitrierung mit den Stickstoffgehalt von etwa 12% erreicht. Diese Maximalgrenze wird jedoch in der Praxis kaum jemals angestrebt; man begnügt sich mit Kollodiumwollen, deren Stickstoffgehalt zwischen 10 und 11,5% liegt. Wohl gemerkt, beziehen sich diese Werte niemals auf definierte Nitrierungsstufen, die ja als einheitliche Verbindungen überhaupt nicht herzustellen sind; sie bedeuten Durchschnittswerte des Stickstoffes der praktisch hergestellten Kollodiumwollen, Gemengen der verschiedenen Nitrierungsstufen. Solche Durchschnittswerte können sich bei Mischungen ergeben, welche sehr hoch und sehr niedrig nitrierte Zellulose enthalten, oder aus solchen einander nahestehenden Nitrierungsstufen. Im ersteren Falle haben wir mit einer Kollodiumwolle zu rechnen, die voraussichtlich viel in Ätheralkohol unlösliche Nitrozellulosen enthält, daher ein sogenanntes ungleichmäßig nitriertes Produkt darstellt, im letzteren jedoch mit einem

¹⁾ Aus dem Französischen: la colle = der Leim.

vergleichsweise gleichmäßig nitrierten, das sich in Ätheralkohol entsprechend gut auflösen wird.

Wie schon erwähnt wurde, muß bei beendeter Nitrierung zwischen der verbleibenden Säuremischung und der entstandenen Nitrozellulose ein gewisser Gleichgewichtszustand herrschen, mit anderen Worten, nach Ablauf der Reaktion kann einer gewissen Nitrierungsstufe nur eine ganz bestimmte Mischsäurezusammensetzung entsprechen. Diese Mischsäure — nennen wir sie gebrauchte Säure — kann nur aus einer konzentrierten Säuremischung mit höherer Salpetersäure und tieferem Wassergehalt hervorgegangen sein, da ja die Baumwolle bei der Nitrierung Salpetersäure gebunden und Wasser abgespalten hat. Will man nun auf Grund dieser Erwägung die Zusammensetzung des ursprünglichen Nitrierbades rekonstruieren, so muß noch die Menge der gebildeten Nitrozellulose nebst deren Stickstoffgehalt bekannt sein. Wir gelangen schließlich zu dem Resultat, daß ein und derselbe Gleichgewichtszustand, je nachdem man das Quantum der zu nitrierenden Baumwolle ändert, durch verschiedene Nitrierbäder erreicht werden kann. Derselbe Nitrierungsgrad läßt sich mit wenig konzentrierter oder mit viel verdünnter Nitriersäure erzielen. Nach beendeter Reaktion herrscht in beiden Fällen derselbe Gleichgewichtszustand, die gewonnenen Produkte weisen denselben Stickstoffgehalt auf, doch mit allenfalls ganz erheblichen Abweichungen in ihrem physikalischen Verhalten wie Löslichkeit, Viskosität usw. Der Verlauf der Reaktion war also in beiden Fällen nicht der gleiche, wie das auch leicht zu beweisen ist. Durch die Einwirkung von wenig hochkonzentrierter Säure auf die Zellulose entstehen an den Berührungsflächen hochnitrierte Produkte, die nur so lange unverändert bleiben, bis die Konzentration der Säure nicht unter eine gewisse Grenze gesunken ist. Bei fortschreitender Nitrierung entsteht Wasser und die verdünnte Säure wirkt auf hochnitrierte Produkte denitrierend ein, doch nur soweit, als das den neugeschaffenen Bedingungen entspricht. Daß neben der Denitrierung die abbauende Einwirkung der Säuren stark in den Vordergrund tritt, haben wir schon früher erwähnt, und so dürfen wir uns nicht wundern, in diesem Falle ein Produkt gewonnen zu haben, das wesentlich aus nitrierten Abbauprodukten der Zellulose bestehend, das physikalische Verhalten eines Gemisches bekundet.

Im zweiten Falle, wo ein großes Quantum der schwächeren Säure auf die Zellulose eingewirkt hat, können so hoch nitrierte Produkte überhaupt nicht erst entstehen, da sie bei dem Gleichgewichtszustande der beendeten Reaktion nicht existenzfähig wären. Einerseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung bei weniger konzentrierten Säuren geringer, andererseits ist auch der Konzentrationsabfall viel belangloser, demzufolge ist die auf die Nitrozellulosen ausgeübte denitrierende bzw. abbauende Einwirkung unbedeutend. Das gewonnene Produkt scheint aus Nitrierungsstufen von nahezu gleichen physikalischen Eigenschaften zu bestehen und wesentlich höher molekular zu sein als im vorigen Falle.

Beschaffenheit der Zellulose.

Bei keinem die Nitrozellulose verwendenden Industriezweige spielt die Beschaffenheit des als Rohmaterial dienenden Zellstoffes eine so hervorragende Rolle als bei der Kunstseidefabrikation.

Entsprechend den Pflanzen, aus denen er gewonnen wird, ist der Zellstoff von wechselnden Mengen Fremdstoffen begleitet, von welchen er mit Hilfe von verschiedenen mechanischen und chemischen Einwirkungen befreit werden muß. Da die Zellulose keineswegs der indifferente Körper ist, für den sie im

allgemeinen gilt, wird sie durch den Reinigungsprozeß ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen und erleidet je nach der Intensität der Einwirkungen mehr oder minder tiefgreifende Veränderungen.

Auf die widersprechenden diesbezüglichen Angaben der Fachliteratur muß noch hingewiesen werden. Einerseits wird die Zellulose als eine gegenüber den meisten Reagentien sehr widerstandsfähige Verbindung hingestellt, andererseits werden Beweise dafür angeführt, daß sie nicht nur durch starke Säure und Laugen oder zahlreiche Salzlösungen angegriffen wird, sondern daß auch sehr verdünnte Chemikalien, ja sogar kochendes Wasser als Zellulose, so z. B., um ja sicher zu gehen, das reinste schwedische Filterpapier, somit einen Ausgangsstoff, der stark gekocht, mit Laugen und Säuren, ja sogar mit Flußsäure behandelt und gebleicht wurde, oder andererseits wieder eigens ausgewählte reife Baumwollfasern, in nur mit Hilfe von Äther, Benzol usw. entfettetem und ungebleichtem Zustande. Daß die derart gewonnenen Resultate weder gegenseitig noch mit den Großbetriebsergebnissen vergleichbar sind, liegt wohl auf der Hand.

Je reiner die in der Pflanze vorhandene Zellulose ist, um so kleiner die Gefahr, sie durch den Reinigungsprozeß ungünstig zu beeinflussen. Die reinsten Formen der Zellulosen sind die als Pflanzenhaare bezeichneten Gebilde der Baumwollstauden (*Gossypium*arten), also die Baumwolle. Ursprünglich bediente sich die Nitrokunstseidefabrikation dieses Ausgangsmaterials, doch die zeitweilig enorm gestiegenen Baumwollpreise und die immer schärfer werdende Konkurrenz zwangen sie zur Suche nach einem billigeren Rohstoff. Die Unbrauchbarkeit anderer pflanzlichen Zellulosen wurde rasch erwiesen, somit blieb nur die Möglichkeit, ganz minderwertige Baumwolle bzw. deren Abfälle zu verwenden. Die Vervollkommnung des Reinigungsverfahrens, das Auftauchen von Unternehmungen, welche sich nur mit der Vorbereitung der Rohbaumwolle für die Industrie befaßten, ermöglichte die Einführung von Rohmaterialien, die der Textilindustrie nicht mehr zusagten, doch für die chemische Umwandlung noch tadellos verwendbar waren. Bald gewöhnte man sich an diese billigeren Abfallprodukte und verwendet sie heute ausschließlich.

In den Baumwollspinnereien gesammelte Abfälle bezeichnet man als Kämmlinge, die nach entsprechender Reinigung zumindest ein gleichwertiges Produkt mit den Linters bilden, welche letztere gereinigte Faserreste der bei der Rohbaumwollgewinnung abfallenden Samenkörner sind.

Wie schon angedeutet, bildet gegenwärtig die Vorbereitung und Reinigung der Rohbaumwolle oder Spinnereiabfälle und Linters eine Industrie für sich. Die großen Baumwollbleichereien versorgen sowohl die Kunstseide- als auch die Schießwollefabriken mit entsprechendem Rohmaterial, das wesentlich billiger zu stehen kommt als das im eigenen Betrieb hergestellte. Aus diesem Grunde wollen wir auch mit der fabrikmäßigen Reinigung der Baumwolle uns nicht weiter beschäftigen und beachten den Reinigungsprozeß nur insofern, als derselbe auf die Güte des Produktes von Einfluß ist.

Das Rohmaterial, gleichviel ob es aus Rohbaumwolle, Spinnereiabfällen, Linters oder gar aus gebrauchten Baumwollgeweben her stammt, wird mit verdünnter Lauge unter Druck gekocht, wobei die Verunreinigungen wie, Fettsubstanzen, Holzgummi, Stickstoffverbindungen usw. sich auflösen. Nach erfolgtem Auswaschen muß die unansehnliche gelbe oder bräunliche Farbe noch durch Bleichen zerstört werden, um die Zellulose nach wiederholtem Waschen als rein weißes Produkt zu gewinnen, das getrocknet nunmehr ohne weitere Behandlung den Rohstoff für die Nitrozelluloseherstellung bildet.

Es ist leicht einzusehen, daß dieser gereinigte Zellstoff keinesfalls als eine

einheitliche Substanz zu betrachten ist. Wie schon angegeben, weisen reine, in ihrer Abstammung verschiedene Baumwollsorten auch in ihren Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade Verschiedenheiten auf, mithin müssen wir uns auf weitgehende Ungleichmäßigkeiten gefaßt machen bei einem Material, das von den verschiedensten Baumwollspinnereien oder Rohbaumwolle produzierenden Industrien eingesammelt, in den Baumwollbleichereien vermischt zur Reinigung gelangt. Das Kochen mit verdünnten Laugen führt nicht nur die Verunreinigungen in löslichen Zustand über, es greift auch den Zellstoff selbst an; noch stärkeren Einfluß übt das Bleichen und die darauffolgende Behandlung mit Säure aus, es entstehen Abbauprodukte der Zellulose, welche die Fasern für die Fabrikation von Kunstfäden ungeeignet machen. Wenn auch die Baumwollbleichereien gegenwärtig für die Nitrozelluloseindustrie ganz speziell behandelte Ware liefern, ja die an ein gutes Rohmaterial gestellten Bedingungen oft genauer kennen als der Käufer selbst, darf man sich doch nicht mit oberflächlichen Qualitätsproben begnügen, sondern es sollen durch möglichst weitgehende Untersuchungen Unterlagen geschaffen werden, die mit den Betriebsergebnissen in Einklang stehen und als wertvolle Merkmale bei der Verarbeitung dienen können. Bezüglich des Ganges der Untersuchung und der angewandten Methoden wird auf Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Band IV, verwiesen. Im allgemeinen begnügt sich leider der Kunstseidefabrikant damit, von den Lieferanten eine möglichst staubfreie, nicht zu kurzstaplige, reinweiße, wenig Asche enthaltende Ware zu verlangen, welche sich leicht tauchen läßt, wobei er folgenden Versuch vornimmt. Die der Ware entnommene kleine Probe wird auf Wasser — etwa in ein Waschbecken — geworfen. Je rascher sie sich mit Wasser benetzt und unter der Oberfläche verschwindet, um so tauchfähiger ist sie. Baumwolle, die ohne unterzutauchen, lange herumschwimmt, evtl. sogar nach wiederholtem Eintauchen sich immer wieder auf die Oberfläche wirft, ist für Nitrierzwecke gänzlich unbrauchbar. Eine weitere Anforderung ist die, daß die Baumwolle nicht überbleicht sei, demnach nur einen ganz geringen Gehalt an Oxyzellulosen aufweist. Die meisten Betriebe untersuchen die Baumwolle auf ihren Wassergehalt, Asche, Fettgehalt, Chlorverbindungen, bzw. Chlorgehalt, Bleichgrad, bzw. Oxyzellulosegehalt, für welche sie das Einhalten vorgeschriebener Maximalgrenzen verlangen.

Den sichersten Beweis für die Brauchbarkeit einer Baumwolle liefert die Probenitrierung. Ein kleines Quantum, etwa 5 bis 15 g der sonst als entsprechend gefundenen Baumwolle wird im Laboratorium der Nitrierung unterworfen, dabei die Bedingungen des Großbetriebes genauestens eingehalten und Ausbeute, Nitrierungsgrad, Löslichkeit evtl. Farbe und Viskosität bestimmt. In den meisten Fällen genügen die gewonnenen Daten für die Feststellung der Bedingungen, welche bei der nunmehr vorzunehmenden Probenitrierung im Betrieb einzuhalten sind. Die schon erwähnten wechselnden Eigenschaften des Rohmaterials bedingen eine Änderung der Nitrierbedingungen zwischen gewissen Grenzen, und es ist unerläßlich, festzustellen, ob man auch in der Lage ist, diese Änderungen in entsprechendem Maße praktisch vorzunehmen bzw. ob sie keine praktischen Nachteile bedeuten. Nur die im Betrieb, möglichst im großen Maßstabe, ausgeführte Nitrierung kann hierüber belehren, und der Fabrikant sollte es niemals unterlassen, diesen Versuch vorzunehmen. Mit welchen Mengen derselbe auszuführen sei, hängt lediglich von der Einrichtung des Betriebes ab. Kleinere, nur mit periodischen oder mit auf Handbetrieb eingerichteten Nitrieranlagen arbeitende Fabriken werden Quantitäten nitrieren, die leicht und sicher abgesondert weiter zu behandeln sind, so daß

die gewonnene Nitrozellulose für sich aufgelöst, filtriert und versponnen werden kann. Anlagen mit Automaten und kontinuierlich arbeitenden Nitrierapparaten verwenden zweckmäßig Rohmaterialmengen, die einer Tagesproduktion, seltener deren Hälfte, entsprechen, oder aber nehmen den Versuch, wie das in ganz modern ausgerüsteten Fabriken geschieht, in einer eigens für diesen Zweck errichteten kleinen Probianlage vor. Es müßte als Regel gelten — sollen Betriebsstörungen und teure Materialverluste vermieden werden — ohne vorhergegangene Betriebsprobe eine neue Baumwolllieferung niemals in den Betrieb einzuführen.

Zusammensetzung der Nitriersäure.

Für die fabrikmäßige Herstellung der Nitrozellulosen kann nur eine Säuremischung, bestehend aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser in Betracht kommen. Versuche, die Nitrierung allein mit Hilfe von Salpetersäure und Wasser durchzuführen oder die Schwefelsäure durch andere wasserentziehende Agentien (Phosphorsäure usw.) zu ersetzen, haben nur wissenschaftliches Interesse. Die Herstellung von Säuremischungen aus den angeführten drei Komponenten, welche die Gewinnung von Nitrozellulosen, mit bestimmten Eigenschaften ermöglicht, ist scheinbar höchst einfach. Trotz vieler Versuche sind wir noch weit entfernt davon, Säurezusammensetzungen angeben zu können, die untrüglich die Entstehung gewisser Nitrozellulosearten sichern. Wie schon angedeutet, ist dieser Umstand hauptsächlich auf die noch nicht aufgeklärten wechselnden Eigenschaften der Zellulose zurückzuführen. Somit wird auch die Behauptung verständlich, daß die zwecks Erreichung eines bestimmten Nitrierproduktes festgestellte Säuremischung nur eben mit der Zellulose das erwartete Produkt liefern kann, für welche sie festgestellt wurde. Ändern sich die Eigenschaften der Baumwolle scheinbar noch so unbedeutend, so können mit ein und derselben Nitriersäure Produkte erzielt werden, die in ihrer scheinbaren chemischen Zusammensetzung sozusagen identisch sind, doch in ihrem physikalischen Verhalten ganz gewaltige Unterschiede zeigen. Eben diese letztgenannten Eigenschaften sind für die Kunstseideindustrie von ausschlaggebender Bedeutung, wo Nitrozellulosen beansprucht werden, deren Stickstoffgehalt nebensächlich ist, während ihre Verwendbarkeit von Löslichkeit, Viskosität und Filtrierfähigkeit abhängt.

Obwohl also die Angabe allgemein gültiger Säurezusammensetzungen, wie wir sehen, gerade für die Kunstseideindustrie am allerwenigsten möglich ist, soll keinesfalls behauptet werden, daß die Nitrierung der Baumwolle in diesem Industriezweig vielleicht nicht nach peinlichst genauen Vorschriften ausgeübt wird. Allerdings sind diese Vorschriften in den einzelnen Fabriken wesentlich verschieden, je nachdem sie verschiedenen Anforderung entsprechend, oft nur scheinbare Vorteile verfolgend, entwickelt wurden. Die Ursachen der Abweichungen dürfen nicht nur auf die Verschiedenheit des verwendeten Rohstoffes zurückgeführt werden, sie entspringen auch aus den abweichenden Verarbeitungsarten, die wieder ihrerseits durch die Verschiedenheit der Nitriereinrichtungen, der örtlichen, ja sogar der klimatischen Verhältnisse bedingt wurden. Da die Erfahrung den Beweis lieferte, daß mit Säuren verschiedener Zusammensetzung, je nach den gewählten oder herrschenden Bedingungen, nicht nur verschiedene Nitrierungsstufen, sondern auch gleich nitrierte, doch in ihren physikalischen Eigenschaften abweichende Produkte erzielt werden können, war man bestrebt, die teure Salpetersäure durch die wesentlich billigere Schwefelsäure so weit wie möglich zu ersetzen. Einerseits wurden Nitriergemische eingeführt, die mit dem möglichst kleinsten Salpetersäuregehalt ein für die Kunstseide-

fabrikation noch brauchbares Produkt lieferten, anderseits auch maschinelle Einrichtungen getroffen, um die beim Entsäuern und Auswaschen der nitrierten Wolle auftretenden Säureverluste auf das Minimum reduzieren zu können. Die einzelnen Fabriken verwendeten entsprechend den verschiedenartig geänderten Nitrierbedingungen immer mehr abweichende Säuremischungen, da jedoch hierüber das tiefste Stillschweigen bewahrt wird, ist auch die Möglichkeit einer vergleichenden Beurteilung gänzlich ausgeschlossen.

Ebenso wie sich keine Kunstseidefabrik mit der Reinigung und dem Bleichen der Baumwolle mehr befaßt, wird sie sich mit der Fabrikation der Salpetersäure oder gar der Schwefelsäure nicht abgeben. Beide Säuren bilden für sie Rohmaterialien, welche in entsprechender Güte und preiswert von auswärts zu beziehen sind.

Die Schwefelsäure wird meistens mit einem Gehalt von 92 bis 96% H_2SO_4 , die Salpetersäure mit 91 bis 94% HNO_3 gekauft. Es soll bemerkt werden, daß der Kunstseidefabrikant lediglich aus ökonomischen Gründen die möglichst höchst konzentrierten Säuren verwenden wird. Manche Fabriken begnügen sich deshalb nicht mit der Schwefelsäure angegebener Stärke, sondern beziehen auch noch rauchende Schwefelsäure (Anhydrid, Oleum). In bezug auf Reinheit der Säuren werden keine besonderen Ansprüche gestellt, man begnügt sich mit technisch reinen Säuren, wie solche in den meisten chemischen Betrieben verwendet werden. Bezüglich der Ausführung der Untersuchungen soll auf den I. Band der Chem.-techn. Untersuchungsmethoden von Lunge-Berl, 7. Aufl., verwiesen werden.

Wenn auch genaue Betriebsrezepte der praktisch verwendbaren Säuregemische aus schon angeführten Gründen nicht anzugeben sind, kann das Auffinden solcher durch das Nachstehende doch erleichtert werden. Kollodiumwollen entstehen nur mit Hilfe von verhältnismäßig viel Wasser enthaltenden Säuremischungen. Für das Kunstseidekollodium scheint der minimale Wassergehalt bei 16% erreicht zu sein und kann bis zu einem Maximum von rund 20% gesteigert werden. Unterhalb dieser Grenze entstehen nur sehr unvollkommen lösliche Produkte, oberhalb setzt die zerstörende Wirkung der Säuren allzu kräftig ein und führt nicht nur zu beträchtlichem Materialverluste, sondern auch zu unbrauchbaren Kunstfäden. Die Praxis bevorzugt Nitriersäuren mit einem Wassergehalt von 17 bis 19%. Wenn weiter berücksichtigt wird, daß aus ökonomischen Gründen der Gehalt an Salpetersäure möglichst gering zu wählen sei, kann das Verhältnis von Schwefelsäure zu Salpetersäure auf Grund folgender Betrachtungen schon als fixiert erscheinen.

Um für die Praxis geeignete Nitrierungsdauer zu erreichen, darf ein dreifacher Überschuß an Schwefelsäure nicht wesentlich überschritten werden, demgegenüber ist der Mindestgehalt beim Vorhandensein gleicher Gewichtsteile der beiden Säuren beobachtet worden. Entsprechende Nitriersäuren enthalten demnach etwa 17 bis 19% Wasser und 81 bis 83% Säuremischung, bestehend aus 3 Gewichtsteilen H_2SO_4 und 1 Gewichtsteil HNO_3 .

Mengenverhältnis der Nitriersäure zu der Baumwolle.

Wie bereits früher schon besprochen, verläuft die Nitrierung in bezug auf ihr Endresultat derart, daß das aus der organischen Verbindung durch Einwirkung der konzentrierten Säure entzogene Wasser durch den Salpetersäurerest ersetzt wird. Bis zur Beendigung der Reaktion erfährt das Säuregemisch eine beständige Abnahme der Konzentration, es wird verdünnt durch den Zutritt vom Wasser einerseits, anderseits durch den Verlust an Salpetersäure. Diese Verdünnung der Mischsäure darf gewisse Grenzen nicht überschreiten, da die ge-

forderten Nitrierungsstufen nur bei einem gewissen Gleichgewichtszustande existieren können. Daraus geht hervor, daß mit der Änderung des Mengenverhältnisses zwischen Zellulose und Nitriersäure, mit derselben Säurezusammensetzung verschiedene Nitrierungsstufen entstehen müssen; oder je größer der Säureüberschuß, um so höher nitrierte Produkte — bis zu einem gewissen Grade — sind zu erwarten.

Wie die Zusammensetzung der praktisch angewandten Nitriersäuren in den einzelnen Betrieben schwankt, ändern sich auch deren Mengenverhältnisse gegenüber der Baumwolle. Im allgemeinen werden auf einen Gewichtsteil Baumwolle 45 bis 60 Gewichtsteile Mischsäure verwendet, in Betrieben mit automatischer Nitrierung steigt dieses Verhältnis bis auf das 80fache. Wie auf Grund der früheren Ausführungen leicht einzusehen, sind um so gleichmäßigere Nitrierungsprodukte zu erwarten, mit je größeren Säurequantitäten die Nitrierung vorgenommen wird. Daß die Praxis trotzdem nicht gerne mit allzu großem Überschuß arbeitet, wird durch die schwierige Handhabung und immerhin kostspielige Bewegung der großen Säuremengen begründet.

Temperatur des Nitrierbades.

Der Einfluß der während der Nitrierung herrschenden Temperatur äußert sich in den Eigenschaften des gewonnenen Produktes und ist für den Kunstseidefabrikanten aus folgendem Grunde wichtig. Mit steigender Temperatur des Nitrierbades vergrößert sich die Geschwindigkeit der Reaktion, demnach läßt sich die Zeitdauer der Säureeinwirkung verringern. Auf die Höhe der Nitrierungsstufen wird praktisch kein Einfluß ausgeübt, dagegen die quantitative Ausbeute ungünstig beeinflusst, was damit zu erklären ist, daß bei erhöhter Temperatur die schon gebildeten Nitrozellulosen stark angegriffen, schließlich sogar vollkommen aufgelöst bzw. zerstört werden. Die in der Wärme einsetzende energischere Einwirkung der Nitriersäure (Dispergierung) verursacht auch die bessere Löslichkeit des gewonnenen Produktes und die geringere Viskosität des daraus bereiteten Kollodiums. Die Erfahrung hat tatsächlich bewiesen, daß bei je niedrigerer Temperatur die gut lösliche Nitrozellulose entstanden ist, um so edlere Eigenschaften der daraus hergestellte Kunstfaden besitzt. Aus diesem Grunde sowohl, als auch um gute Ausbeuten zu erzielen, trachtet der Kunstseidefabrikant, Säuremischungen anzuwenden, bei welchen die Temperatur des Nitrierbades möglichst nicht über die Zimmertemperatur gesteigert wird. Die meisten Betriebe nitrieren bei anderer Anfangstemperatur des Säurebades, meistens jedoch zwischen 20 bis 24° C. Wieweit diese Anfangstemperatur während des normalen Prozesses steigen kann, wird durch das Verhältnis der Säuremenge zu der Baumwolle bestimmt.

Dauer der Säureeinwirkung.

Der Verlauf der Nitrierung führt zu einem zwischen der Nitrozellulose und Säuregemisch sich einstellenden Gleichgewichtszustand, wobei der im Anfange rasch verlaufende Prozeß in dem Maße sich verlangsamt, je näher er an den Endzustand herankommt. Nicht nur die herrschende Temperatur beeinflusst den zeitlichen Verlauf der Nitrierung, wie das aus dem Gesagten ersichtlich ist, sondern er erleidet noch weit größere Änderungen durch die Zusammensetzung des Nitriergemisches. Je höher die Konzentration, je weniger Wasser demnach die Mischung enthält, um so rascher ist der Verlauf der Reaktion; bei Mischungen mit gleichem Wassergehalt ist die Nitrierung um so rascher beendet, je höher der Gehalt an Salpetersäure ist. Um uns einen

zeitlichen Begriff bilden zu können, soll folgendes angeführt werden: Mit einer konzentrierten Säuremischung, in welcher die Menge der Schwefelsäure den 8fachen der Salpetersäure beträgt, ist nach Ablauf einer Woche die Nitrierung noch nicht beendet; eine mit derselben Wassermenge hergestellte Mischung, zu der jedoch gleiche Mengen Schwefelsäure und Salpetersäure verwendet werden, ermöglicht die Nitrierung binnen einer halben Stunde zu beenden. Natürlich wird sich die Praxis Bedingungen erwählen, unter denen einerseits die Dauer der Nitrierung die Massenproduktion ermöglicht, andererseits jedoch ein allzu rascher Verlauf die Gleichmäßigkeit des Produktes nicht ungünstig beeinflusst. Die Kunstseidenfabriken wählen meist eine Nitrierungsdauer von 1 bis 2 Stunden.

Vorbereitung der Baumwolle.

Der Kunstseidefabrikant verwendet billige Baumwollsorten, die aus Spinnereiabfällen, Linters usw. herkommen und, durch die Baumwollebleichereien eigens für Nitrierzwecke gereinigt, in Ballen gepreßt in den Handel gebracht werden. Diese sog. Nitrierwolle wird meistens in größeren Mengen auf einmal und

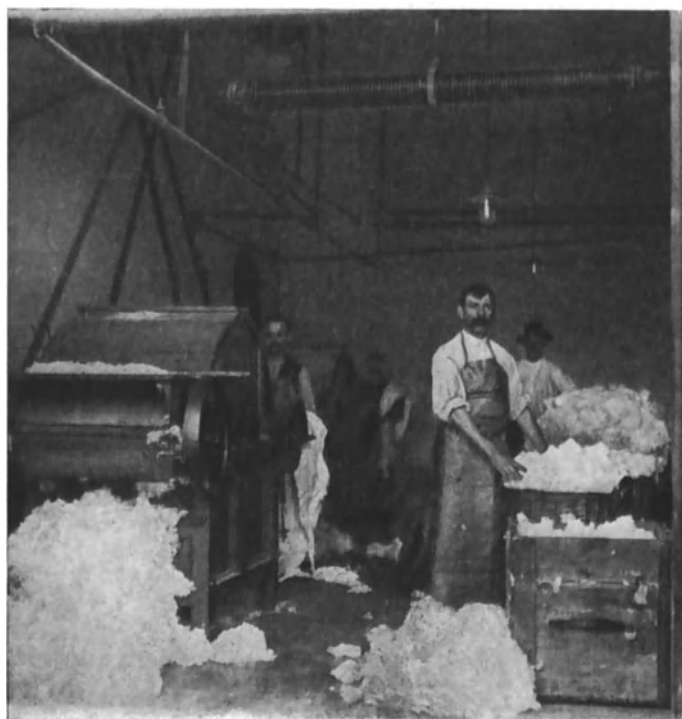


Abb. 1. Reißwolf.

unter besonderen Bedingungen eingekauft und ist bis zu ihrer Weiterverwendung in möglichst trockenen Räumlichkeiten — im Baumwollenlager der Fabrik — untergebracht. Diese stark gepreßte Baumwolle mit einer Feuchtigkeit bis 9⁰/₁₀ kann ohne vorhergehende Auflockerung und Trocknung nicht der Nitrierung zugeführt werden; einerseits würde das rasche Durchtränken der

Fasern mit Nitriersäure verhindert werden, was zu unregelmäßiger Nitrierung und starker örtlicher Temperaturerhöhung, ja sogar zu unliebsamen Zersetzungen und Bränden führen kann, andererseits würde es auch die Konzentration des Säurebades unnötigerweise verringern.

Die Auflockerung besorgen mechanisch angetriebene Apparate, die in ihrer einfachsten Ausführungsart aus mit Dornen oder Nägeln besetzten, gegeneinander sich bewegenden Walzenpaaren bestehen. Solche Reißwölfe oder Reinigungsmaschinen werden durch spezielle Maschinenfabriken bis zur kompliziertesten Bauart angeboten. Schon aus gewerbehygienischen Rücksichten können nur mit Staubabsaugvorrichtung versehene Konstruktionen berücksichtigt werden.

Abb. 1 zeigt einen Reißwolf der einfachsten Konstruktionsart ohne Staubabsaugvorrichtung, während in Abb. 2 eine von der Sächsischen Maschinen-

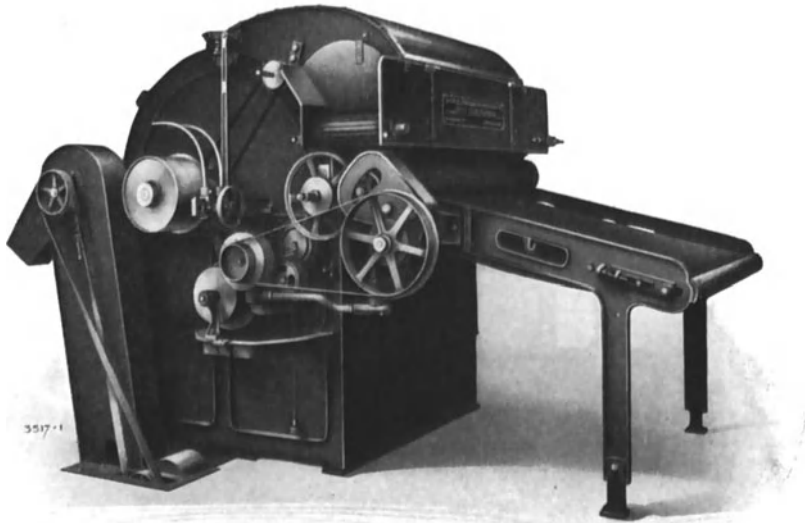


Abb. 2. Baumwollreinigungsmaschine mit Zuführung und Absaugung
(Maschinenfabrik R. Hartmann A.-G., Chemnitz).

fabrik vorm. Rich. Hartmann A.-G., Chemnitz, gebaute ganz moderne Reinigungsmaschine abgebildet ist. Die Maschine besitzt einen Zuführtisch, auf welchen das zu reinigende Fasergut vor dem Eintritt in die Maschine ausgebreitet wird. Es bietet sich dadurch Gelegenheit, die Baumwolle noch einmal zu kontrollieren und hineingeratene grobe Verunreinigungen mit der Hand zu beseitigen. Die Bearbeitung der Baumwolle erfolgt durch eine große, mit starken Schlagbolzen besetzte eiserne Trommel, die in Kugellagern läuft. Oberhalb ist die Trommel durch eine Blechhaube, mit Gegenschlagbolzen besetzt, überdeckt, während unterhalb ein Bandstahlrost angebracht ist, durch welchen der Abgang und die Unreinlichkeiten ausgeschieden werden. Die von dem Rost abgeschiedenen Abgänge werden durch eine im Fußboden liegende Förderschnecke und durch ein Becherwerk selbsttätig abgeführt. Ein kräftiger Absauger befördert den entstehenden Staub durch einen ebenfalls im Fußboden anzulegenden Kanal nach einer Staubkammer oder unmittelbar ins Freie.

Die aus dem Apparat tretende flockige, knotenfreie Wolle soll kurz vor der Nitrierung scharf getrocknet werden, um die Feuchtigkeit mindestens auf 1⁰/₀ herabzusetzen. Trockenanlagen der verschiedensten Systeme sind für diesen

Zweck in Gebrauch, wovon die beiden bekanntesten Typen angeführt sein sollen. Die Trockenschränke oder Kammertrockner sind längliche, durch Doppelwände in mehrere Abteilungen getrennte Schreine, die durch seitliche Bedienungstüren eingeschobene, mit Drahtgitter bespannte Rahmen aufnehmen können. Die Einrichtung ist so getroffen, daß die durch einen Ventilator eingeblasene Luft

zwischen den Doppelwänden angebrachten Heizkörper erwärmt, unten in die Abteilungen eintreten und, nachdem sie durch die auf dem Rahmen geschichtete Baumwolle gedrun-

gen ist, oben wieder austreten kann. In Abb. 3 ist ein Kammertrockner, System Friedrich Haas, Lennep, abgebildet, der in kleineren Betrieben gern verwendet wird.

Wesentlich leistungsfähiger sind die sogenannten Hordentrockenapparate (Abb. 4), die auf dem Gegenstromprinzip beruhen und sozusagen kontinuierlich arbeiten. Durch einen senkrecht stehenden, gut isolierten Schrank, der übereinandergetürmte, mit Drahtgitter bespannte Laden enthält, wird von unten warme Luft einge-

trieben. Durch eine mechanische Vorrichtung kann die unterste Lade herausgezogen (Abb. 5) und nach Beschickung mit Baumwolle oben wieder eingeführt werden. Nacheinander werden sämtliche Lade beschickt und bewegen sich von Zeit zu Zeit, entsprechend den herausgezogenen Lade, der aufwärts strömenden heißen Luft entgegen. Sobald eine Lade unten angelangt ist, ist

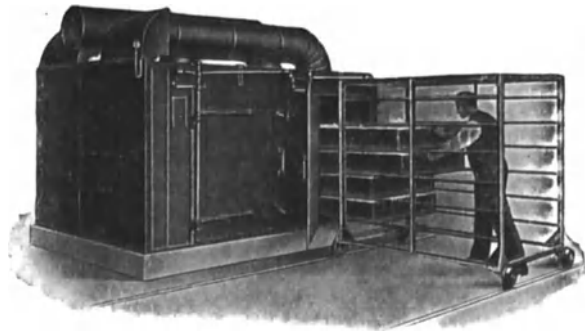


Abb. 3. Kammertrockeneinrichtung (F. Haas, Lennep).

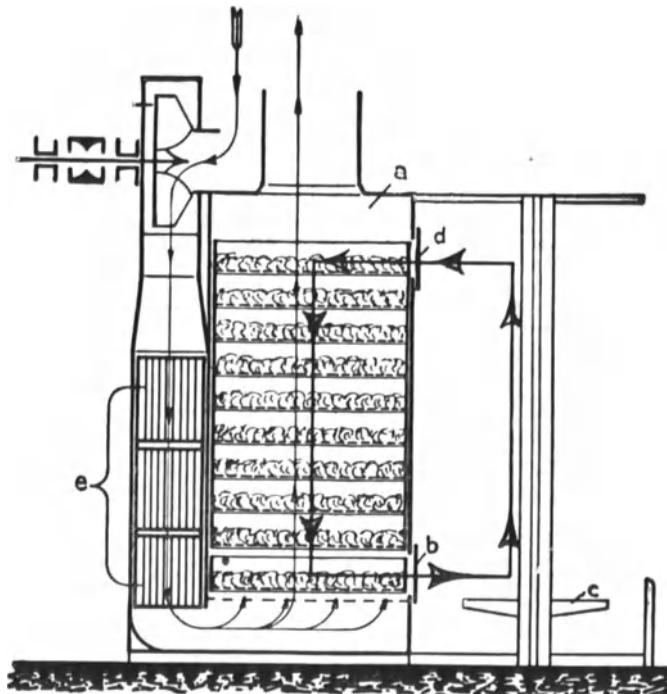


Abb. 4. Hordentrockenapparat (Schnitt).

die Trocknung beendet, die Lade wird herausgezogen, entleert und von neuem mit Baumwolle beschickt, um oben wieder eingeführt zu werden.

Die getrocknete und abgekühlte Baumwolle wird in den meisten Betrieben in austarierten Weidenkörben eingewogen und der Nitrierung zugeführt. Getrocknete Wolle nimmt an der Luft begierig Feuchtigkeit auf, weshalb man trachtet, sie möglichst rasch zu verarbeiten.

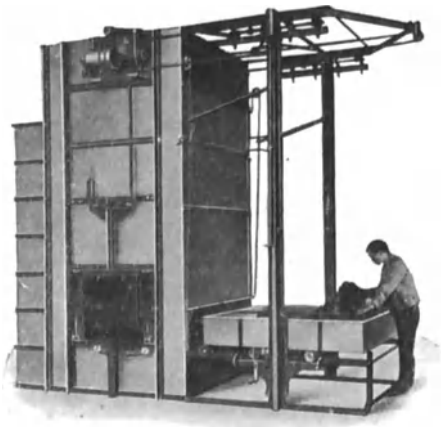


Abb. 5. Hordentrockenapparat (Ansicht).

Neuerdings werden auch die automatischen Bandtrockner für lose Baumwolle von Friedrich Haas, Lennep, gerne verwendet, die eine weitgehende Wärmeausnutzung gestatten. Der Apparat kann ohne Schwierigkeiten mit einem Baumwollreiniger, um die Bedienung zu vereinfachen, direkt verbunden werden.

Die Vorbereitung der Nitriersäure.

Entsprechend der gewählten Zusammensetzung wird die Nitriersäure aus Salpetersäure und Schwefelsäure evtl. unter Zugabe von Wasser für den Betrieb zusammengemischt. Diese scheinbar einfache Arbeit bringt, sobald für den Großbetrieb in Betracht kommende Mengen zu berücksichtigen sind, sehr große Unannehmlichkeiten mit sich. Die durch das Vermischen und Verdünnen mit Wasser auftretende starke Erwärmung steigert die an und für sich schon gefährliche Handhabung der konzentrierten Säuren und die mit dem kleinsten Unfall verbundenen Verluste, zwingen den Fabrikanten die Einrichtung seiner Säuremischanlage mit der größten Umsicht und Sorgfalt auszuführen. Neuerdings, wo durch die Maschinenfabriken auf Grund der gesammelten Erfahrungen die zweckmäßigsten Konstruktionen angeboten werden, bietet diese Aufgabe kein schwerlösliches Problem mehr, trotzdem soll es nicht verabsäumt werden, das Augenmerk auf einige leider zu oft nicht beachtete Prinzipien zu richten.

Sämtliche Säurebehälter, Kessel, Gefäße, Leitungen sollen stets so aufgestellt oder geführt werden, daß, wenn sie undicht oder leck werden sollten, die rascheste Abhilfe gegen Gefährdung durch die ausfließende Säure oder sich entwickelten Dämpfe nicht verhindert oder gar unmöglich gemacht wird.

Anordnungen, durch welche die aus beschädigten Kesseln usw. heraustretende Säure auch andere Kessel oder Apparate beschädigen könnte, sollen tunlichst vermieden werden.

Für Reinigungszwecke, Kühlung der Säurebehälter oder gründliche und rasche Verdünnung evtl. ausgeflossener Säuren, sollen stets reichliche Wassermengen, also passend angelegte Wasserleitungen zur Verfügung stehen, ebenso wie durch zweckmäßige Kanalisation für die Ableitung der Abwässer gesorgt werden muß.

Die mit Säuren in Berührung kommenden Apparate und Maschinen, also die zur Fortbewegung, zum Mischen, Messen usw. dienenden Einrichtungen sollen die einfachste Konstruktion aufweisen. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich auch, zum Hochdrücken der Säuren nur Druckluft zu verwenden. Kreiselpumpen oder Kolbenpumpen, soweit sie nicht aus Steinzeug bestehen, nützen sich sehr rasch ab und versagen oftmals im höchsten Bedarfsfalle. Die mit Recht

viel gepriesenen, aus den mannigfaltigsten, sogenannten säurefesten Metallen hergestellten Apparate bewähren sich in den verschiedensten Betrieben auf das glänzendste, nur nicht in der Nitro-Kunstseidefabrikation. Wenn auch die stark konzentrierten Säuren diese Metalle — Eisen, Eisenlegierungen, Hartblei, Aluminium usw. — tatsächlich nicht oder nur kaum angreifen, darf niemals vergessen werden, daß die zur Herstellung der Kollodiumwollen dienenden Säuremischungen bis über 20% Wasser enthalten, demnach bereits einen Verdünnungsgrad erreichen, bei welchem ein ganz geringer Wasserüberschuß die metalllösende Wirkung einleiten kann. Und dieser Wasserüberschuß läßt sich eben bei den nur periodisch arbeitenden, während des Stillstandes nicht oder nur teilweise mit Säure gefüllten Apparaten kaum vermeiden; die unbedingt zutretende Luftfeuchtigkeit ermöglicht die Verdünnung der Säure, womit auch die korrodierende Wirkung einsetzt. Sollte man meinen, ohne Zentrifugalpumpen nicht auskommen zu können, so darf ein Antrieb mit direkt gekuppeltem Elektromotor auf keinen Fall gewählt werden. So weit geschützte Motoren, die, auch nur kurze Zeit den Nitrosedämpfen ausgesetzt, keinen Schaden nehmen, existieren bis jetzt noch nicht.

Sowohl die Nitriersäure als auch die bereits gebrauchte Säuremischung werden in aus Walzblech (Kesselblech) genieteten, meistens liegenden Kesseln aufbewahrt bzw. gelagert. Bei einer halbwegs sorgfältigen Behandlung bleiben diese Kessel ungemein lange betriebsfähig, ohne irgendwelche Abnutzung zu zeigen. In einzelnen Kunstseidebetrieben sind Mischsäurelagerkessel vorhanden, die seit 19 bis 20 Jahren ununterbrochen im Gebrauch stehen ohne, im geringsten Maße angegriffen zu sein.

Das Gegenteil muß von den Säureleitungen behauptet werden, die, soweit sie aus Eisen oder Stahl bestehen, nur eine kurze Lebensdauer haben. Besonders gußeiserne Rohre sind gefürchtet, und man vermeidet sie auch nach Möglichkeit. Sozusagen unbegrenzt haltbar sind Steinzeugleitungen, die jedoch nur dort Verwendung finden können, wo kein nennenswerter Druck, keine Erschütterung und keine zu großen Temperaturdifferenzen vorkommen.

Die bei der Aufnahme des Betriebs nötige Nitriersäure wird in den Kunstseidefabriken aus Schwefelsäure und Salpetersäure hergestellt, indem man die entsprechenden Mengen der beiden Säuren in möglichst schwachem Strom gleichzeitig in einem mit Wasser gekühlten Behälter, sehr oft direkt in dem Säurelagerkessel selbst zusammenfließen läßt. Steigt die Temperatur trotz Kühlens über 40° C, wird der Zufluß unterbrochen und die Flüssigkeit mit Hilfe von Druckluft gut durchgemischt. Erst nach erfolgter Abkühlung darf das Zuleiten der Säuren fortgesetzt werden. Meistens stehen nur hochkonzentrierte Säuren zur Verfügung, die wegen des zu geringen Wassergehaltes die Herstellung der vorgeschriebenen Mischung nicht ohne weiteres zulassen. In diesem Falle darf das fehlende Wasser niemals einer Schwefelsäure-Salpetersäuremischung zugesetzt, sondern stets der unter Abkühlung verdünnten Schwefelsäure erst die entsprechende Menge Salpetersäure vorsichtig hinzugefügt werden.

Die erste Nitriersäure wird nach erfolgter Nitrierung mit gewissem Verluste als gebrauchte Säure zurückgewonnen. Da sie von der ursprünglichen Zusammensetzung nicht allzu sehr abweicht, kann sie mit Hilfe von hochkonzentrierten Säuren wieder gebrauchsfähig gemacht werden. Diese Wiederbelebung — Auffrischen, Aufbessern —, die den doppelten Zweck verfolgt: die ursprüngliche Zusammensetzung wieder herzustellen und die bei der Nitrierung auftretenden Säureverluste zu ersetzen, geschieht, indem man der gebrauchten Säure die berechneten Mengen Schwefelsäure und Salpetersäure wieder zuführt. Schon während des Zurückfließens der gebrauchten Säure zu den Lagerkesseln kann

durch gleichzeitigen Zufluß einer aus konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure bestehenden Mischung die Auffrischung vorgenommen werden, wobei nicht nur eine rasche und gleichmäßige Verteilung erfolgt, sondern auch größere Temperatursteigerungen leicht zu vermeiden sind. Die zur Wiederbelebung dienende Säuremischung entspricht natürlicherweise einer ganz bestimmten Zusammensetzung und wird meistens nicht im eigenen Betrieb hergestellt, sondern aus den Säurefabriken als schon fertige Mischung in Kesselwagen bezogen. Sollte die wiederbelebte Säure nicht unbedingt der verlangten Zusammensetzung genau entsprechen, so können die kleineren Korrekturen durch konzentrierte Säuren oder nötigenfalls auch durch Oleum noch ausgeführt werden. Jedenfalls mag betont werden, daß nach jeder in der Zusammensetzung der Nitriersäure vorgenommenen Änderung der Kesselinhalt sehr gründlich durchzumischen ist. Im Großbetriebe geschieht das beinahe ausschließlich mit Hilfe von eingeblassener bzw. durchgeleiteter Druckluft. Die aus dem Kessel tretende, mit Säuredämpfen geschwängerte Luft muß in die Säurekondensationsstürme oder Absorptionseinrichtungen geleitet werden. Das Umrühren mittels Druckluft ist unbedingt jeder mechanischen Rührvorrichtung vorzuziehen, nicht nur wegen der Einfachheit, sondern weil dadurch das so wichtige Durchlüften der Mischsäure gleichzeitig und leicht ermöglicht wird.

Aus der Nitrierung zurückgewonnene Säure enthält außer feinen mitgerissenen Baumwollpartikeln auch wechselnde Mengen bereits schon in Lösung befindlicher Abbauprodukte des Zellstoffes. Diese organischen Stoffe zersetzen sich allmählich mit Salpetersäure und entwickeln auch die kurzweg Nitrosen (N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O_2) genannten Verbindungen, deren Dämpfe, in der Nitriersäure in größeren Mengen absorbiert, die Nitrierung der Baumwolle ungünstig beeinflussen. Durch geeignete Behandlung mit Luft werden die Nitrosen teilweise zu N_2O_5 bzw. zu Salpetersäure oxydiert oder aus der Säuremischung verdrängt.

Wie schon bemerkt, wird die Nitriersäure nur ausnahmsweise aus den einzelnen Komponenten direkt hergestellt. Der geregelte Betrieb muß schon aus ökonomischen Gründen die Wiederbelebung der gebrauchten Säuren als normal annehmen. Gänzlich undenkbar wäre ein Kunstseidebetrieb, wo die täglich verwendeten großen Mengen Nitriersäuren immer frisch hergestellt und aus den gebrauchten Säuren die Salpetersäure und Schwefelsäure durch Destillation und Konzentration zurückgewonnen würden. Die Wiederbelebung erfüllt vollkommen ihren Zweck und ermöglicht auf einfache und billige Weise die Herstellung von tadellosen Nitriersäuren. Die uns zur Verfügung stehenden hochkonzentrierten Säuren erlauben auch einen Betriebsgang, bei welchem das Ansammeln von überflüssig gewordenen gebrauchten Säuremischungen gänzlich zu vermeiden ist.

Die geschilderten Operationen können nur auf Grund ganz genauer chemischer Analysen durchgeführt werden. Die gebräuchlichsten chemischen Arbeitsmethoden hier zu beschreiben, möchte zu weit führen; wir verweisen auf das hervorragende Handbuch von Prof. Lunge und Berl: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. I und IV, wo sowohl mathematische — Band I, Seite 881 — als auch graphische Methoden — Band IV, Seite 642 — für die Berechnung der Säuremischungen und der Wiederbelebung gebrauchter Mischsäuren genau geschildert sind. Immerhin sollen noch folgende Bemerkungen als Ergänzung dienen: Aus technisch reinen Säuren hergestellte frische Nitriersäure enthält kaum nennenswerte Mengen fremder Bestandteile, weshalb die quantitative Bestimmung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser vollkommen hinreicht. Bei den bereits öfter gebrauchten Mischsäuren, wo organische Substanzen und Nitrosen sich ansammeln konnten, müssen auch diese mitbestimmt

und bei der Auffrischung in Betracht gezogen werden. Solange die Nitrosen — als N_2O_3 berechnet — 3% der gesamten Säuremenge nicht überschreiten, kann die Nitriersäure ohne Bedenken zur Verwendung kommen; wird diese Grenze überschritten, so pflegt die Säure durch organische Stoffe schon so weit verunreinigt zu sein, daß ihre weitere Verwendung — wenigstens für unsere Zwecke — ohne vorhergegangene Reinigung nicht mehr ratsam erscheint. Die Reinigung der sonst klaren Säuren erfolgt einfach durch öfter wiederholtes Durchblasen von Druckluft in größeren Intervallen im Lagerkessel selbst. Durch feine Nitrozellulosepartikel trübe Säuren müssen unbedingt vorher filtriert werden, da die Reinigung sonst langwierig und mit zu großem Salpetersäureverlust verbunden ist.

Das unvermeidliche Abwägen der Mischsäuren für die Analyse geschieht in Wagefläschchen oder Pipetten mannigfaltigster Ausführung. Trotzdem darunter manche den weitestgehenden Anforderungen gerecht werden, kann ich nicht umhin, ein Wagefläschchen den Betriebschemikern bekanntzugeben, welches im Jahre 1905 in einer Kunstseidefabrik eingeführt, seitdem in mehreren Kunstseide- und Pulverfabriken verbreitet wurde und noch heute unübertreffliche Dienste leistet in Betrieben, wo viele Analysen möglichst rasch auszuführen sind. Das Fläschchen (Abb. 6), einem kleinen Erlenmeyerkolben ähnelnd, trägt eine eingeschlifene Pipette als Stöpsel. Um dem Zweck zu entsprechen, muß der Stöpsel fein eingeschliffen auf einer möglichst großen Fläche aufliegen. Beide Schenkel der Pipette bestehen aus starkwandigen Glasröhrchen mit einer lichten Weite von höchstens 1,5 mm. Die untere Öffnung der Pipette mündet knapp oberhalb des Kolbenbodens. Alle weiteren Dimensionen sind aus der Abbildung zu ersehen.

Das Füllen des Fläschchens mit der zu untersuchenden Säure darf höchstens bis zu $\frac{1}{3}$ ihrer Höhe erfolgen, ohne jedoch den geschliffenen Teil des Halses dabei zu benetzen. Durch rascheres oder langsameres Einsetzen bzw. Festdrücken der Pipette steigt mehr oder weniger Säure in dem unteren Schenkel auf; nun kann die erste Abwägung, ohne besondere Eile, vorgenommen werden. Wie das durch Versuche leicht festzustellen ist, sind weder nennenswerte Säureverluste, noch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zu befürchten. Nach erfolgter Wägung wird die Pipette mit Daumen und Mittelfinger gefaßt, die obere Öffnung mit dem trockenen Zeigefinger zuerst geschlossen, hierauf wird durch drehende Bewegung gelockert, vorsichtig herausgehoben und die entsprechende Menge Säure durch Ausfließenlassen entnommen, endlich mit der Pipette das Fläschchen wieder geschlossen usw. Wie wir ersehen, ist das lästige Ansaugen der Säure gänzlich vermieden, die Fläschchen sind leicht zu reinigen und sehr billig. Um das eventuelle Festsitzen der eingeschliffenen Pipette zu vermeiden, kann die geschliffene Fläche mit einem Hauch von ganz reinem Vaseline angefettet werden.

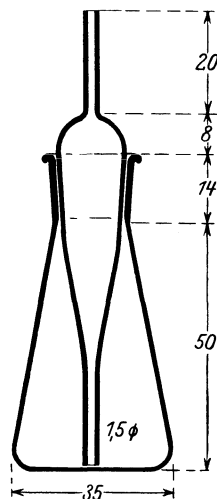


Abb. 6. Wagefläschchen für Mischsäure.

Die Nitrierung der Baumwolle.

Trotz der im Laufe der Jahre aufgetauchten zahllosen Nitrierapparate, die alle eine sparsame gleichmäßige Nitrierung des Zellstoffes in großen Quantitäten ermöglichen sollen, konnte die in der Kunstseideindustrie ursprünglich eingeführte sogenannte Topfnitrierung bis heute noch nicht verdrängt werden. Die einfachste Art der Topfnitrierung bestand darin, daß die Baumwolle in kleine, 12 bis 20 kg Säure fassende, beiderseitig mit Handhaben versehene Steinzeug- oder Porzellantöpfe eingetaucht wurde. Zu 4 bis 6, auf einem Karren oder auf Schienen rollenden Plateauwagen angebrachte Töpfe wurden unter einem Abzug mit Säure gefüllt und mit Baumwolle beschickt, worauf sie mit Glasplatten oder auch mit Steinzeugdeckeln zugedeckt und auf kürzere oder längere Zeit beiseite geschafft wurden, um das Tauchen weiterer Töpfe zu ermöglichen. Nach beendeter Nitrierung konnte der Inhalt von je 4 oder 6 Töpfen in eine ebenfalls unter dem Abzug stehende Zentrifuge entleert und ausgeschleudert werden.

Diese höchst primitive Art der Nitrierung, die mit großem Aufwand an Arbeitskräften nur eine sehr beschränkte Produktion ermöglichte, erlitt die mannigfaltigsten Änderungen, ohne daß dabei das eigentliche Grundprinzip angetastet wurde. Die Töpfe wurden wesentlich vergrößert und entlang eines



Abb. 7. Nitriertopf.

Abzugkanals in einzelnen Brettverschlägen, deren Deckel und Vorderseite zum Aufklappen oder zum Entfernen eingerichtet waren, untergebracht. Der Inhalt der um ihre Querachse mit Hilfe eines Schneckenantriebes umkippbaren Töpfe konnte in einen untergeschobenen Karren entleert, dann zu der Zentrifuge geschafft und die Nitrozellulose von der überschüssigen Säure befreit werden. Die Einführung von mit Abflußhahn versehenen Töpfen ermöglichte nach beendeter Nitrierung die Entfernung des größten Teils der Mischsäure, wodurch beim Umkippen und beim Transport des nitrierten Gutes einerseits weniger Säure verspritzt wurde, andererseits auch beträchtlich kleinere Lasten zu bewegen waren. In den Kunstseidefabriken auch gegenwärtig noch gebrauchte Steinzeugtöpfe veranschaulicht Abb. 7. Der durchbrochene helmartige Ansatz



Abb. 8. Nitrieranlage.

im Innern des Topfes verhütet das Verstopfen des Abflußhahnes. Die seitlichen Backen ermöglichen eine gute Befestigung in der Umkippvorrichtung. In den einzelnen Kunstseidefabriken variiert die Größe der Steinzeugtöpfe je nach der vorhandenen oder bevorzugten Betriebseinrichtung, doch scheint der 250 kg Tauchsäure fassende Typ bevorzugt zu sein.

Die Bedienung und auch teilweise die Aufstellungsart der Steinzeugnitriertöpfe ist aus der einen Teil einer Kunstseide-Nitrieranlage zeigenden Abbil-

dung 8 zu ersehen. Vor den einzelnen, die Töpfe bergenden Verschlügen, deren vordere Seite entfernt ist, stehende Arbeiter sind mit dem Eintauchen der Baumwolle beschäftigt. Um die an und für sich schwierige Aufnahme nicht noch mehr zu stören, wurden die abgewogene Baumwolle enthaltenden Weidenkörbe ebenfalls entfernt. Das Eintauchen geschieht auf die primitivste Weise, indem der Arbeiter kleinere Mengen Baumwolle auf die Säure wirft und sie mit Hilfe von Holzstangen unter die Oberfläche drückt.

Eine andere Ausführungsart der Topfnitrierung ist durch eine die Töpfe tragende, um ihre senkrechte Achse drehbare Scheibe charakterisiert. Um die Umgebung vor den lästigen Säuredämpfen zu schützen, befindet sich die Scheibe in einem Abzugsschrank, der entsprechend der Zahl der Töpfe aus 6 bis 8 Seitenwänden und einem pyramidenförmig zulaufenden Dache gebildet wird. Seitenwände und Dach bestehen aus in Eisenrahmen gefaßten Glasscheiben. Zwei Seiten

des Schrankes sind zum Öffnen eingerichtet und ermöglichen das Füllen und Tauchen der leeren bzw. das Herausnehmen der bereits beschickten Töpfe. Durch das Drehen der Scheibe sind die einzelnen Töpfe vor die betreffenden Öffnungen zu bringen, also auch vor die Öffnung, der gegenüber sich die Säure abschleudernde Zentrifuge befindet. Sowohl der Abzugsschrank, als auch der äußere Mantel der Zentrifuge stehen mit dem Abzugskanal einer Säuredämpfe-Absorptionsanlage in Verbindung. Natürlich sind die Töpfe so dimensioniert, daß sie in beschicktem Zustande das bequeme Herausheben durch menschliche Kraft ermöglichen, mithin auch nur die Nitrierung von verhältnismäßig kleinen Mengen Baumwolle in einer Charge zulassen. Als das Aluminium auch für den chemischen Apparatebau verwendbar wurde, ersetzte man die bei der Drehscheibe benutzten leicht zerbrechlichen Steinguttöpfe durch Aluminiumtöpfe, die auch entsprechend größer gewählt werden konnten.

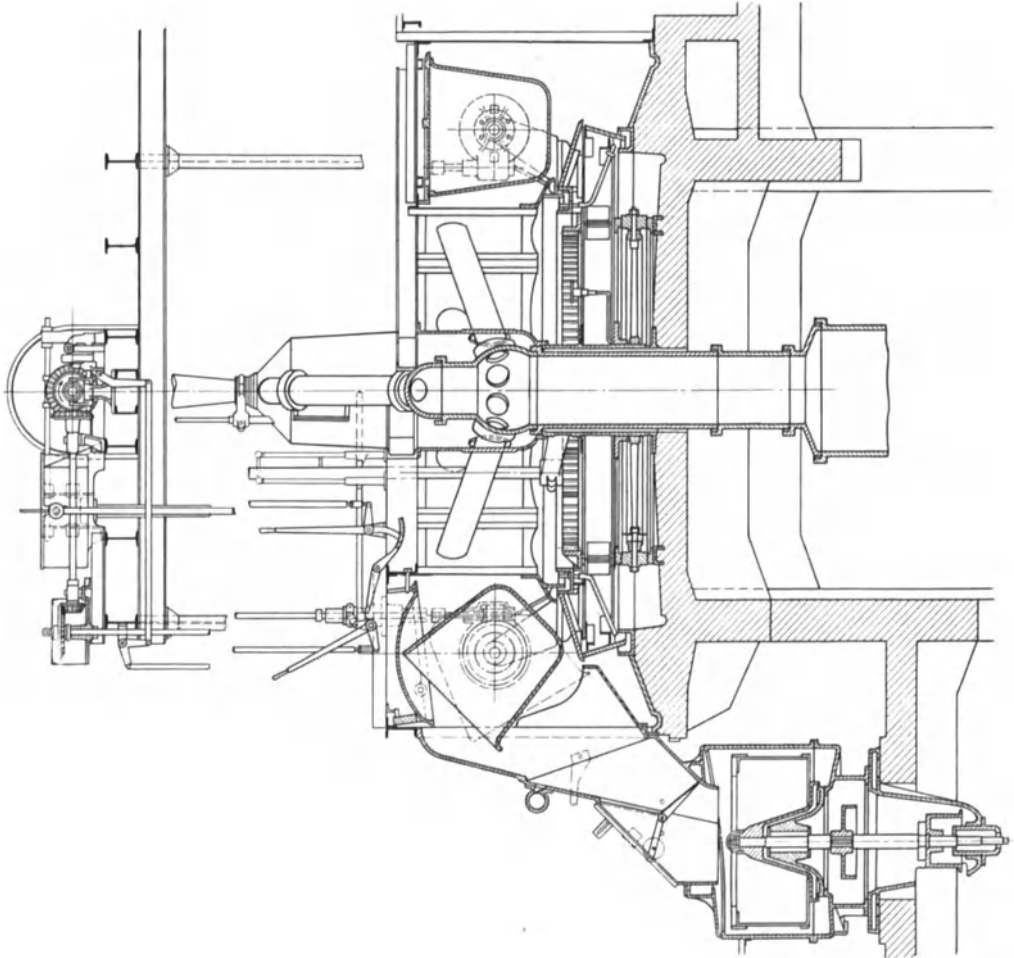


Abb. 9. Nitriertöpfe auf Drehscheibe.

Die beschriebene Anordnung einer Drehscheibe ist aus der Abb. 9 zu ersehen. Die seitlichen und teilweise auch die Bedachung bildenden Glasscheiben ebenso die in der Höhe des gemauerten Sockels herumlaufende Bedienungstribüne wurden vor der Aufnahme entfernt. Die Nitriertöpfe bestehen aus mit Eisenbändern armiertem Aluminium.

Auf einen interessanten Versuch, auch die Aluminiumtöpfe zu ersetzen, möge die Aufmerksamkeit hier gelenkt werden. Der vierte Topf von links ist aus Holz hergestellt, welches vor dem endgültigen Bearbeiten längere Zeit in Paraffinbad bei ca. 95—100° C. präpariert wurde. Diese Holzbottiche haben eine den Aluminiumtöpfen gleichwertige Lebensdauer und sind natürlicherweise wesentlich billiger.

Die dritte Ausführungsweise der Topfnitrierung entstand durch die Kombination der beiden beschriebenen Betriebsverfahren, indem auf die Drehscheibe nunmehr kippbare Töpfe angeordnet wurden. Solche Apparate sind bis zu ganz mächtigen Dimensionen mit gußeisernen Töpfen von einem Fassungsraum für Mischsäure bis 1300 kg gebaut worden. Das Eintauchen besorgt eine wagrecht gestellte, durchgelochte Aluminiumscheibe, die mit drehbaren Rührflügeln und Abstreifvorrichtung versehen, zum Senken und Heben eingerichtet ist. Die



acht große Töpfe tragende Drehscheibe ist mit zwei einander gegenüberliegenden Tauchvorrichtungen ausgerüstet, von welchen eine das Tauchen, die andere das sogenannte Nachtauchen besorgen soll, das heißt, im Falle schlechten Tauchens, das durch Auftreten von roten Dämpfen angezeigt wird, soll diese zweite Einrichtung des nochmalige rasche Durcharbeiten des Säure-Baumwollgemisches ermöglichen. Vor den beiden letzten Töpfen — gerechnet von der eigentlichen Tauchvorrichtung in der Drehrichtung der Scheibe — sind zwei Zentrifugen so angeordnet, daß der Inhalt der umgekippten Töpfe durch den Verbindungstrichter in den Zentrifugenkorb gleiten kann. Die Nitriertöpfe sind in einem verschlossenen Glasschrank — richtiger in einem Ringtunnel aus Glas-

scheiben — untergebracht und durch Vermittlung von Steinzeugröhren, die sich gegen die Mitte zu in einer Sammelleitung vereinigen, mit dem Säuredämpfen-Abzugskanal verbunden. Das Bewegen der Drehscheibe, das Senken und Heben der Tauchvorrichtungen und das Umkippen der Töpfe wird durch entsprechende Mechanismen besorgt. Der in Abb. 10 abgebildete Apparat — von der Maschinenfabrik J. M. Voith in Heidenheim bzw. in St. Pölten erbaut —, mit Töpfen von den früher angegebenen Dimensionen, erlaubt die durchschnitt-

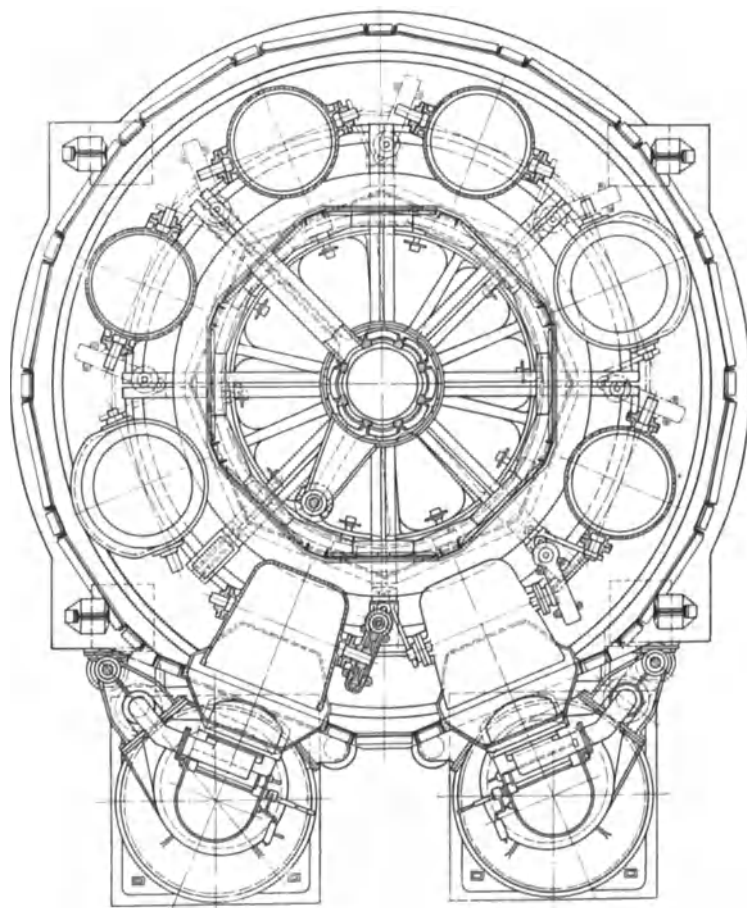


Abb. 10. Nitrierapparat von J. M. Voith, Heidenheim
(oben Querschnitt, unten Grundriß).

liche Produktion von 250 bis 300 kg Nitrozellulose pro Stunde, zweistündige Nitrierungsdauer und 50fache Säuremenge vorausgesetzt.

Daß die bereits beschriebenen Arten der Topfnitrierung noch die verschiedensten Variationen in Größe und Zahl der Töpfe oder der sonstigen Anordnungen zulassen, braucht kaum besonders betont zu werden. So ist z. B. eine naheliegende und auch öfters praktisch ausgeführte Anordnung die, daß Töpfe in Gruppen rund um je eine um Manneshöhe tiefer gelegene Zentrifuge als Mittelpunkt so angeordnet sind, daß das Säure-Baumwollgemisch nach beendeter Nitrierung aus den einzelnen umgekippten Töpfen in den Korb der Zentrifuge gleiten kann. Stellt man die Nitriertöpfe auf eine Drehscheibe, so

ist nur ein Gleittrichter oder eine Gleitmulde nötig, und es kann allenfalls auch noch eine mechanische Tauchvorrichtung angebracht werden.

Das Eintragen des säurehaltigen nitrierten Gutes in die Zentrifuge zwecks möglichst weitgehender Zurückgewinnung der Säure bedeutet nicht nur einen verlorenen Kraftaufwand, sondern ist auch mit verschiedenen Gefahren und Verlusten — wie wir später sehen werden — verbunden. Das Bestreben, die Zentrifugen gleichzeitig als Nitriergefäße zu verwenden, beschäftigte die Fabrikanten demnach am lebhaftesten. Viele Versuche mißlingen, bis der Fa. Selwig & Lange, Braunschweig, die Konstruierung einer brauchbaren Nitrierzentrifuge gelang, welche sich hauptsächlich in den Schießwolle und Zelluloid herstellenden Betrieben sehr gut bewährt hatte. In Kunstseidefabriken konnte sich

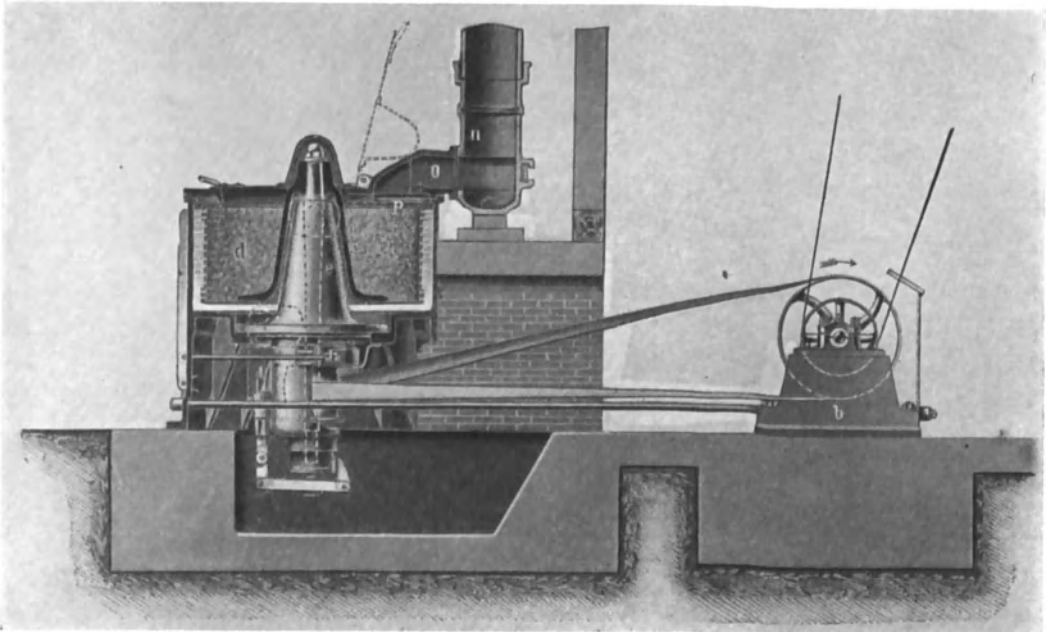


Abb. 11. Nitrierzentrifuge mit Säurezirkulation (Schnitt) von Selwig & Lange.

die Nitrierzentrifuge nicht recht einbürgern und findet wohl wegen ihrer hohen Anschaffungskosten nur ausnahmsweise Verwendung.

Die Nitrierzentrifuge von Selwig & Lange (Abb. 11) besitzt eine Vorrichtung, welche das Zirkulieren der Mischsäure während der Nitrierung erlaubt, somit die Herstellung von gleichmäßigeren Nitrierungsprodukten ermöglicht.

Die Beschreibung des Apparates wird von der Firma ungefähr wie folgt gegeben: Selwig & Langes Nitrier-Zentrifuge mit Säurezirkulation (D.R.P. Nr. 168852) ist eine Zentrifuge mit unterem Antriebe und festgelagerter Spindel, deren Trommel *d* sowie gleichzeitig das sie umgebende eiserne Gehäuse mit Säure angefüllt werden kann, ohne daß das Halslager der Spindel mit derselben in Berührung kommt. Zum Ablassen der Säure nach dem Nitrieren dient ein weiter Ablaßhahn aus Steinzeug oder ein Ventil aus Stahlguß. Ein zweiter, kleinerer Ablaßhahn gestattet, den Säureinhalt der Zentrifuge für sich aufzufangen. Zum Zwecke der Säurezirkulation ist der mittlere hohle Teil der Trommel, der sog. Trommelkonus, mit einer größern Anzahl von Löchern versehen und nach unten zu ringförmig verlängert. Über dem Gehäuseboden liegt in geringem Abstand ein zweiter

Boden, der außen bis fast an die Gehäusewandung heranreicht, während sein Innenrand die Verlängerung des Trommelkonus nahezu berührt. Es steht demnach das Innere des Trommelkonus durch den Hohlraum unter diesem Boden in direkter Verbindung mit dem äußeren Teile des Innenraumes des Gehäuses. Ist nun die Zentrifuge bis zu einer beliebigen Höhe mit Säure gefüllt, und versetzt man die Trommel in langsame Umdrehung (24—30 pro Minute), so nimmt auch die Säure mit an derselben teil und während sich ihr Spiegel in der Mitte der Trommel senkt, steigt derselbe am Rande des Gehäuses. Demgemäß herrscht hier ein entsprechend höherer Säuredruck als in der Mitte der Zentrifuge. Dieser höhere Druck wird nun in den Hohlraum des Trommelkonus übertragen und veranlaßt ein Ausfließen der Säure durch die Löcher des Konus in die Trommel, da in letzterer ein geringerer Druck herrscht. Die Säure durchströmt nun in radialer Richtung das in derselben befindliche Nitriergut und tritt sodann durch die gelochte Trommelwandung in den Außenraum des Gehäuses aus, um darauf unter dem Boden hinweg wieder ins Innere des Trommelkonus zurückzufließen. Es zirkuliert demgemäß die Säure, und zwar so lange durch das Nitriergut hindurch, solange sich die Trommel umdreht.

Zum Zwecke des Absaugens der Salpetersäuredämpfe während des Nitrierens und Abschleuderns des Nitrierproduktes ist die Nitrierzentrifuge durch den auf dem Aluminiumdeckel *a* derselben angebrachten Stützen *o* und einen sich an diesen anschließenden Auffangtopf *n* für kondensierte Säure mit einem Steinzeugexhaustor verbunden, der die Dämpfe einem Schornstein oder einer Kondensationsvorrichtung zuführt.

Die Arbeit mit dieser Nitrierzentrifuge geht so vonstatten, daß man die zuerst in langsamen Gang

gesetzte Zentrifuge (Abb. 12) mit Säure füllt und die Baumwolle teilweise mit Hilfe von Aluminiumgabeln eintaucht. Während des Nitrierprozesses, der gewöhnlich eine halbe Stunde dauert, verbleibt die Zentrifuge in langsam rotierender Bewegung; nach Ablauf dieser Zeit wird die Säure abgelassen und die Zentrifuge auf raschen Gang umgeschaltet, was das Abschleudern von weiteren Säuremengen zur Folge hat. Die aus der nach beendigem Abschleudern wieder stillstehenden Zentrifuge mit Aluminiumgabeln herausgeholt nitrierte Baumwolle kann durch einen, ebenfalls von Selwig & Lange konstruierten Schwemmapparat (D.R.P. Nr. 107923) der Wascheinrichtung zugeführt werden. Es zeigte sich, daß das Tauchen der Baumwolle mit Aluminiumgabeln sehr vereinfacht wird durch die von Wolffshohl erfundene Tauchvor-

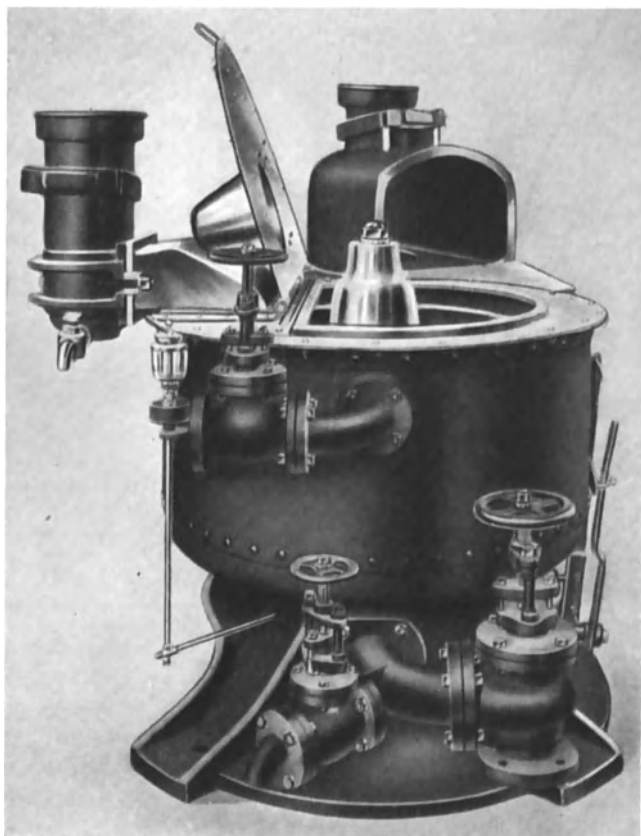


Abb. 12. Nitrierzentrifuge (Ansicht).

richtung (D.R.P. Nr. 172371) (Abb. 13), die im wesentlichen aus einer schiefgestellten Aluminiumklappe besteht, die zwischen dem Trommelkonus und Trommelmantel pendelnd und elastisch so angebracht wird, daß sie teilweise unter die Säurefläche taucht.

Bei der langsamen Umdrehung der gefüllten Trommel bewegt sich der Inhalt in der Richtung gegen die scharf geneigte Klappe und auch die auf die Oberfläche der Säure geworfene Baumwolle wird durch dieselbe wieder unter die Säureoberfläche gedrückt.

Die Nitrierzentrifugen mit oder ohne Tauchvorrichtung werden durch die Firma in zwei Größen ausgeführt und erlauben die Nitrierung von 6,5 bis 12 kg Baumwolle in einer Operation.

Wie man einerseits die ursprüngliche Topfnitrierung zu vervollkommen bestrebt war, versuchte man andererseits sie durch geeignetere Vorrichtungen gänzlich zu ersetzen. Das Bestreben richtet sich vorwiegend auf die Konstruktion kontinuierlich arbeitender Apparate, wodurch man wenigstens die teilweise Eliminierung der immerhin beträchtlichen Nachteile der Topfnitrierung erhoffte.

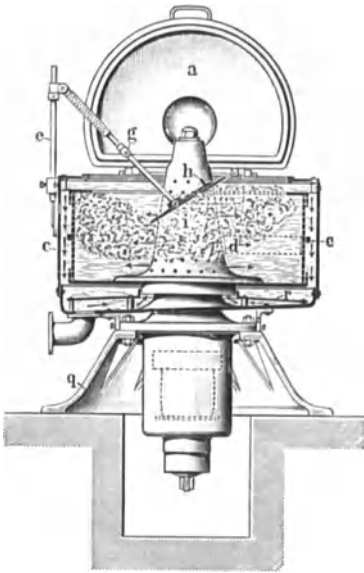


Abb. 13. Zentrifuge mit Tauchvorrichtung.

Die Nachteile der Topfnitrierung im Großbetrieb, die zum größten Teil auch der automatischen Tauchvorrichtung und der Nitrierzentrifuge anhaften, lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen: trotz ansehnlicher Arbeitskräfte verhältnismäßig kleine, also teure Produktion; die schwer regulierbare Temperatur der Nitrierbäder und der nicht genügend große Überschuß der Nitriersäure im Verhältnis zur Baumwolle bewirken das Entstehen ungleich nitrierter Produkte; die starke Belästigung der Umgebung und der Arbeiter durch die Säuredämpfe trotz bester Ventilation und Absaugvorrichtungen; das gefährliche Herausspritzen der starken Säuren und das noch gefährlichere Brennen oder Ausbrennen der Töpfe und Zentrifugen; alles Gründe, die das Topfnitrierverfahren nicht empfehlenswert gestalten.

Soweit es sich um die Nitrierung von endlosen Papierstreifen handelte, wie das für die Zelluloidindustrie in Frage kommt, sind mit automatischen Apparaten gewisse Erfolge erzielt worden, doch gelang die Nitrierung von loser Baumwolle für die Schießwolle- und Kunstseideindustrie noch lange Zeit nicht einwandfrei. Der Hauptgrund der Mißerfolge dürfte wohl auf zwei irrtümliche Ansichten zurückgeführt werden, von denen sich die Erfinder nicht befreien konnten. Die erste besteht in der Unterschätzung der zerstörenden Eigenschaften der Nitriersäure, wodurch zu kompliziert gebaute Apparate entstanden, die dann für den Großbetrieb unbrauchbar waren; die zweite ist, daß die Automaten auf das sonst so gut bewährte, jedoch in diesem Falle nicht ohne weiteres anwendbare Gegenstromprinzip gegründet waren.

Während des Krieges, im Jahre 1918, wurde ein Verfahren des Verfassers geschützt (D.R.P. Nr. 350480, erst im März 1922 veröffentlicht), das nach den bisher gesammelten Erfahrungen eine einwandfreie und sehr billige Nitrierung auch der Baumwolle in selbsttätigem und ununterbrochenem Betrieb sowohl für Zwecke der Schießpulver- als auch der Kunstseideindustrie ermöglicht.

Der Apparat, der im wesentlichen aus einem eiförmigen Gefäß besteht, ist mit zwei, evtl. drei schraubenförmig angeordneten, Speichen tragenden, drehbaren Querwellen und

einer Transportschnecke ausgerüstet (Abb. 14). Der Behälter *A*, aus mehreren, aus Gußeisen, Aluminium oder säurefestem Steinzeug zusammengefügteten Teilen bestehend, kann zwecks bequemer Kühlung oder Anwärmung entweder im Wasser stehen, oder, in seinem unteren Teile doppelwändig ausgeführt, für Wasserumlauf eingerichtet sein. Zum Eintragen der Baumwolle dient der Trichter *a*, zum Abführen der Gase und Dämpfe das Rohr *i*, zum Ablassen der Säure — bei einer eventuellen Entleerung — die mit einem Hahn versehene Bodenöffnung *j* und zum Herausbefördern der Nitrozellulose die Schnecke *d*. In der Nähe des Einfülltrichters *a* ist die Gefäßwandung bei *b* wulstartig verstärkt und mit einer Rinne *c* versehen, in welche das Säureleitungsrohr *f* mündet, das durch das Rohr *e* frische Säure erhält. An dem gegenüberliegenden Behälterende befindet sich an einer etwas höheren Stelle ebenfalls eine Rinne *c*₁ mit angeschlossenem Rohr *f*₁, welches mit dem Rohre *f* in Verbindung steht, so daß Säure von der linken zu der rechten Seite des Gefäßes fließen kann und durch die Öffnung *m* in letzteres eintritt. Das Verbindungsrohr kann gekühlt sein. Die Förderschnecke *d* dreht sich in dem Aluminiummantel *g*, der bei *g*₁ gelocht ist, sie geht in einen Fortsatz *h* über. Das Gefäß *A* wird von zwei Wellen *n* und *o* durchsetzt, die von außen mit verschiedener Geschwindigkeit und nötigenfalls auch in verschiedene Richtung gedreht werden können. Auf jeder Welle sind mittels kräftiger Klemmbügel *p* Arme oder Speichen *q* aus Eisen oder Aluminium aufgesteckt, und zwar in schraubenlinienförmiger Anordnung und derart, daß ihre Längsachsen die Wellenachse nicht treffen, sondern ihr

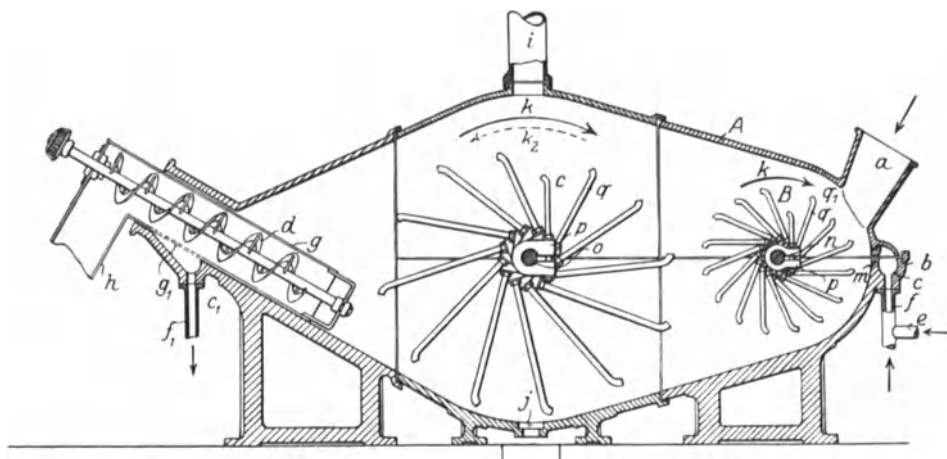


Abb. 14. Kontinuierlicher Nitrierapparat von Vajdaffy.

gegenüber in der Drehrichtung verschoben sind (exzentrische Anordnung). Die Nitrierung der Baumwolle in der beschriebenen Vorrichtung wird folgenderweise durchgeführt:

Man beschickt das Gefäß *A* durch das Zweigrohr *e* von einem Hochbehälter aus mit Nitriersäure, bis deren Spiegel die Klemmbügel *p* fast berührt, also einige Zentimeter unterhalb der Wellenachse steht. Die Wellen *n* und *o* werden nun angetrieben, und so die beiden Räder, von welchen *B* als Tauchrad, *C* als Mischrad bezeichnet werden möge, im Sinne der Pfeile *k* in Umdrehung versetzt. Durch den Trichter *a* fällt ununterbrochen, und zwar in der Zeiteinheit stets die gleiche Menge lose Baumwolle in die Säure, richtiger auf die Säurefläche. Die Speichen *q* des Tauchrades *B* erfassen die Baumwolle und drücken sie in die Säure, in der sie sich langsam fortbewegt, um in den Bereich des noch langsamer als *B* umlaufenden Mischrades *C* zu gelangen, welches das nitrierte Gut zur Förderschnecke *d* schiebt. Die zurückgebogenen Enden der Speichen sollen das Heraussteigen der Baumwolle aus der Säure möglichst verhindern. Während die Schnecke die Nitrozellulose hebt, fließt die mitgeschleppte Säure teilweise in das Gefäß *A* zurück; gelangt die Nitrozellulose aber auf den gelochten Mantelteil *g*₁, so fließt die Säure in die Rinne *c*₁, dann durch das Verbindungsrohr *f*₁ in das Rohr *f*, welches sie der Rinne *c* bzw. durch die Öffnung *m* wieder dem Behälter *A* zuführt.

Durch entsprechende Einstellung der Umdrehungsgeschwindigkeit und durch die Arbeit der Förderschnecke hat man es vollständig in der Hand, die Nitrierdauer zu regeln; werden beispielsweise stündlich 200 kg Baumwolle eingetragen und wird die Schnecke derart gedreht, daß sie stündlich ein dieser Menge entsprechendes Gewicht nitrierter Wolle herausbefördert, so beträgt die Nitrierdauer, sobald die Schnecke eine Stunde nach dem ersten Eintrag in

Tätigkeit gesetzt wurde, stets eine Stunde. Sobald die Schnecke zu arbeiten beginnt, läßt man durch das Zweigrohr *e*, je nach dem Verbrauch an Nitriersäure, frische Säure zulaufen. Nun ist die selbsttätige Nitrierung im Gange und geht ununterbrochen fort, nur die Überwachung der Vorrichtung und die Zuführung von Baumwolle erfordert eine Bedienung.

Durch Verunreinigungen des Zellstoffes oder durch einen Gehalt der Baumwolle an Fremdstoffen kann es vorkommen, daß der Inhalt des Behälters zu „brennen“ anfängt, was der Aufseher durch die — nicht gezeichneten — Kontrollfenster am Rotwerden der Dämpfe wahrnimmt. Der beginnenden Zersetzung wird sofort Einhalt geboten, wenn der Aufseher das Mischrad *C* durch Umschalten seines Antriebes kurze Zeit in entgegengesetzter Richtung, also in der Richtung des Pfeiles *k*₂ laufen läßt.

Die großen Vorteile des geschilderten Apparates bestehen zunächst in der Erreichung einer gleichmäßigen Nitrierung, da mit einem sehr großen — bis 600fachen — Säureüberschuß gearbeitet werden kann, ohne daß darum ein größerer Säureverbrauch oder eine Verminderung der Ausbeute stattfinden würde oder eine Verkürzung der Nitrierdauer zu befürchten wäre. Die Leistungsfähigkeit ist, im Verhältnis zu der Größe des Apparates, eine sehr beträchtliche, was sich schon daraus ergibt, daß mit einem Behälter von 4 m Länge und 2 m mittlerer Breite bei stündlicher Eintragung von 200 kg Baumwolle oder Zellstoff etwa 320 bis 350 kg nitrierte Zellulose einer der gewöhnlichen mittleren Nitrierungsstufen stündlich gewonnen wird. Zwei Personen genügen vollkommen, die Vorrichtung in Betrieb zu halten, indem die eine die gleichmäßige Zuführung der Baumwolle und die Regulierung der zufließenden frischen Säure besorgt, die zweite den Gang der Tauchräder und die Förderarbeit der Schnecke beaufsichtigt. Von den lästigen Säuredämpfen bleiben Umgebung und Arbeiter gänzlich verschont, aus dem sozusagen vollkommen geschlossenen Behälter können nicht einmal bei der Einfüllöffnung *a* Dämpfe entweichen, da die Absaugung durch das, mit dem Abzugsventilator verbundene Steinzeugrohr *i* dies unmöglich macht.

Die angeführten Apparate erschöpfen keinesfalls alle praktisch möglichen Variationen der Nitrierung, doch genügen sie zur allgemeinen Orientierung.

Der Säureverbrauch, richtiger der Säureverlust bei der Nitrierung wird nicht durch den eigentlichen Nitrierprozeß verursacht, sondern hängt hauptsächlich von der mehr oder minder vollkommenen Entsäuerung des nitrierten Gutes ab. Bevor wir uns mit dieser Frage befassen, soll noch ein Verfahren besprochen werden, welches das Nitrieren und Entsäuern der Baumwolle, so wie wir das bei der Selwig & Langeschen Nitrierzentrifuge gesehen haben, in einer Operation ermöglicht. Das Verfahren, von den Brüdern Thomson im Jahre 1905 eingeführt, besitzt den unschätzbaren Vorteil, die Benützung von beweglichen Maschinenteilen und — soweit der Apparat aus Steinzeug hergestellt wird — auch die von Säure angreifbaren Materialien vollkommen auszuschließen. Da der Apparat auch eine weitgehende Zurückgewinnung der Säuren ermöglicht, wäre dieses Verfahren eines der idealsten, würden ihm nicht Nachteile anhaften, die ihre Verwendung, wenigstens in der Kunstseideindustrie, gänzlich ausschließen.

Der Apparat (Abb. 15) besteht aus einem flachen Steinzeugtopf mit schwach konisch zulaufendem Boden und Auslaufstutzen. An dem letzteren ist eine mit Hähnen versehene vierfache Verzweigung angebracht, um durch Vermittelung von angeschlossenen Bleileitungen das Zu- und Abführen von Flüssigkeit zu ermöglichen. Der Topf ruht auf gemauerten Pfeilern, in einer Höhe, die das bequeme Handhaben der Hähne und das Tauchen der Baumwolle erlaubt. Auf dem konischen Boden liegt eine dichtgelochte Steinzeugplatte auf, die bei größeren Töpfen aus mehreren Segmenten besteht. Durch eine der Leitungen, die mit dem Tauchsäurereservoir verbunden ist, wird der Topf mit Säure gefüllt und

nun die abgewogene Menge Baumwolle ähnlich, wie das bei der gewöhnlichen Topfnitrierung oder bei der Nitrierzentrifuge geschieht, mit Hilfe von Aluminiumgabeln eingetaucht. Nun wird eine ebenfalls aus Segmenten bestehende gelochte Steinzeugplatte aufgelegt, um die Baumwolle unter dem Säurespiegel möglichst festzuhalten, und durch eine Brause vorsichtig kaltes Wasser auf die Säure geschichtet. Das Wasser vermischt sich nicht mit der Säure und bildet eine das Entweichen der Säuredämpfe vollkommen verhindernde scharf abgegrenzte Schichte. Um die Luft des Nitrierraumes während des Eintauchens von Säuredämpfen möglichst freizuhalten, wird oberhalb des Topfes eine aus Steinzeug, meistens jedoch aus Aluminium angefertigte Haube angebracht, die mit der Abzugsvorrichtung in Verbindung steht. Nach beendeter Nitrierung öffnet man den Hahn der zu dem gebrauchten Säurekessel führenden Leitung, doch nur so weit, daß die Säure nur langsam abfließen kann; gleichzeitig wird durch die Brause wieder Wasser zugeführt, um das Flüssigkeitsniveau in ihrer ursprünglichen Höhe zu erhalten.

Nachdem die konzentrierte Säure zum größten Teile abgeflossen ist, wird der Ablaufhahn geschlossen und die verdünntere Säure durch den dritten Hahn ebenfalls abgesondert aufgefangen. Das nur noch schwachsäuernde Waschwasser gelangt durch den vierten Hahn in die Wasserableitung.

Wie schon angedeutet, hat das Verfahren trotz seiner bestrickenden Einfachheit Nachteile, die es für den Großbetrieb ungeeignet machen. Wenn auch die verwendeten Säuren bis auf einen kleinen Rest zurückzugewinnen sind, kann nur etwa 70% der Gesamtmenge der Wiederbelebung zugeführt werden. Das weitere ungefähr 30% betragende Quantum ist bereits so weit verdünnt, daß es ohne denitriert und konzentriert zu werden, für unsere Zwecke unbrauchbar ist. Die wenigsten Nitrozellulosefabriken, soweit sie nicht auch Säurefabriken sind und keine Kunstseidefabrik, besitzen jedoch Denitrier- und Konzentriereinrichtungen, und somit müßte ein Säureverlust von ca. 30% im Vergleich mit den bei der Topf- oder Zentrifugennitrierung höchstens auftretendem 8% mit in Kauf genommen werden. Bedenken wir noch, daß das Produkt zwar gleichwertig mit dem nach anderen Verfahren gewonnenen, die Arbeitslöhne jedoch noch beträchtlich höher sind, so liegt für die Kunstseidefabrikanten kein vernünftiger Grund vor, dieses Verfahren anzuwenden.

Eines der größten Übel der Topf- oder Zentrifugennitrierung ist die während des Prozesses oft auftauchende rasche Zersetzung des Nitriergutes, die durch die aus irgendeinem Grunde — schlechtes Tauchen, Unreinlichkeiten usw. — auftretende partielle Erwärmung eingeleitet, rasch überhandnehmen kann und die Zersetzung des organischen Stoffes mit der Salpetersäure, also den

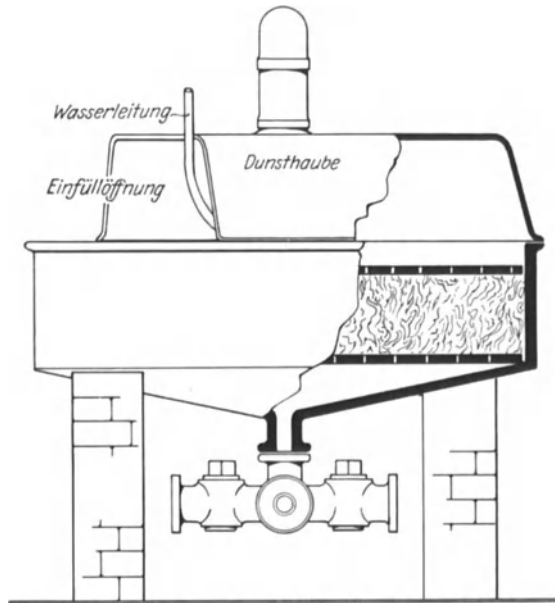


Abb. 15. Nitrier- und Entsäuerungsapparat von Gebr. Thomson.

Verlust des ganzen Topfinhaltes veruracht (Ausbrennen). Den Beginn der Zersetzung verrät das Auftreten von roten Dämpfen, und meistens ist durch rasche Hilfe ein größerer Schaden noch zu vermeiden. Das sofortige kräftige Durcharbeiten der Baumwolle mit der Flüssigkeit, unterstützt durch Zuleiten von kalter Säuremischung, unterdrückt die weitere Zersetzung.

Nicht so beim Thomsonschen Verfahren, wo die angehende Zersetzung nicht verraten wird, da doch die deckende Wasserschicht das Auftreten der roten Dämpfe ausschließt oder höchstens erst zuläßt, wenn jede Hilfe schon zu spät ist. Doch gesetzt auch den Fall, daß die beginnende Zersetzung noch beizeiten wahrgenommen wird, ist keine Möglichkeit der Rettung mehr geboten, denn ein Umrühren, das nur die Wasserschicht mit der Säure vermischen würde, verschlechtert noch die Lage. Aus dem geschilderten Grunde ist das Ausbrennen der Töpfe bei dem Thomsonschen Apparat eine weit häufigere Erscheinung als bei der Topfnitrierung oder bei den Nitrierzentrifugen. Ein Ausbrennen beim Thomsonverfahren bedeutet meistens auch den Bruch des betreffenden Topfes; der bei der Zersetzung auftretenden Wärme ist kein Steinzeugtopf gewachsen.

Die Zurückgewinnung der gebrauchten Mischsäure.

Mit den Nitriereinrichtungen, die bis jetzt für Kunstseidefabriken überhaupt in Betracht kommen können, muß auch die Einrichtung für die Zurückgewinnung der gebrauchten Säuren direkt verbunden sein. Mit Ausnahme der Nitrierzentrifuge von Selwig & Lange und des Verdrängungsverfahrens von Thomson, welche beide die Zurückgewinnung mit derselben Einrichtung ermöglichen, mit welcher die Nitrierung stattfindet, muß für das Trennen der bereits ausgenützten Säuremischung von der nitrierten Baumwolle gesorgt werden. Diese Trennung ist praktisch auf drei Arten zu bewerkstelligen: durch Abpressen, durch Abschleudern, endlich durch Verdrängen der Säure durch Wasser. Es braucht kaum betont zu werden, daß diese Prozesse nur von Wert sein können, wenn ihre apparative Anwendung die Zurückgewinnung der durch die nitrierte Wolle zurückgehaltenen Säure nicht nur möglichst weitgehend, sondern auch in ihrer unveränderten Zusammensetzung gestattet.

Das schwache Abpressen, wie es ursprünglich in den Kinderjahren der Schießwolleindustrie — durch Tauchgabeln am Rande des Nitriertroges oder mit primitiven Handpressen, auch Walzenpaaren — vorgenommen wurde, kam für den Großbetrieb der Kunstseidefabriken kaum je in Betracht. Von größerer Bedeutung sind schon die modernen Konstruktionen, die mit hydraulischen Pressen oder mechanisch angetriebenen Spindelpressen sehr großen Druck ausüben und so das Abpressen von größeren Materialmengen mit hervorragendem Erfolg gestatten. In den letzten 10 Jahren sind mehrere Abpreßverfahren geschützt und auch im Betrieb versucht worden, die das Zurückgewinnen der Mischsäure oder — wie das in der Schießwolle und Kunstseideindustrie nicht ganz zutreffend bezeichnet wird — das Entsäuern des nitrierten Gutes zu einem weit höheren Grade treiben ließen, als das mit den bisher bekannten mechanischen Methoden möglich war. Trotzdem fand das Abpressen weder in der Kunstseide noch in der Schießwolleindustrie Eingang. Die hohen Anschaffungskosten der Apparatur und die unüberwindliche Scheu, größere Mengen der mit Säure getränkten Nitrowolle einem sehr hohen Druck auszusetzen, da man doch die sich fortwährend wiederholenden Zersetzungen (Brände) des zu behandelnden Materials vor Augen hat, begünstigen die Einführung nicht.

Die zweite Möglichkeit der Zurückgewinnung, mit Hilfe von Abschleudertrommeln, also Zentrifugen, beherrscht sozusagen ausschließlich die Schießbaumwolle produzierende Industrie, wohlbemerkt, soweit keine Nitrierung von Papierblättern oder Papierrollen in Betracht kommt, wo das einfache Abpressen durch Walzenpaare vollkommen zweckentsprechend ist.

Die Konstruktion der allgemein üblichen Zentrifugen kann wohl als bekannt vorausgesetzt werden, und es soll nur auf gewisse dem speziellen Zweck dienende Abweichungen eingegangen werden. Als Zentrifugenmaterial findet ohne Ausnahme Eisen bzw. Gußstahl Anwendung, ausgenommen für die Körbe, die auch aus Steinzeug, Aluminium, bei älteren Systemen auch aus Blei angefertigt werden. Besonders große Hoffnungen setzte man auf die auswechselbaren Steinzeugkörbe, die jedoch im Betrieb gegenüber den als Stahlblech oder aus Aluminium hergestellten keine nennenswerten Vorteile aufweisen. Aus den Kunstseidebetrieben sind sie auch gänzlich verschwunden. Seit einiger Zeit sind Zentrifugen mit auswechselbaren Einsatzkörben beliebt geworden, da sie das schwere und zeitraubende Ausräumen der ausgeschleuderten Nitrozellulose ungemein erleichtern. Fast ohne Ausnahme wird der Antrieb von unten durch Riemenscheiben bevorzugt. Der versuchsweise vorübergehend benützte Oberantrieb ist bei den hängenden oder pendelnden Zentrifugen mit der bei dieser Anordnung besonders leicht anzubringender Untenentleerung des Korbes wieder verschwunden. Auch der Turbinenantrieb dürfte kaum noch Verwendung finden, bei welchem das an der Zentrifugenachse angeordnete Schaufelrad (Turbinenrad) durch Hochdruck-Wasserstrahl in Bewegung gesetzt wird.

Um während des Ausschleuderns das Entweichen der Säuredämpfe möglichst zu verhindern, ist der Mantel der Zentrifuge mit aufklappbarem Deckel versehen, außerdem erlaubt ein seitlich angebrachter Stutzen auch das Anschließen an die Abzugsvorrichtung. Der untere Teil des Mantels ist muldenförmig und zwar so ausgebildet, daß die ausgeschleuderte Säure weder zu der Zentrifugenachse noch zu der Riemenscheibe gelangen kann. An der tiefsten Stelle der in einer Richtung etwas geneigten Mulde ist die Abflußöffnung für die Säure angebracht, die durch einen Zweiweghahn mit der Säureleitung bzw. mit einer Wasserableitung verbunden wird. Die Arbeitsweise einer nicht mit Einsatzkorb ausgerüsteten Säurezentrifuge ist die folgende:

Nitrierte Baumwolle und Säuremischung werden aus den Töpfen in den Zentrifugenkorb gestürzt, der Kippdeckel geschlossen und der Zentrifugenkorb in Gang gesetzt. Die abgeschleuderte Säure fließt durch den entsprechend gestellten Abflußhahn zu dem Säurelagerkessel. Nach erfolgtem Abschleudern wird der Antrieb abgestellt, die Bremsvorrichtung angezogen, der Deckel geöffnet, und die fest an der Seitenwand des Korbes sich anschmiegende ausgeschleuderte Nitrozellulose kann mit Hilfe von Aluminiumgabeln aufgelockert und in eine Schwemmlleitung geworfen werden. Trotzdem die Zentrifuge mit der Abzugsvorrichtung in Verbindung steht, treten sowohl beim Beschicken als beim Entleeren des Korbes starke Säuredämpfe auf, weshalb viele Betriebe sich veranlaßt sehen, auch oberhalb der Zentrifuge eine ebenfalls mit der Absaugvorrichtung in Verbindung stehende Dunsthaube anzubringen.

Bei Zentrifugen mit Einsatzkörben verläuft die Arbeit ähnlich der geschilderten, nur geschieht das Entfernen des ausgeschleuderten Gutes durch Herausheben des Einsatzkorbes, also auf eine leichtere Art als früher. Bei kleineren Zentrifugen kann das Herausheben des gefüllten Korbes durch zwei Arbeiter, bei größeren muß es durch einen Flaschenzug oder Hebelvorrichtung bewerkstelligt werden. Der herausbeförderte Korb wird oberhalb einer Schwemmvorrichtung entleert, während ein neuer Korb in die Zentrifuge eingesetzt wird. Um die Entleerung des Korbes möglichst zu beschleunigen, werden besonders bei Zentrifugen mit großem Fassungsraum keine Einsatzkörbe mehr verwendet, sondern ein sogenannter Einsatzrahmen, der aus starken geschmiedeten, untereinander mit senkrechten Bandeisenstreifen verbundenen zwei Kränzen besteht. Dieser dem Gerippe eines zylindrischen Mantels ähnliche Einsatz schmiegt sich

dem Zentrifugenkorb an, gibt der Masse nach dem Ausschleudern festen Halt und ermöglicht so das Herausheben der Nitrozellulose in einem Stück. Das herausgehobene Gerippe mit dem dazwischen gelagerten Gut wird in einen entsprechend großen, an die Schwemtleitung angeschlossenen Holzbottich gesenkt und die Nitrozellulose durch starken Wasserstrahl weggeschwemmt.

Die Arbeit mit den Zentrifugen ist leider auch nicht so harmlos, als es nach der Schilderung anzunehmen wäre. Das Baumwollsäuregemisch neigt auch nach beendeter Nitrierung noch zu Zersetzung, sowohl während des Ausschleuderns als auch noch in abgeschleudertem Zustande. Gar oft kommen Zersetzungen in den Zentrifugen, sogenannte Zentrifugenbrände vor, die um so stürmischer verlaufen, je mehr die Säure schon abgeschleudert wurde. In den meisten Fällen beginnt die Zersetzung, wenn noch viel Säuremischung vorhanden ist, und verläuft, ohne die Umgebung besonders zu gefährden. Die austretenden roten Rauchschwaden unterbrechen die Arbeit trotz der besten Ventilationseinrichtungen auf eine Zeit, und die anfangs herausgeschleuderte Säure kann ungeschützte Körperteile der Arbeiter verletzen. Natürlich ist der Zentrifuginhalt unrettbar verloren; die mit verkohlten Resten und dunkelbraun gefärbter Säure verunreinigte Schleudertrommel muß mit Wasser gereinigt werden, was durch das Umstellen des früher erwähnten Zweiweghahnes sehr erleichtert wird.

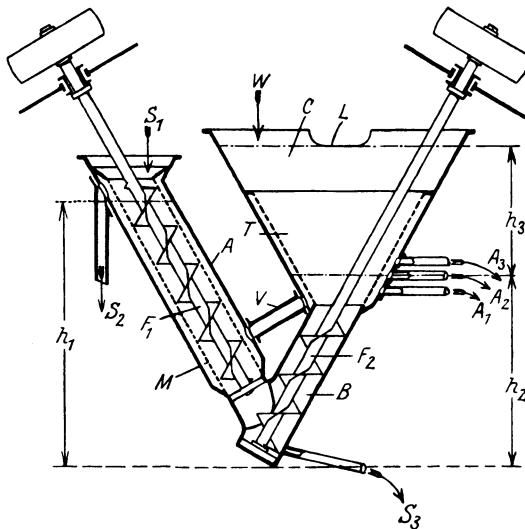


Abb. 16. Säurerückgewinnung durch Verdrängung.

in diesem Falle können die herumgeschleuderten Teile auch ernstliche Verletzungen verursachen.

Daß die Zersetzungen immer auf örtliche Überhitzungen in den Nitrierwollensäuremischungen zurückzuführen sind, steht außer Zweifel. Wodurch jedoch diese Überhitzungen eingeleitet werden, darüber ist man noch nicht einig. Immerhin ist das Phänomen nach den gesammelten Erfahrungen in den meisten Fällen auf ein ungleichmäßiges Tauchen und auf Unreinlichkeiten der getauchten Wolle zurückzuführen. Keinesfalls soll darum behauptet werden, daß nicht auch andere, von der Luftfeuchtigkeit, Luftdruck, Temperatur und von elektrischen Einflüssen abhängige Faktoren bei besonders ungünstigem Zusammentreffen der Umstände ebenfalls zu den geschilderten Bränden führen können.

Als Beispiel der dritten Möglichkeit der Säurerückgewinnung soll ein Verfahren geschildert werden, welches das Verdrängen der Säure durch Wasser gestattet. Ohne auf konstruktive Einzelheiten einzugehen, kann das Wesentliche auf Grund der Zeichnung erklärt werden (Ung. Pat. 80184, Kl. XIX, Abb. 16).

Der V-förmige Apparat, dessen einer Schenkel konisch erweitert ist, birgt zwei Förder Schnecken. Die erste F_1 bewegt sich in dem im Schenkel A eingeführten durchlöcherter Rohre, die zweite F_2 in dem engeren Teile des sich erweiternden Schenkels B. Der erweiterte Teil ist ebenfalls mit einem durchlochtem Einsatze T ausgerüstet. Denken wir uns, daß

ausnahmsweise kann die Zersetzung so stürmisch verlaufen, daß auch die Zentrifuge beschädigt oder gar zertrümmert wird,

bei S_1 gebrauchte Nitriersäure zufließt, bis sie in beiden Schenkeln die Höhe von ungefähr h_2 erreicht hat. Nun wird bei W in den trichterförmigen Teil des Apparates vorsichtig Wasser zugeleitet, das sich oberhalb des Säureniveaus ansammeln wird. Indem wir bei S_1 Säure, bei W Wasser weiter einleiten, werden sich beide Schenkel füllen, schließlich fließt der Säureüberschuß durch das Anschlußrohr S_2 , der Wasserüberschuß durch die Abflußmulde L fort. Wie bekannt, hat die Säuremischung ein wesentlich höheres spezifisches Gewicht als das Wasser, demnach werden sich im Apparat folgende Niveaudifferenzen einstellen. Im Schenkel A die Säure in der Niveauhöhe h_1 , im Schenkel B bzw. im Trichter C die Säurehöhe h_2 , endlich der Wasserspiegel in der Höhe $h_2 + \frac{1}{3}$. Ändert sich die Zusammensetzung der Säure und damit ihr spez. Gewicht, so wird sich die Höhe h_2 und damit auch h_3 ebenfalls verändern, vorausgesetzt, daß die Höhe des Säurespiegels h_1 im Schenkel A unverändert gehalten wird. Setzen wir nun die beiden Förderschnecken in langsame Bewegung — F_1 fördert hinunter, F_2 gegen den Trichter zu — und führen statt reiner Säure bei S_1 den Inhalt von Nitriertöpfen, also die mit viel Säure getränkte nitrierte Wolle in den Apparat ein, so wandert die Nitrowolle langsam gegen die zweite Schnecke, die durch sie verdrängte und auch die eingeführte Säure fließt bei S_2 ab. Erreicht die Wolle den tiefsten Punkt des Apparates, so wird sie durch die Schnecke F_2 wieder gehoben, bis sie das Ende der Schnecke, also ungefähr den Übergang zum trichterartigen Teil erreicht hat. Hier staut sie sich so lange, bis die nachgedrängte Wolle sie langsam weiter hebt, wird durch die Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten geschoben, wobei die Säure durch das Wasser fast vollkommen verdrängt wird. Die säurefreie Nitrozellulose erscheint endlich auf der Wasserfläche, von wo aus sie durch das bei L abfließende Wasser weggeschwemmt wird. Der durchgebrochene Mantel M und der Trichtereinsatz T sollen die Verlegung der Abflußleitung S_2 bzw. der Probehähne $A_1 A_2 A_3$ durch Nitrowolle verhindern.

Die praktisch wichtige Frage soll noch kurz beantwortet werden, wie weit die verschiedenen Systeme das Entsäuern der nitrierten Wolle ermöglichen. Je nach der Art der verwendeten Baumwolle und der Höhe der Nitrierung ist die Entsäuerung durch Abpressen bis zu 6%, durch Zentrifugen von 24 bis 32%, endlich durch das Verdrängungsverfahren von 0,4 bis 2,0% durchführbar, wobei für die Wiederbelebung bei dem Thomsonschen Verdrängungsapparat nur ca. 70% bei dem Verfahren nach Ung. Patent 80184, ca. 88% der ursprünglich verwendeten Säuren in Betracht kommen.

Die aus den Säurezentrifugen entnommene immer noch stark säurehaltige Nitrozellulose muß, um eine Selbstentzündung zu verhüten, möglichst rasch mit viel Wasser in Berührung gebracht und ausgewaschen werden. Bei den kleineren Zentrifugen, wo die Entleerung mit Handkraft geschieht, werden die herausgeholtten Partien in eine in der unmittelbaren Nähe der Zentrifuge angebrachte Schwemmleitung geworfen, von wo aus sie das im starken Strahl zufließende Wasser nach dem Waschbottich schwemmt. Einer der zweckmäßigsten Schwemmapparate ist die von Selwig & Lange ganz aus Steingut ausgeführte Vorrichtung (Abb. 17 und 18).

Der Steinzeug-Schwemmapparat (D.R.P. Nr. 107923) besteht im wesentlichen aus einem unten 250 mm weiten Trichter, in welchem unterhalb des oberen Randes Wasser in genügender Menge (400—500 l pro Minute) und in möglichst gleichmäßiger Verteilung eintritt und welcher unten durch ein \sim -förmiges Rohr mit der schwach geneigten Schwemmleitung aus Steinzeug verbunden, während über demselben eine Dunsthaube angebracht ist, aus der etwa sich entwickelnde Säuredämpfe durch den Exhaustor abgesaugt werden.

Das Nitriergut wird nach Beendigung des Schleuderns mit Aluminiumgabeln oder Zange aus der Zentrifugentrommel herausgenommen und in den Schwemmapparat geworfen, wo es mit einer genügenden Menge Wasser zusammentrifft und von demselben durch das Schwemmrohr vollkommen selbsttätig nach den Waschbottichen befördert wird.

Zentrifugen mit Einsatzkörben oder mit Einsatzrahmen, welche das Herausheben des nitrierten Gutes in einem Stücke gestatten, haben eine Schwemmvorrichtung folgender Konstruktion: In der Nähe der Schleudertrommel ist meistens ein Holzbottich der eigentlichen Schwemmleitung vorgesetzt, welcher mit gegen die Mitte zu gerichteten Wasserstrahldüsen versehen wird. Die gefüllten Einsatzkörbe der Zentrifugen werden knapp oberhalb des Bottiches ent-

leert, während die Einsatzrahmen einfach in den entsprechend groß gewählten Bottich eingesetzt und die Füllung durch starken Wasserstrahl weggeschwemmt wird.

Die aus den Säurezentrifugen oder Entsäuerungsapparaten abfließende

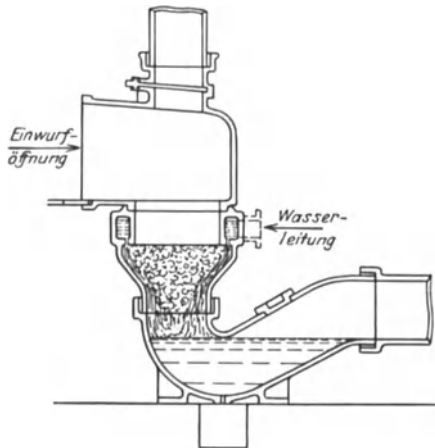


Abb. 17. Schwemmapparat von Selwig & Lange (Schnitt).

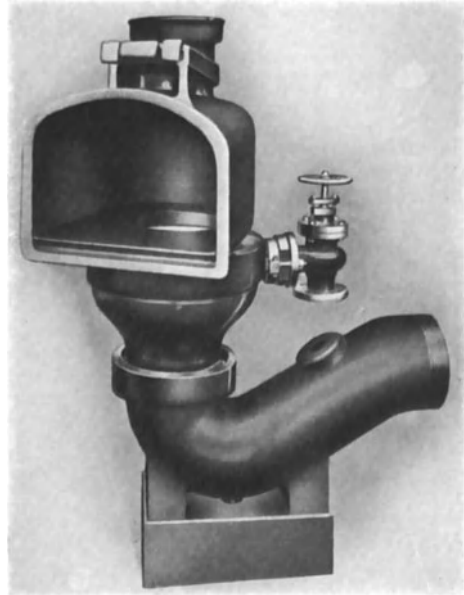


Abb. 18. Schwemmapparat von Selwig & Lange (Ansicht).

gebrauchte Säure wird noch kleinere Partikeln nitrierter Wolle mit sich führen, weshalb, bevor die Säure in dem hierfür bestimmten Lagerkessel gesammelt wird, ein Filtrieren einzuschalten ist.

Den meisten Zwecken dürfte eine Vorrichtung genügen, die aus zwei entsprechend groß gewählten Steinzeugwannen besteht und in die Sammelleitung eingeschaltet wird. In die erste möglichst mit Nuten (Rillen) versehene Wanne werden 3 bis 4 Siebe aus Aluminiumdraht senkrecht so eingesetzt, daß das größte Sieb (ca. 12 mm Maschenweite) unweit der Zuführung, das feinste (ca. 3 bis 5 mm) Sieb kurz vor der Ausflußöffnung zu stehen kommt; die weiteren Siebe können zwischen die beiden genannten eingeschoben werden. Während des Betriebes sich verstopfende Siebe können zu jeder Zeit bequem durch reine ersetzt werden. Statt der aus Aluminiumdraht hergestellten Siebe können auch entsprechend gelochte Platten aus Aluminium, Steinzeug oder Porzellan verwendet werden.

Die nach der ersten geschaltete zweite Wanne ist nur mit grobem Kiesgrus beschickt und so aufgestellt, daß sie zu jeder Zeit gegen eine ähnliche ausgetauscht werden kann.

Die meisten Kunstseidefabriken konstruieren ihre Filtereinrichtungen nach eigenem Geschmack und passen sie den speziellen Verhältnissen an. Als Filterkörper werden außer Sieben und gelochten Platten noch Glaswolle und feinerer oder gröberer Quarzsand verwendet.

Die filtrierten, in den Lagerkesseln gesammelten Säuren werden aufgefrischt und wieder den Tauchsäurekesseln oder Reservoirs zugeführt. Zu diesem Zwecke müssen sie vorerst gründlich durchgemischt und dann ihrer Menge nach bestimmt werden. Viele Kunstseidebetriebe ermitteln das Gewicht der Mischsäuren durch das Volumen, welches sie im Lagerkessel einnehmen. Wenn die Kesseldimen-

sionen (Länge, Durchmesser) bekannt sind, genügt das Abmessen der Säurehöhe nebst spez. Gewicht der Säure, um das Gewicht zu berechnen. Zuverlässiger ist die Gewichtsbestimmung durch direkte Abwage, wofür mit kleineren Kesseln oder Behältern versehene Brückenwagen dienen. Ist das Gewicht der aufzufrischenden Säure bestimmt, so läßt sich auf Grund der inzwischen ausgeführten chemischen Analyse die Menge der zuzufügenden konzentrierten Säuren bestimmen und die Wiederbelebung auf die schon früher beschriebene Art vornehmen. Große Kunstseidefabriken vereinfachen diesen Vorgang ungemein, indem sie die ungefähr berechneten Mengen einer entsprechenden Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure bereits der von der Nitrierung abfließenden gebrauchten Säure zusetzen. Ist ein Säuerkessel auf diese Weise gefüllt, so wird gründlich durchgemischt, Volumen, spez. Gewicht und Zusammensetzung festgestellt und die evtl. noch nötige, meist unbedeutende Richtigestellung vorgenommen.

Schon des öfteren wurde der notwendigen Entfernung der Säuredämpfe erwähnt, ohne daß auf den eigentlichen Grund näher eingegangen worden wäre. Die aus den Mischsäuren sich entwickelnden Dämpfe sind nicht nur durch ihre ätzende Wirkung unangenehm, sondern durch den Gehalt an Nitrosen für den menschlichen Organismus höchst giftig. Zahlreiche Unglücksfälle lenkten die Aufmerksamkeit auf dieses heimtückische Gift hin, gegen welches der Arbeiter nur durch Ventilierung des Arbeitsraumes und durch das sofortige Absaugen der sich entwickelnden Dämpfe, schon am Entstehungsort, wirksam geschützt werden kann.

Die eigentliche Wirkung der Nitrosevergiftung äußert sich meistens erst nach Stunden und die Erscheinungen sind sehr individuell. Gelangen die Nitrosen mit Säuredämpfen stark vermengt in die Atmungsorgane, treten Hustenreiz, Ohrensausen, dann Kopfschmerzen und Atemnot in kurzer Zeit und entsprechend den eingeatmeten Mengen mehr oder weniger heftig auf. Die ätzende Wirkung der Säuredämpfe verhütet scheinbar das Einatmen größerer Mengen Nitrosen eben nur dadurch, daß sie den weiteren Aufenthalt in der betreffenden Atmosphäre unmöglich macht. Die Erkrankten sind meist in kurzer Zeit wieder hergestellt, Todesfälle kommen nur selten vor. Werden Nitrosen mit wenig Säuredämpfen oder gar nur mit Luft verdünnt eingeatmet, so erscheint die Atemluft im Anfange noch ganz erträglich, und nur der sich bald einstellende rauschartige Zustand, der sich übrigens an der frischen Luft rasch verliert, zwingt zum Verlassen des gefährlichen Ortes. Überschreckend rasch steigert sich der anfangs kaum wahrgenommene Kopfschmerz, die Atemnot bis zur Bewußtlosigkeit, Aufhören des Pulses und der Respiration, schließlich Asphyxie (Scheintod) stellen sich ein. Nur in seltenen Fällen gelingt die Rettung des Vergifteten. Wie weit jedoch der menschliche Organismus sich auch an dieses Gift gewöhnen kann, dafür stehen dem Verfasser einige Beispiele zur Verfügung, unter anderem der nachfolgend beschriebene charakteristische Fall:

In einer ausländischen Nitrozellulosefabrik mußte der unbrauchbar gewordene Abzugstunnel der Topfnitrierung abgetragen werden. Nachdem das auch stark beschädigte Fundament entfernt wurde, erwies sich die festgestampfte Erdschichte mit etwas Säure getränkt, weshalb das Wegräumen unvermeidlich erschien. Die Arbeit wurde morgens durch drei aus je 4 Arbeitern bestehende Kolonnen begonnen und Nachmittags gegen 4 Uhr beendet. Von den 12 Arbeitern waren 11 sog. Nitrierarbeiter und mindestens seit 3 Monaten im Nitrierbetrieb beschäftigt. Sie waren im Alter von 28 bis 49 Jahren. Der Letzte, also der Zwölfte, ein im 32. Jahre stehender mittelgroßer, doch stark gebauter, früherer Feldarbeiter, war erst am vergangenen Tage vom Kohlenlagerplatz — wo er erst seit kurzer Zeit Beschäftigung fand — für die fragliche Arbeit übernommen worden. Die Schichten wechselten sich in der Stunde 3mal ab, demnach verrichteten je 4 Arbeiter auf einmal das Ausgraben, Verladen auf einen Handkarren und Hinausschaffen der Erde ins Freie in 20 Minuten, worauf eine Pause von 40 Minuten folgte. Jeder Arbeiter mußte seinen selbst gefüllten Karren auch hinausschieben, demnach während der 20 Minuten Arbeitszeit sich einigemal in die freie Luft begeben. Abgesehen hiervon sind in dem Raum, in dem schon längere Zeit nicht nitriert worden war, sämtliche Türen und auch Dachreiter-Jalousien, was an dem schönen nicht allzuwarmen Sommertag ja auch selbstverständlich war, geöffnet. Keine Spur von Säuredämpfen oder Nitrosen war im Raume zu verspüren und Vorarbeiter und Meister hielten sich während der Arbeit beständig, Betriebsleiter und Ingenieure öfters und längere

Zeit in unmittelbarer Nähe des Arbeitsplatzes auf. Beim Ausgraben sah man nur hier und dort rote Dämpfe sich entwickeln, die rasch weggeweht wurden. Die gesamte Tiefe des Grabens war ungefähr 1,2 m, wovon etwa 40 cm auf die ausgegrabene Erdschicht entfiel. Nach Beendigung der Arbeit wurden die Arbeiter noch zwei Stunden — bis 6 Uhr abends — mit Ausladen von Ziegeln beschäftigt. Um $\frac{3}{4}$ 7 Uhr wurde der Betriebsleiter vom Unwohlsein des zwölften Arbeiters — der in einer Entfernung von 3 Minuten wohnte — verständigt. Fabriksarzt und Betriebsleiter eilten mit dem immer bereitstehenden Sauerstoffapparat sofort zum Kranken, der bereits schwach atmend und bewußtlos vorgefunden wurde. Nach Aussage seiner Ehefrau kam der Mann scheinbar vollkommen gesund nach Hause, erzählte ganz heiter von seiner neuen Arbeitseinteilung, plötzlich beklagte er sich über heftige Kopfschmerzen, legte sich hin und fing an zu röcheln. Die tödlich erschrockene Frau sandte zu den Nachbarn um Hilfe. Trotz sofort angebrachter Sauerstoffeinatmung und ärztlicher Hilfe war der Kranke nicht mehr zu retten; ohne nochmals zur Besinnung zu kommen, verschied er am nächsten Morgen. Die sofort eingeleitete Untersuchung konnte nur die überraschende Tatsache feststellen, daß nicht ein einziger der elf anderen Arbeiter auch nur das leiseste Unwohlsein verspürte, weder sofort noch am anderen Tage, als sie sich ohne Ausnahme frisch und munter zur Arbeit meldeten. Auch wollte keiner an die eigentliche

Ursache des Todes glauben. Die Obduktion ergab als Todesursache eine starke Nitroservergiftung.

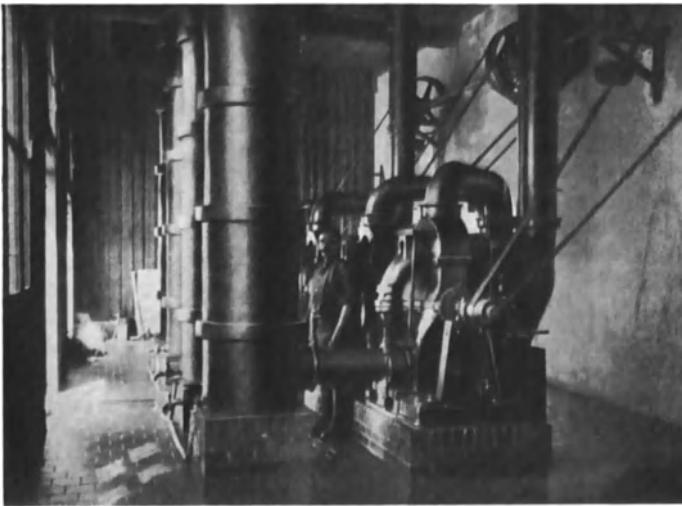


Abb. 19. Absauganlage mit Berieselungstürmen und Exhaustoren.

Bei der Nitrieranlage eines Großbetriebes kann die beste Ventilierung der Arbeitsräume nur wenig nützen, wenn das Austreten der Säuredämpfe aus den einzelnen Apparaten durch entsprechend dimensionierte Absaugvorrichtungen nicht nach Möglichkeit verhütet wird. Je nach Art des ver-

wendeten Nitriersystems sind Absaugleitungen oder Abzugskanäle einzeln oder gruppenweise mit einem oder mehreren Exhaustoren verbunden. Viel verwendet wurden früher Aluminiumventilatoren, die, am Ende eines aus säurefesten Ziegeln erbauten längeren Tunnels — an welchen seitlich vor Abzugsöffnungen die Nitriertöpfe und Zentrifugen angeordnet waren — angebracht, die abgesaugten Säuredämpfe durch einen Holzturm einfach in die freie Luft hinausbliesen. Diese Ausführungsart würde heute kaum mehr gestattet werden, sie ist verschwunden, seitdem die Steinzeugexhaustoren in entsprechenden Größen und mit hoher Leistungsfähigkeit gebaut werden. Auch trachtet der Kunstseidefabrikant das Absaugen von reiner Luft möglichst zu reduzieren und ordnet die Absaugleitungen dementsprechend an.

Moderne Betriebe verwenden die Steinzeugexhaustoren in Verbindung mit Türmen, um die Säuredämpfe für die Umgebung unschädlich zu machen. Die Türme — meistens ebenfalls aus Steinzeug, seltener aus Holz zusammengestellt und mit irgendeinem billigen, große Oberfläche bietenden Material bepackt — erhalten eine starke Wasserberieselung, um aus der durchgeblasenen Luft die

Säuredämpfe möglichst vollkommen zurückzuhalten. Die in Säurefabriken, auch Schießwollefabriken angewendeten Absorptionstürme, die das Zurückgewinnen konzentrierteren Säuren ermöglichen, finden in den Kunstseidefabriken kaum Verwendung.

Die Abb. 19 zeigt eine Absauganlage mit Berieselungstürmen und Steinzeugexhaustoren. Doch soll bemerkt werden, daß bei dieser Anordnung die Exhaustoren nicht mit der Absaugleitung in direkter Verbindung stehen, sondern aus einer vorgeschalteten und wesentlich größeren Berieselungsturbatterie die bereits stark entsäuerte Luft ansaugen.

Steinzeugventilatoren mit ebenfalls aus Steinzeug angefertigtem Flügelrad sind wegen der Bruchgefahr aus dem Nitrierbetrieben wohl schon verschwunden

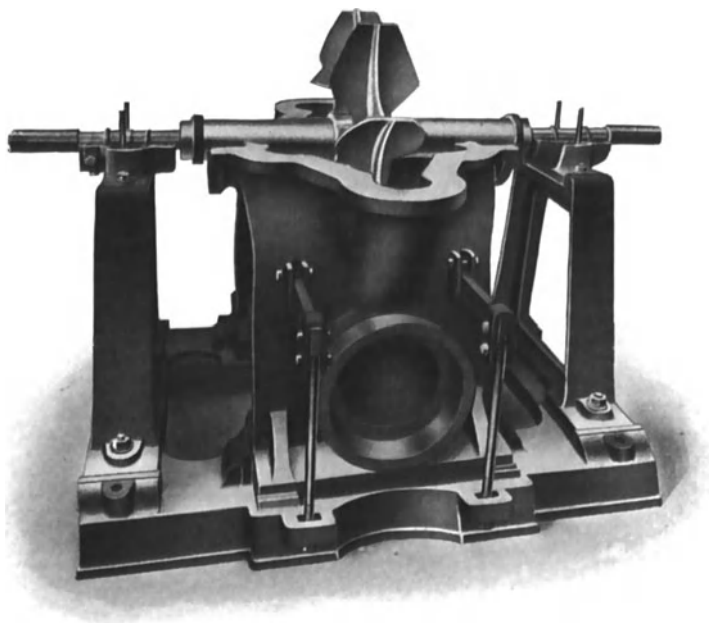


Abb. 20. Geöffneter Steinzeugexhaustor (Selwig & Lange).

und durch die von Selwig & Lange hergestellten Steinzeugexhaustoren mit Flügelrad und Schutzhülsen aus Aluminium (D.R.G.M. Nr. 340028) ersetzt. In der Abb. 20 ist der obere Teil eines solchen Exhaustors entfernt, um den Aluminiumflügel sichtbar zu machen.

Das Auswaschen der Nitrozellulose.

Das endgültige Auswaschen der Nitrozellulose geschieht in hölzernen ovalen Bottichen, sogenannten Waschholländern, welche in der Richtung der Längsachse durch eine kurze Holzwand so abgeteilt sind, daß zwischen den Wänden des Bottichs und der Zwischenwand rundherum ein gleich weiter Raum vorhanden bleibt. Eine auf der Zwischenwand und der einen Seitenwand lagernde schmiedeeiserne Welle trägt ein hölzernes Schaufelrad, das, durch Riemenscheibe angetrieben, das im Bottich befindliche Wasser und damit die Nitrowolle in heftige Bewegung setzt. Unterhalb des Schaufelrades pflegt noch eine sattelartige Erhöhung, der sogenannte Kropf, angebracht zu sein, um die Nitrowolle

einem quetschenden Druck auszusetzen und dadurch das Auswaschen zu beschleunigen. Seitlich oder am Boden des Bottichs ist ein Siebrahmen aus Aluminiumdrahtnetz angebracht, um beim Ablassen des Wassers die Nitrowolle zurückhalten zu können.

In diesem Apparat wird die Nitrozellulose in fortwährend gewechseltem Wasser so lange gewaschen, bis sie blaues Lackmuspapier nicht mehr rot färbt. Nun wird das Wasser abgelassen und das zurückgebliebene Gut, nachdem es etwas abgetropft ist, in Weidenkörben zu dem sogenannten Entwässerungszentrifugen gebracht.

Abb. 21 zeigt den Waschraum einer Kunstseidefabrik. Links stehen die mit Schaufelrädern versehenen Waschwolländer, rechts die Entwässerungszentrifugen.



Abb. 21. Waschraum für Nitrozellulose.

Wenn örtliche Verhältnisse es erlauben, stellt man die Waschwolländer, um Arbeitskräfte zu ersparen, erhöht auf, so daß die ausgewaschene Nitrozellulose durch einen Holzkanal zu den Zentrifugen geschwemmt werden kann.

Es ist schon längst erwiesen, daß die auf diese Weise ausgewaschene Nitrozellulose nicht nur noch verhältnismäßig viel Säure in den Kapillaren der Fasern zurückhält, sondern auch Abbauprodukte des Zellstoffes bzw. Zellulose-, Schwefelsäure- und Salpetersäure-Verbindungen enthält, die auf das Kollodium und zuletzt vielleicht auch auf die fertige Kunstseide einigermaßen von Einfluß sind. Ob dieser Einfluß unbedingt nachteilig wäre, ist, soweit es sich um die Kunstseide handelt, aber noch keinesfalls endgültig bewiesen.

Manche Kunstseidefabriken begnügen sich mit der beschriebenen Art der Auswaschung nicht und schalten nach den gewöhnlichen Holländern noch die sogenannten Schneidholländer ein. Diese mit den in der Papierfabrikation verwendeten Schneidholländern vollkommen identische Maschinen erlauben das Zerkleinern der Nitrozellulosefasern und ermöglichen dadurch ein erheblich

gründlicheres Entfernen der Säure. Die Konstruktion besteht im wesentlichen aus einer Eisenwanne ovaler Form, ähnlich den beschriebenen Holzholländern, in welchen eine Walze statt des Schaufelrades angebracht ist. Die Walze trägt zahlreiche, gegen die Achse zu etwas schief eingekeilte Messer und rotiert gegenüber einem sogenannten Grundwerk, einer ebenfalls mit Messern versehenen Platte. Der Abstand der beiden mit Messern versehenen Flächen ist regulierbar, wodurch das zwischen die Messersysteme geratene Gut zu verschiedener Feinheit vermahlt werden kann. In Abb. 22 ist ein Schneidholländer von der Fa. J. M. Voith, Maschinenfabrik, Heidenheim, abgebildet und zeigt die Anordnung der Walze und des Grundwerkes.

Keinesfalls darf das Zerkleinern resp. das Waschen der Nitrozellulose in den Schneidholländern als ein in den Kunstseidebetrieben allgemein verbreitetes Verfahren aufgefaßt werden, eher ist es eine Ausnahme, die nach der Ansicht mancher Fabrikanten sogar verwerflich ist, und dies aus zwei praktischen Gründen: erstens weil hierdurch die Produktionskosten gesteigert werden, zweitens weil die schwach saure Nitrowolle ein weitaus leichter verspinnbares und rascher

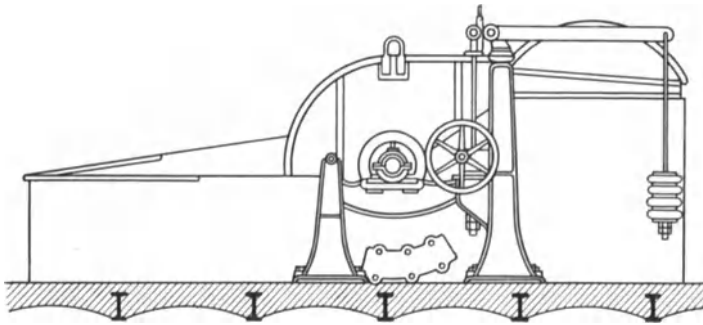


Abb. 22. Schneidholländer (J. M. Voith, Heidenheim).

reifendes Kollodium ergibt als die neutrale. Irgendwelche, die fertige Seide hierdurch beeinflussenden Nachteile sind beim normalen Fabrikationsgang nicht zu befürchten, was ja klar auf der Hand liegt, wenn wir bedenken, daß der gesponnene Nitrofa den bei der späteren Denitrirung nicht nur seiner Stickstoffverbindungen beraubt wird, sondern die Einwirkung des basischen Bades auch den größten Teil der früher erwähnten Abbauprodukte und den Rest der Schwefelsäure und Salpetersäure, als entsprechende Salze, in Lösung bringt. Wenn wir noch weiter bedenken, daß sogar Verfahren ausgeübt wurden, bei welchen der ausgewaschenen Nitrozellulose vor dem Auflösen in Ätheralkohol, um eben eine geringere Viskosität der Spinnlösung zu erzielen, mineralische oder organische Säuren zugesetzt wurden, ohne den fertigen Faden zu beeinflussen, so muß man zugeben, daß das Zerkleinern der Nitrowolle zwecks vollständigeren Auswaschens keine praktischen Vorteile für sich hat.

Die mit Wasser getränkte Nitrozellulose wird in gewöhnlichen Zentrifugen bis zu einem Wassergehalt von höchstens 30% ausgeschleudert und dann in Weidenkörben nach der das Kollodium herstellenden Betriebsabteilung gebracht.

Chardonnets ursprüngliches Spinnverfahren erforderte möglichst wasserfreie Nitrozellulose, d. h. die aus den Zentrifugen stammende, noch feuchte Kollodiumwolle mußte auf irgendeine Weise getrocknet werden, was den gefährlichsten Teil des ganzen Verfahrens bildete. Durch sein Patent (D.R.P. 81599) vom Jahre 1893 bewies Graf Chardonnet, daß das Verspinnen des Kollodiums auch mit stark wasserhaltigen Lösungen anstandslos zu erreichen sei. Das ganze

Trockenspinnverfahren gründet sich auf die Verwendung von wasserhaltigen Nitrozelluloselösungen, was eine weitgehende Vereinfachung der Nitrozelluloseherstellung und des Spinnprozesses bedeutet. Das Trocknen der Nitrowolle und die dazu nötigen kostspieligen Einrichtungen fallen weg und die Kunstseidefabrikation büßt ihre ganze berüchtigte Gefährlichkeit ein.

Graf Chardonnet behauptete, daß die nach dem Nitrierungsprozeß ausgewaschene und nicht bedeutend unter 30% Wassergehalt gebrachte Nitrozellulose die Feuchtigkeit in chemisch gebundenem Zustande, als Hydrat, enthält. Er begründete seine Behauptung mit der leichteren und größeren Löslichkeit und mit dem im polarisierten Lichte verschiedenen Aussehen des Produktes gegenüber demjenigen, aus vollkommen getrockneter und dann mit dem fehlenden Wasser wieder befeuchteten Nitrozellulose. Ob nun die leichtere Löslichkeit und das leichtere Trockenspinnen der feuchten Nitrozellulose auf das chemisch gebundene Wasser oder auf andere Ursachen zurückzuführen sei, mag hier dahingestellt bleiben, die Industrie nützt diese Tatsache aus und verspinnst schon seit langem nur noch feuchte Nitrozellulose.

Die Fabrikation des Äthers.

Wohl ohne Ausnahme stellen die Nitrokunstseidefabriken den für ihren Bedarf nötigen Äther im eigenen Betriebe her. Dazu zwingen sie die in den meisten Staaten gültigen Gesetze und Verordnungen, welche die Selbstfabrikation, wenn auch nicht begünstigen, doch ökonomischer gestalten. Die große Flüchtigkeit des Äthers und die damit verbundenen Verluste beim Transport und Umfüllen der Gefäße, besonders aber die Tatsache, daß die erforderlichen Betriebsrohmaterialien, Alkohol und Schwefelsäure, ohnehin in großen Mengen zur Verfügung stehen und daß ein Teil der zur Zurückgewinnung der flüchtigen Lösungsmittel sich in der Ätherfabrikation verwenden läßt, sind triftige Gründe für die Errichtung einer Ätheranlage.

Der Alkohol (Sprit, Feinsprit, Spiritus usw.), der nicht nur zur Herstellung des Äthers, sondern auch, mit Äther gemischt, als Lösungsmittel für die Nitrozellulose dient, wird von den Spiritusbrennereien bezogen und soll möglichst hochgradig sein. In den meisten Ländern ist er in genügender Reinheit und in einer Stärke von 95% zu haben. Soweit die Landesgesetze für die Industrie einen billigeren Spiritus zulassen, wird dieser zu vergällen (denaturieren) sein. Als Vergällungsmittel gilt in den meisten Kulturstaaten unter anderen auch der Schwefeläther (unvollständige Vergällung), der für die Kunstseideindustrie allein in Betracht kommen kann.

Der Alkohol wird in genau kalibrierten Kesseln (Tanks) den jeweiligen Steuergesetzen oder Vorschriften entsprechend gelagert. Zum Ablesen des Flüssigkeitsinhaltes müssen Kessel, Behälter usw. mit entsprechenden Vorrichtungen, meistens Standgläsern, versehen sein. Ob man nun mit vergälltem oder unvergälltem Alkohol zu arbeiten hat, soll im folgenden nicht weiter beachtet werden.

Der bezogene Spirit, meistens auch der Äther und die fertige aus Äther und Alkohol bestehende Mischung, wird in entsprechend eingerichteten Lagerraum aufbewahrt, von wo aus die Flüssigkeit durch unterirdisch verlegte Leitungen je nach Bedarf zum Aufarbeitungsort geführt werden. Sind die Flüssigkeiten in höher stehende Reservoirs zu schaffen, so geschieht das meistens mit Hilfe von kleinen Zentrifugalpumpen.

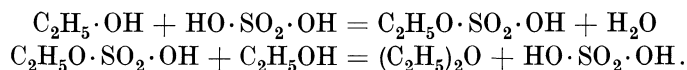
Da in einer Ätherfabrik oft mit Betriebsstörungen zu rechnen ist, soll die Produktion womöglich den durchschnittlichen täglichen Bedarf mindestens anderthalbmal übertreffen.

Der Äther — Diäthyläther, Äthyläther, Schwefeläther $(C_2H_5)_2O$ — ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, charakteristisch riechende, sehr flüchtige und brennbare Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,720 bei $15^{\circ}C$ und Siedepunkt von $34,6^{\circ}C$. Wegen seiner Entzündbarkeit und der Eigenschaft, daß sein Dampf mit der Luft sehr heftig explodierende Gemenge bildet, kann die größte Vorsicht bei der Handhabung von Äther nicht genügend empfohlen werden. Das Explosionsbereich des Äther-Luftgemisches liegt nach Bunte zwischen 2,9 bis $7,5\%$ (Alkohol 4,0 bis $13,6\%$).

Da die Ätherdämpfe wesentlich schwerer sind als Luft, pflegt der aus irgendeinem Gefäß austretende Dampf knapp am Boden des Lagerraumes sich zu sammeln und kann durch evtl. vorhandene Öffnungen wie Türen, Lüftungslöcher usw. ins Freie gelangen, wo er sich besonders an windstillen Tagen fortwälzen kann, um nicht selten die Ursache einer Explosion oder eines Brandes zu werden. Es sind Fälle bekannt, wo Lagergebäude durch eine mehr als 150 m entfernt brennende, freie Flamme in Brand gesteckt wurden.

Eine weitere Gefahr ergibt sich auch durch die beim Fließen von Äther oder Ätherdämpfen verursachte Reibung entwickelte Elektrizität. Durch die Reibungen an den Gefäßwänden, in den Leitungen usw. wurden Spannungsdifferenzen bis auf einige tausend Volt beobachtet, die sehr leicht zur Funkenbildung Anlaß geben und zu Explosionen oder Bränden führen können. Als allgemeine Regel hat zu gelten, daß sämtliche Behälter, Leitungen, Apparate usw., ja sogar die zum Umfüllen gebrauchten Trichter, welche mit Äther oder Ätheralkoholmischungen in Berührung kommen, gut leitend mit der Erde zu verbinden sind.

Fabrikmäßig wird der Äther aus Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Die hierbei stattfindende Reaktion kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden (Williamson):



Aus Alkohol und Schwefelsäure entstehen vorerst Äthylschwefelsäure und Wasser, dann reagiert die Äthylschwefelsäure mit weiteren Mengen Alkohol unter Bildung von Äthyläther und Rückbildung von Schwefelsäure. Die Schwefelsäure würde demnach beständig regeneriert und somit die Bildung von unendlichen Äthermengen ermöglichen. In Wirklichkeit treten zahlreiche Nebenreaktionen auf, die zur Bildung von schwefliger Säure und Äthylen neben weiteren organischen Verbindungen Anlaß geben und dadurch nur eine beschränkte Ausbeute ermöglichen.

Die Schwefelsäure muß mit der ungefähr der Äthylschwefelsäure entsprechenden Menge Alkohol gemischt und erhitzt werden. Beim Erreichen einer Temperatur von etwa $125^{\circ}C$ fängt man mit dem Zuleiten von weiteren Mengen Alkohol an und regelt den Zufluß den überdestillierenden Flüssigkeitsquantitäten entsprechend. Die Temperatur darf $140^{\circ}C$ möglichst nicht überschreiten, jedoch auch nicht unter $130^{\circ}C$ sinken. Es destilliert ein wesentlich aus Äther, Alkohol und Wasser bestehendes, sauer reagierendes Gemenge, das zwecks Reinigung weiter behandelt wird.

Der Großbetrieb verwendet aus Blei oder aus verbleitem Eisen hergestellte Reaktionsgefäße, sogenannte Blasen, die das Heizen mit hochgespanntem Dampf ermöglichen. Das Zuleiten des Alkohols findet durch mehrere, unter dem Flüssigkeitsniveau einmündende, regulierbare Zuflußröhren statt. Die aufsteigenden Dämpfe gelangen durch eine Bleileitung in den Kühler, einen Behälter mit Bleischlange, der durch eine Vorlage mit dem Neutralisiergefäß in Verbindung steht. Dieses Gefäß, meistens ein schmiedeeiserner Kessel mit Rührwerk, enthält Kalkmilch oder Sodalösung und erlaubt das Entsäuern und Waschen

des Destillationsproduktes. Die nunmehr Rohäther genannte Flüssigkeit muß noch in einer Destillierblase mit Rektifizierkolonne gereinigt werden.

Zahlreiche Apparate sind bekannt geworden, die hauptsächlich durch Änderungen an der Konstruktion des Reaktionsgefäßes eine ökonomischere Ausnutzung der Rohmaterialien oder die Erhöhung der Dauerhaftigkeit der Einrichtung bezwecken.

Um mit hochgespanntem Dampf arbeiten zu können, sind entsprechend starkwandige Bleischlangen einzubauen, welche bei größeren Apparaten eine ganz ansehnliche Länge besitzen und natürlicherweise stark dem Angriff des heißen Reaktionsgemisches ausgesetzt sind. Auch die Bleiverkleidung der Blase leidet stark, und die durch das Zerfressen des Bleimantels oder der Schlangentröhen verursachten Betriebsstörungen sind ein nicht selten auftretendes Übel. Eine hervorragend widerstandsfähige Blase konstruierte A. Hempel, indem er die Bleischlange in den Mantel und Boden des Gefäßes homogen eingegossen hat (Bleiindustrie A.-G. vorm. Jung & Lindig, Freiberg i. Sa.).

Besonders in der Kunstseidenindustrie hat sich der Apparat der Ätherfabrikeinrichtung von J. Carl Eckelt, Berlin, stark eingebürgert (Abb. 23). Derselbe besteht aus einem schmiedeeisernen Kessel mit Deckel, beide homogen verbleit und kann durch eine oder zwei knapp oberhalb des Bodens verlegte Bleischlangen erhitzt werden. Auf dem Deckel sind in zwei oder drei Reihen die mit Hähnchen und Schauglas ausgerüsteten Alkoholverteiler, je nach der Größe des Apparates von 8 bis 120 Stück, angebracht. Dieser Rohäther-Erzeugungsapparat (1) wird mit in dem schon angegebenen Verhältnis mit Alkohol vermischter konz. Schwefelsäure beschickt und nun mit der Destillation begonnen. Von dem hochstehenden Alkoholreservoir (2) fließt der Alkohol durch die Leitung und durch die Verteilungshähne beständig zu, der Rohäther destilliert über, wird in dem Kühler (3) kondensiert und sammelt sich in dem mit Rührwerk versehenen Rohäther-Neutralisationsgefäß (4). Der mit Wasser und etwas Lauge gewaschene Rohäther wird in dem mit einer Rektifizierkolonne (6), Hochleistungskondensator (System Eckelt) (7), Trocknungsapparat (8) und Kühler (9) versehenen Reinätherapparat (5) rektifiziert und gelangt schließlich in den Ätherlagerkessel. Das alkalische Waschwasser enthält den mit dem Rohäther überdestillierten Alkohol und wird in der Alkoholdestillierblase (10) abgetrieben. Der im Kühler (11) kondensierte zurückgewonnene Alkohol ist wieder nach dem Alkoholreservoir (2) zu drücken.

Die Abbildung zeigt noch eine kleine Destillationsapparatur zum wiederholten Reinigen des gewonnenen Äthers; da jedoch für die Zwecke der Kunstseidefabrikation das einmalige Rektifizieren bereits genügt, wird diese zweite Einrichtung nur dort verwendet, wo gleichzeitig auch Feinäther gewonnen werden soll.

Der aus der Rektifizierkolonne gewonnene Äther soll neutral reagieren und vollkommen wasserhell sein. Sein spezifisches Gewicht bei 15° C darf nicht über 0,722 steigen, der Siedepunkt soll zwischen 34 bis 36° C liegen. Die neutrale Reaktion erkennt man daran, daß 4 Vol.-Teile Äther mit 1 Vol.-Teil Wasser gründlich durchgeschüttelt Lackmuspapier nicht röten dürfen. Über weitere Prüfung soll auf Lunge und Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, verwiesen werden.

Die in der Kunstseidenindustrie verwendete Mischung besteht meistens aus 60% Vol. Äther und 40% Vol. Alkohol. Das Vermischen der beiden Flüssigkeiten erfolgt am besten in einem tiefer gelegenen Behälter, zu welchem aus dem Lagerkessel die festgestellten Mengen Äther und Alkohol gleichzeitig und etwa im Verhältnis der geforderten Mischung zugeleitet werden. Das endgültige Durchmischen geschieht auf eine höchst primitive Weise, indem eine auf langem

Holzstiel befestigte, durchlochte Holzscheibe in der Flüssigkeit auf und ab bewegt wird. Diese Mischung, im Betrieb sehr oft Melange genannt, soll das spezifische Gewicht von 0,765 (15° C) haben.

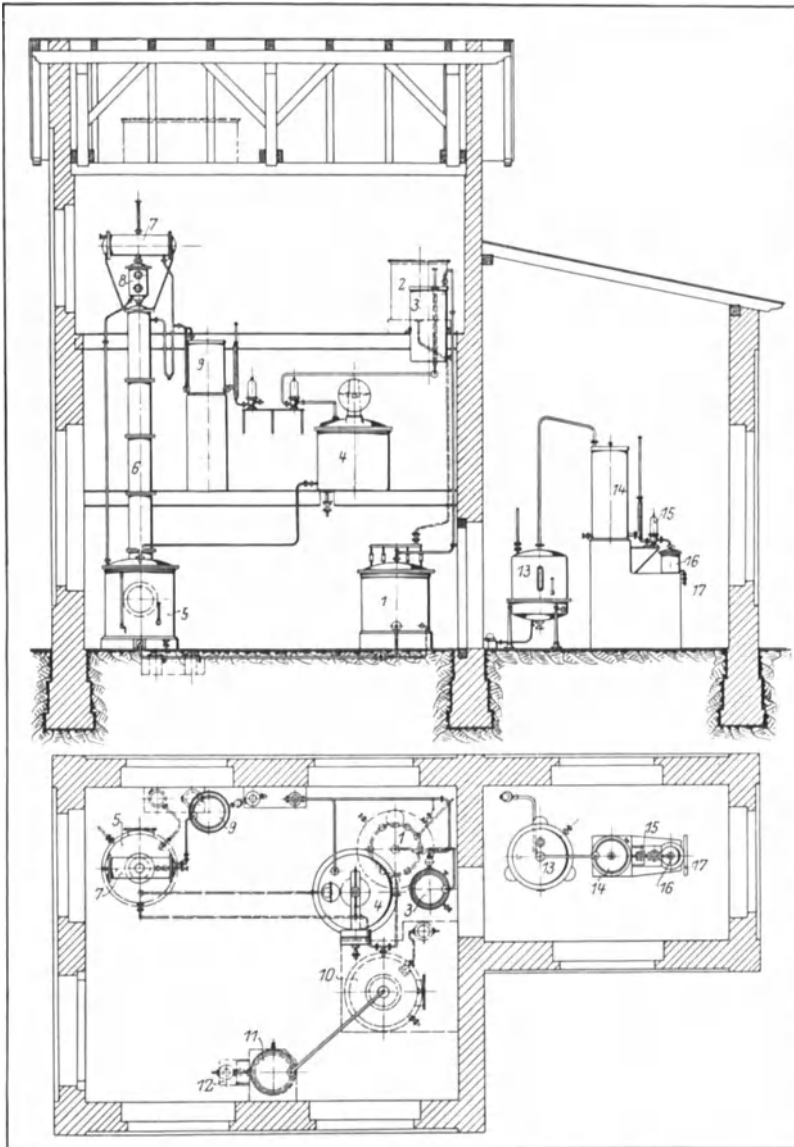


Abb. 23. Ätherfabrikanlage (J. C. Eckelt, Berlin).

Das Mischverhältnis kann mit einer hinreichenden Genauigkeit nach Fleischer und Frank (Chem.-Zeit. Bd. 31, S. 665. 1907) folgenderweise kontrolliert werden: In einem kalibrierten Glaszylinder mit Glasstopfen mischt man 10 ccm des fraglichen Gemisches mit 5 ccm Wasser und 5 ccm Benzin und schüttelt es durch. Nach einigen Minuten teilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die untere enthält den wässrigen Alkohol, die obere das Äther-Benzingemenge. Nach

Ablesen des Volumens der beiden Schichten und Abzug von je 5 ccm ergibt sich das Verhältnis des Äthers und Alkohols. Z. B. die untere Schichte ergab beim Ablesen 9 ccm die obere 11 ccm, so wird der Alkohol $9 - 5 = 4$ ccm, der Äther $11 - 5 = 6$ ccm betragen, das Verhältnis entspricht der geforderten 60% Äther und 40% Alkohol enthaltenden Mischung.

Das Vorbereiten der Spinnmasse.

Die eigentliche Kunstseidefabrikation setzt mit der betriebsmäßigen Herstellung der Spinnmasse, des Kollodiums, ein. Das Auflösen der Kollodiumwolle, das Filtrieren der gewonnenen stark viskosen Lösung wird in separaten, mit entsprechenden mechanischen Hilfsapparaten ausgerüsteten Betriebsräumlichkeiten vorgenommen. Das Hantieren mit leicht brennbaren flüchtigen Lösungsmitteln und mit einem Explosivstoff erfordert das Einhalten gewisser Sicherheitsmaßregeln, die der jeweiligen Arbeitsweise angepaßt werden müssen.

Um die gebräuchlichen Arbeitsweisen der betriebsmäßigen Vorbereitung der Spinnmasse verständlich zu machen, müssen wir den eigentlichen Zweck der Vorbereitung etwas eingehender betrachten.

Die aufzulösende feuchte Kollodiumwolle enthält verschiedene in Ätheralkohol unlösliche Stoffe, wie nicht nitrierte Baumwolle, beim Waschen hineingeratene aus den Bottichen und Körben stammende Holzpartikeln, Sand, Staub, usw., die aus der fertigen Lösung unbedingt entfernt werden müssen, um das Verstopfen der Leitungen, hauptsächlich aber der Spinnorgane, zu verhüten. Bei dem Filtrieren, das unmöglich mit vollständigem Ausschluß der Luft — oder innertem Gase — praktisch durchzuführen ist, muß die Masse noch der Ruhe überlassen werden, damit die Luft — oder das Gas — auf die Oberfläche steigend, sich wieder entfernen kann. Auch hat diese Lagerung der Spinnmasse noch einen weitem wichtigen Grund. Die Erfahrung lehrte, daß längere Zeit lagernde Lösungen einen gewissen Reifeprozess — dessen eigentlicher Grund noch keinesfalls erklärt worden ist — durchmachen, wodurch die Masse wesentlich leichter verspinnbar wird.

Die Vorbereitungsarbeiten bestehen demnach aus drei Manipulationen, aus dem Auflösen, dem Filtrieren und dem Lagern, die einzeln auf verschiedene Weise praktisch ausgeführt werden.

Das Auflösen geschieht in Behältern, meistens schmiedeeisernen Kesseln, die entweder mit einem Rührwerk ausgerüstet oder um ihre Längsachse durch einen Schneckenantrieb drehbar aufgestellt sind. Um das Rosten und das Verunreinigen des Kollodiums dadurch zu verhüten, sind die Kessel innen mit stark verzinnem Kupferblech verkleidet. Ein oberes, weites, verschraubbares Mannloch erlaubt das Eintragen der Kollodiumwolle, ein unterer, gegenüberliegender Stutzen mit Gewinde das Anschließen an eine Leitung. Das Füllen dieser Auflösungsgefäße, der *Malaxeure*, wie sie allgemein bezeichnet werden, geschieht, indem die abgewogene Menge der Kollodiumwolle von bekanntem Wassergehalt partienweise eingetragen und gleichzeitig mit der aus einem hochstehenden Reservoir zugeführten entsprechenden Menge Ätheralkoholmischung befeuchtet wird. Nach beendetem Eintragen werden die Mischflügel oder der Kessel selbst bei verschraubtem Mannloch in Bewegung gesetzt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes muß meistens rasch ausgeführt werden, weshalb man sich mit einer annähernden Bestimmung begnügt. Aus der aufzulösenden Kollodiumwolle werden einige Muster genommen und davon je 5 g im Laboratorium abgewogen. Auf kleinen, aus feinem Aluminiumdrahtgeflecht durch Aufbiegen der vier Seiten hergestellten Tassen breitet man die Proben aus und trocknet sie in einem Trockenschrank. Der Trockenschrank weicht von den allgemein üblichen in mancher Hinsicht ab. Er besteht aus einem seitlich

zu öffnenden Schrank, in welchen die Tassen eingeschoben werden können, doch fehlen Boden und Decke gänzlich. Statt des Bodens ist 2 bis 3 cm unterhalb des Schrankes eine Kupferschlange mit möglichst vielen Windungen, durch welche Dampf oder siedendes Wasser zirkuliert, angebracht. Als Schrankdeckel wird eine Asbestplatte mit mehreren Löchern aufgelegt. Das Thermometer ist durch die Mitte der Platte gesteckt und soll während des Trocknens auf 60° C. gehalten werden. Wie leicht einzusehen, erlaubt diese Anordnung ein lebhaftes Aufwärtsströmen der warmen Luft, und das Trocknen erfolgt sehr rasch. Das forcierte Trocknen der immerhin etwas sauren Nitrozellulose endet oft mit einer Explosion, doch ohne bei dieser Anordnung einen nennenswerten Schaden anzurichten, während ein geschlossener Schrank unbedingt zertrümmert würde.

Nach einer halbstündigen Trocknung werden die Muster wieder gewogen und das Mittel der gefundenen Werte als Feuchtigkeit in Betracht gezogen.

Das Mengenverhältnis der aufzulösenden Kollodiumwolle zu dem Ätheralkoholgemenge wechselt je nach den Eigenschaften der Nitrozellulose und auch nach dem beim Spinnen verwendeten Druck. Die meisten Fabriken stellen Spinnmassen her, in welchen auf 20 Gewichtsteile trockener Kollodiumwolle 100 Vol.-Teile Melange (Ätheralkohol) genommen wird.

Nach Graf Chardonnet soll das spez. Gewicht eines normalen Kollodiums bei 20° C 0,88 betragen. Er berechnet das Volumen, indem er für die trockene Nitrozellulose halb soviel Liter in Betracht zieht, als sie Kilogramm wiegt. Z. B. das Volumen eines Kollodiums, das mit 28% feuchter Nitrowolle hergestellt wurde, wäre: 100 kg feuchte Nitrowolle enthalten 72 kg Trockensubstanz, 28 kg Wasser und 360 l Melange, also $\frac{72}{2} = 36$ l Nitrowolle, 28 l Wasser und 360 l Melange ergeben 424 l Kollodium.

Diese Umrechnung, wenn auch nicht einwandfrei, entspricht den praktischen Anforderungen vollkommen und ist in den Betrieben ziemlich allgemein verbreitet.

Nach erfolgtem Auflösen, für welches man in der Praxis mindestens 8 Stunden rechnet, wird die Mischtrommel oder deren Rührwerk abgestellt und der Inhalt, nunmehr das Kollodium, eine träge, honiggelbe Substanz, filtriert.

Da die Chardonnet-Kunstseidefabriken nur noch reines Kollodium — ohne fremde Zusätze — und nach dem sog. Trockenspinnverfahren arbeiten, hätte es wenig Zweck, die zahllosen, kaum je zur Bedeutung gelangten kombinierten Spinnmassen und deren Spinnweise zu beschreiben. Dr. Karl Süvern stellte in seinem Buche über „Die künstliche Seide“ auch die diesbezüglichen Patente zusammen; ebenda sind ebenso die geschichtlich interessanten Verfahren aufzufinden.

Das Filtrieren des sehr viskosen Kollodiums kann nur mit hohem Druck genügend rasch vorgenommen werden und hierzu dienen ganz speziell konstruierte Maschinen. Bis zum Jahre 1906 wurde das Filtrieren nahezu ohne Ausnahme mittels Druckluft bewerkstelligt. Die schon beschriebene drehbare Mischtrommel wurde so starkwandig ausgeführt, daß sie einen Druck von mindestens 30 Atm. mit absoluter Sicherheit aushalten konnte. Zwei Phosphorbronzehähne, in der Längsrichtung zu beiden Seiten des Mannloches angebracht, erlauben das Verbinden mit entsprechenden Leitungen und dadurch das Zuführen der Druckluft bzw. nach erfolgtem Auspressen des Kesselinhaltes das Wiederablassen der komprimierten Luft. Den mit Gewinde versehenen untern Stützen der Mischtrommel verbindet man nach Entfernen der Verschlusskappe mit der zu den Filtern führenden Leitung und den einen eben erwähnten oberen Hahn mit der Druckluftleitung. Das Kollodium wird nach den Filtern gedrückt, passiert die Filterkörper und tritt durch eine Sammelleitung in das Kollodiumreservoir. Ist die Mischtrommel entleert, so wird die Druckluftzuleitung verschlossen, der zweite Hahn mit der Ableitung, die früher ins Freie mündete und jetzt nach der Zurückgewinnungsanlage führt, verbunden und die mit Ätheralkoholdämpfen geschwängerte Druckluft abgelassen. In der Abb. 24, photographische Aufnahme einer Kollodium-Herstellungs- und Filtrieranlage, sind rechter Hand die eben beschriebenen Mischtrommeln, über welche die

Druckluft- und die Ätheralkoholzuleitungen, die letzteren weiß angestrichen, angeordnet sind. Die vorletzte Trommel wird eben beschickt, die Lore mit den mit Kollodiumwolle gefüllten Weidenkörben steht vor der Trommel. Die letzte Mischtrommel steht unter Druck, die Druckluftleitung ist mit ihr verbunden.

Seit dem Jahre 1906 gaben die meisten Kunstseidefabriken das Filtrieren mit Druckluft auf und änderten dementsprechend ihre Einrichtungen. Die rotierenden Kessel wurden nicht mehr benützt oder nur noch mit schwachen Wänden ausgeführt und dafür stabile mit Rührwerk oder mit Knetflügeln versehene bevorzugt. Der beibehaltene Ablaßstutzen erlaubt die Verbindung mit einer weiten Leitung, die zu dem tiefer gelegenen sogenannten Kollodiumkompressor führt, welcher dann mit den Filtern in Verbindung steht.

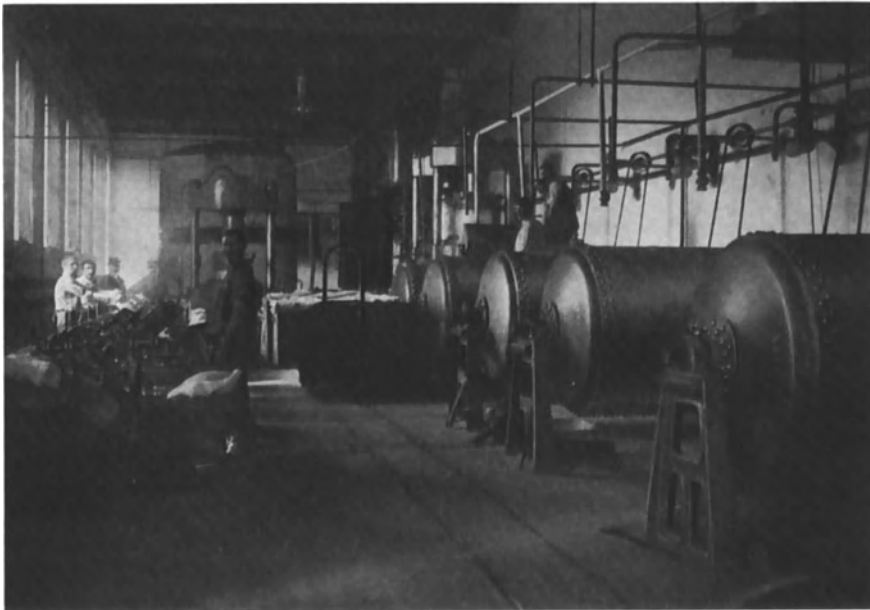


Abb. 24. Kollodiumherstellungsanlage.

Der Kollodiumkompressor, richtiger die Kollodiumpresse, ein großes, senkrecht stehendes Gehäuse, dessen Kolben durch zwei symmetrisch angebrachte, mit Wasserdruck bewegte, kleinere Kolben gehoben werden kann, füllt sich beim Hochstand des Kolbens mit durch die Leitung und Hahn zufließendem Kollodium. Nachdem der Zufluß gesperrt und der gegenüber angebrachte, zu der Filterleitung führende Hahn geöffnet ist, wird der Kolben ebenfalls mit Wasserdruck hinuntergetrieben und dadurch das Kollodium zu den Filtern bzw. durch die Filterkörper nach den schon erwähnten Sammelreservoirs gedrückt. Auf der Abb. 24 sind drei Kollodiumkompressoren ersichtlich, zwei knapp hinter der letzten Mischtrommel und einer links hinter den Nitrozellulosekörben.

Die Filter besitzen eine dem großen Druck von 30 bis 60 Atm. entsprechende Konstruktion und kommen neuerdings in zwei Ausführungsarten in Verwendung. Die gebräuchlicheren sogenannten Tellerfilter bestehen aus zwei ganz flachen, sehr stark gebauten Pfannen, von welchen die erste, auf einem gußeisernen Gestell wagerecht und mit der Öffnung aufwärts gerichtet, unverrückbar angebracht ist. Die zweite, mit der Öffnung gegen die erste gerichtete Pfanne ist als kippbares

Gehäuse ausgebildet. Durch starke Flügelschrauben können die zugeklappten beiden Teile fest geschlossen werden. Die aufklippbare Pfanne wird durch eine aus Phosphorbronze bestehende, mit zahlreichen Löchern versehene starke Platte, die sich dem Rande der Pfanne dicht anschmiegt, von der untern Pfanne getrennt. Zwischen den beiden Pfannen wird das eigentliche Filter, meistens eine $1\frac{1}{2}$ bis 2 cm starke Watteschicht (Baumwollvlies) beiderseitig mit grobem Baumwolltüll belegt, eingeklemmt. Das Kollodium wird der unteren Pfanne zugeführt und, nachdem es die an die Phosphorbronzeplatte gedrückte Baumwollschicht passiert hat, gelangt die filtrierte Masse durch eine kurze Leitung in die nach der Kollodiumpresse oder den Kollodiumreservoir führende Sammelleitung. Um einzelne Filter aus dem Prozeß ausschalten zu können, ist die Zu- und Ableitung mit je einem Hahn versehen. Ein kurz nach dem obern Hahn



Abb. 25. Filtrationsanlage.

angebrachtes Schauglas erlaubt die Beobachtung des Filtrierens. Das Aufklappen des sehr schweren Oberteiles erleichtert ein entsprechend angebrachtes Gegengewicht. Links bzw. in der Mitte auf den Abb. 24 und 25 ist je eine Batterie doppelreihig angeordneter Tellerfilter zu sehen.

Die aus Baumwollwatte hergestellten Filtervliese müssen aus tadellosem Material bestehen und, da sie nur einmal zu verwenden sind, bedeutet das eine immerhin bedeutende Belastung der Betriebskosten. Bestrebungen, Kollodium und unlösliche Verunreinigungen enthaltende Filter wieder gebrauchsfähig zu machen, fehlten zwar von jeher nicht, doch der praktische Erfolg entsprach nicht vollauf den Erwartungen. Der nächstliegende Gedanke, das Kollodium durch Ätheralkohol zu entfernen, wurde als zu umständlich bald verworfen und das Auswaschen bzw. das Zersetzen des Kollodiums durch die Denitrierflüssigkeit mit darauffolgendem Waschen in fließendem Wasser, Trocknen und Ausstauben der Filter verbreitete sich in allen Kunstseidefabriken. Diese Art der Zurückgewinnung der Filter ist zwar unvollkommen, weil nach höchstens zweimaligem Auswaschen das Filter als solches unbrauchbar wird, doch bedeutet es entschieden eine große Ersparnis.

Wesentlich billiger gestaltet sich das Arbeiten mit den sog. Filtertüchern, aus Leinen oder Baumwolle gearbeitete Gewebe, die in der chemischen Industrie für Filtrierzwecke schon seit sehr langer Zeit in Gebrauch stehen. Das Filtrieren des Kollodiums durch diese

Tücher gelingt ebenso tadellos wie durch das Baumwollvlies und bei halbwegs schonender Behandlung lassen sie sich sehr oft reinigen und wiederverwenden.

Die Zahl der verwendeten Filter richtet sich natürlich nach der Größe der Anlage und der Leistungsfähigkeit der einzelnen Filter. Es sind Anlagen bekannt, wo nur 16, andere, wo über 200 Stück in Betrieb stehen.

Die zweite Ausführungsart der Kollodiumfilter, das sog. Kammer- oder Rahmenfilter scheint über das Versuchstadium noch nicht herausgelangt zu sein. Ähnlich der in den Zucker-, Farben- usw. Fabriken verwendeten Filter, doch für einen großen Druck gebaut, weisen sie den Tellerfiltern gegenüber keine besonderen Vorteile auf, wenigstens soweit es sich um das Filtrieren unter sehr hohem Druck handelt.

Die Kollodiumreservoirs oder Kollodiumlagerkessel sind meist aus Hälften zusammengesetzte, innen mit verzinnem Kupferblech verkleidete, genietete, stehende Kessel aus Walzblech. Die Wandstärke richtet sich danach, ob sie für höheren Druck beansprucht werden oder nur als Behälter für Kollodium Verwendung finden. Im letzteren Falle pflegt man sie auf hochaufgemauerte Söckel zu stellen, um das freie Abfließen des Kollodiums nach den Pressen zu ermöglichen. Auf den beiden Abb. 24 und 25 ist links im Hintergrund ein mit weiß getünchter Isoliermasse umhülltes Kollodiumreservoir sichtbar. Die Zuführungsleitung mündet seitlich, ungefähr in der Mitte ein, am tiefsten Punkt ist der mit Ventil versehene breite Abflußstutzen, der den Anschluß an die Kollodiumpresse vermittelt. Vom höchsten Punkt des Kessels führt eine am Ende umgebogene Entlüftungsleitung durch das Hausdach ins Freie. Um den Kesselinhalt den Temperaturschwankungen weniger auszusetzen, pflegt man die Lagerkessel noch durch eine Isoliermasse zu schützen.

Im Filterraume sind meistens auch noch die sog. Spinnkompressoren untergebracht — in den Abb. 24 und 25 rechts in der Mitte zwei gleiche Maschinen —, welche die Spinnmaschinen mit dem nötigen Kollodium versehen.

Kunstseidefabriken, die nicht mit Luftdruck arbeiten, verwenden Spinnkompressoren, vollkommen ähnlich den früher beschriebenen Kollodiumkompressoren. Durch den einen Hahn fließt unter dem mit Wasserdruck gehobenen Kolben aus dem Vorratskessel Kollodium zu, das durch den zweiten Hahn beim Herunterpressen des Kolbens nach den Spinnereileitungen gedrückt wird. Dieser Druck, der Viskosität des Kollodiums entsprechend geregelt, wechselt in den verschiedenen Anlagen je nach den Bedingungen zwischen 30 bis 60 Atm.

Betriebe, die das Filtrieren mittels Druckluft ausüben, vermeiden manchmal auch die Spinnkompressoren und spinnen ebenfalls mit Zuhilfenahme von Druckluft. In diesem Falle verwendet man sehr starkwandige, kleinere, stehende Kessel, welche durch einen entsprechend großen Hahn mit Kollodium gefüllt werden. Die oben eingeleitete Druckluft fördert das Kollodium durch den zweiten Hahn nach der Spinnereileitung. Manometer und einstellbares Sicherheitsventil erlauben das genaue Einhalten des nötigen Druckes.

Ob das Kollodium mit Kompressoren oder mit Luftdruck filtriert wird, das einmalige Filtrieren genügt nicht vollkommen, und man läßt das ausgeruhte (reife) Kollodium noch eine kleinere Filterbatterie passieren, bevor es nach der Spinnerei oder zu den Lagerkesseln geführt wird.

Um den Spinnprozeß ja nicht zu unterbrechen, müssen von den Spinnkompressoren oder von den Preßkesseln mindestens zwei aufgestellt sein, damit, während der eine für die Spinnerei arbeitet, der andere mit Kollodium gefüllt werden kann.

Der zur Bedienung der Kollodiumkompressoren nötige Wasserdruck wird durch die allgemein bekannten doppelwirkenden Hochdruck-Wasserpumpen ge-

liefert, welche jedoch, um die ruckweise ausgeübten Stöße in ganz gleichmäßigen Druck zu verwandeln, erst durch einen Akkumulator mit den Kollodiumkompressoren verbunden sind. Zumindest zwei Wasserdruckaggregate stehen beständig im Betrieb, um die Arbeit der Spinnkompressoren von dem filtrierenden Kompressor völlig unabhängig zu gestalten.

Die Druckluft wird durch die ebenfalls allgemein bekannten Druckluftkompressoren erzeugt. Für die Gleichmäßigkeit des Druckes sorgt ein dazwischen geschalteter, mit Manometer versehener Druckluftkessel.

Allgemein wird in den Kunstseidebetrieben das Bewegen des Kollodiums zum Filtrieren, Lagern und Verspinnen auf zwei, streng genommen auf drei Arten vorgenommen. Für das Entleeren der Mischtrommeln, gleichzeitiges Filtrieren, Transportieren und für das Verspinnen des Kollodiums wird entweder nur Druckluft verwendet oder aber werden diese Arbeiten nur mit Wasserdruck bewerkstelligt. Die dritte Möglichkeit wird durch das Kombinieren der beiden ersten geschaffen und gelangt in den Großbetrieben derart zur Ausführung, daß das Spinnen mit Wasserdruck, alle anderen Arbeiten mit Luftdruck bewältigt werden. Unwillkürlich drängt sich die Frage auf, welche von den drei Betriebsarten die zweckdienlichste sei.

Das Arbeiten nur mit Druckluft setzt nach der Fertigstellung des Kollodiums ein. Das Herausdrücken der Masse aus den Mischtrommeln und gleichzeitiges Weiterführen durch die Filter bis zu den Lagerkesseln besorgt der hohe Luftdruck, weshalb besonders stark gebaute Mischtrommeln und Filter nötig sind. Um ein zweites Filtrieren und das Transportieren des Kollodiums nach den Spinnreservoirs zu ermöglichen, sind die großen Lagerkessel und die zweite Filterstation ebenfalls dem hohen Druck entsprechend herzustellen, desgleichen die Spinnreservoirs, die das Kollodium der Spinnerei zuführen. Der direkten Druckluft sind demnach die Mischtrommeln, die Lagerkessel und die Spinnreservoirs ausgesetzt, in welchen das Kollodium während des Betriebes allmählich durch Druckluft ersetzt wird. Der oberhalb des Kollodiums sich bildende Raum enthält demnach während des Betriebes das 30 bis 40fache Volumen — entsprechend dem Drucke, den man bei diesem Verfahren nicht zu hoch wählt — an Ätheralkoholdämpfen geschwängelter Luft, also eines der explosivsten Gemische, das durch irgendeine Ursache entflammt, die schrecklichste Wirkung ausüben muß. Dieses Verfahren birgt demnach Gefahrenmomente in sich, die mit absoluter Sicherheit weder zu beheben noch vorzuzusehen sind.

Welch verheerende Wirkung ein unter Druck stehendes Gemenge von Ätheralkohol und Luft bei Entzündung ausüben kann, beweist die Explosion einer Mischtrommel (Malaxeur), die vor vielen Jahren in einer ausländischen Chardonnet-Kunstseidefabrik stattgefunden hat.

Die photographische Aufnahme (Abb. 24) besitzt dadurch ein besonderes Interesse, daß sie zufälligerweise vier Tage vor der Explosion entstand und den Arbeitsraum mit der Einrichtung, sogar mit den Arbeitern zeigt, von denen sechs um ihr Leben gekommen sind. Die rechts stehenden Mischtrommeln besaßen die Länge von 2 m und einen Durchmesser von 1 m, ihr Inhalt betrug annähernd 2 cbm. Aus 25 mm starkem Kesselblech hergestellt, waren sie noch seitlich durch vierfach genietete Überlappungen, das Mannloch durch dreifach genietetes Doppelblech verstärkt. Die Innenverkleidung bestand aus 2 mm starkem, gut verzinnem Kupferblech. Die um ihre Längsachse drehbaren Kessel wurden durch, durch die Transmission angetriebene Schneckenräder in Bewegung gehalten. Der normale Betriebsdruck betrug 30 Atm. — wie wir sehen, weit unterhalb der den Dimensionen entsprechenden Festigkeitsgrenze der Kessel — und konnte auch nicht erhöht werden, ohne die Plomben der beiden Sicherheitsventile des im Nebenraum befindlichen Luftkompressors zu beschädigen.

Die von links gerechnet dritte Mischtrommel explodierte in dem Augenblick — wie es später mit Sicherheit festzustellen war —, als der Arbeiter, aus dem eben ausgedrückten Kessel, nach Absperrern der Druckluftleitung den Druck wieder nehmen wollte, also als er den Entlüftungshahn des Kessels öffnete. In diesem Moment enthielt der Malaxeur durch

die auf 30 Atm. zusammengepreßte, mit Ätheralkoholdämpfen gesättigte Luft ein explosives Gemisch, das unter normalem Druck einen Raum von etwa 60000 l einnehmen würde.

Die Kraft der Explosion zerriß den Kessel in vier Teile. Ein 385 kg schweres Stück — der obere Teil des Mantels — wurde 600 m weit fortgeschleudert. Das zweite, etwa 700 kg wiegende Stück — die eine Stirnwand mit einem großen Teil des Mantels — lag von seinem ursprünglichen Platz nur 4 m entfernt auf dem eingestürzten Dach, was die Folgerung erlaubt, daß es sich vorerst zumindest etwas über die Dachhöhe erheben mußte. Der dritte Teil — die andere Stirnwand — traf in seinem Flug einen 5 m hoch und 155 m entfernt aufgestellten starken Kessel, drückte ihn gehörig ein, prallte zurück und gelangte zur Erde. Endlich der vierte, genau 106 kg schwere Teil — die dreifach vernietete Mannlochverstärkung mit einem kleinen Teil des Mantels — wurde erst drei Wochen nach der Explosion im freien Felde, in einer Entfernung von 940 m, nur mit der Spitze des Mantelteiles aus der Erde hervorragend, aufgefunden. Abgeschorene Nieten sammelte man in der Umgebung bis auf 3 km Entfernung.



Abb. 26. Kollodiumherstellungsanlage nach der Explosion.

Der den Hahn öffnende Arbeiter und ein zweiter unweit stehender, wurden in Stücke zerrissen. Weitere drei, die Filter bedienenden Arbeiter lagen bei den Filtern, vollkommen verkohlt, ohne jedoch auch nur in geringstem verstümmelt zu sein, während einen eben zurückkehrenden Filterarbeiter die umgelegte Wand unmittelbar vor dem Gebäude erdrückte. Das siebente Opfer war ein junges Mädchen aus der benachbarten Spinnerei, das durch die weggerissene Tür schwer verletzt, nach einigen Stunden verschied. Von dem im Raume befindlichen Arbeitern kam ein einziger mit dem Leben davon, wunderbarerweise sogar ohne schwere Verletzungen, der Kollodiumkompressor-Wärter, der dicht hinter der enorm massiven Presse stehend nicht nur gegen Sprengstücke, sondern auch gegen die Stichflamme geschützt war.

Abb. 26 zeigt denselben Raum, den wir in Abb. 24 sehen können, nach der Explosion. Vor den weiß getünchten, isolierten Kollodiumlagerkesseln (4 Stück) ist noch der stehende Kompressor sichtbar.

Die ganze frontale Wand des 45 m langen Arbeitsraumes wurde, ohne zertrümmert oder weggeschleudert zu werden, einfach auf die Erde hingestreckt, sogar die Fensterrahmen hielten fest. Das Dach, durch den Druck erst gehoben, dann seiner Stütze beraubt, stürzte ein. Die massivere parallele Wand ist des Bewurfs teilweise beraubt und durch einen Ständer der explodierten Mischtrommel sozusagen durchschossen worden. Die aus 32 Filtern

bestandene Batterie war verschoben, teilweise zertrümmert (Abb. 27, im Vordergrund die Tellerfilter). Die den explodierten benachbarten Mischtrommeln samt ihren Lagerböcken und Schneckenantrieben wurden aus dem Fundament gerissen und umgestürzt.

Die eigentliche Ursache der Explosion konnte nicht entdeckt werden. Leichtsinns, Unachtsamkeit waren nach gewissenhaft durchgeführter und deshalb überzeugend wirkender Untersuchung auszuschalten. Wenn wir das eigenartige Verhalten der Dämpfe mancher leichtflüchtigen Substanzen — Äther, Benzin usw. — vor Augen halten, dürfte die Explosionsursache mit Wahrscheinlichkeit auf elektrische Entladung zurückzuführen sein.

Um die Gefährlichkeit des mit Druckluft arbeitenden Betriebes zu verhüten, schien der sicherste Weg, die Luft als Kraftvermittler gänzlich auszuschließen und das Bewegen des Kollodiums nur auf Maschinen zu übertragen. So bildete sich das schon früher geschilderte Verfahren aus, welches das Bewegen, Filtrieren



Abb. 27. Filteranlage nach der Explosion.

und Verspinnen des Kollodiums auf dem Prinzip der Bramahschen Presse fußend, durch große mit Wasserdruck bewegte Kolbenpressen, den Kollodiumkompressoren, durchführte.

Das Kollodium wird ebenfalls in den Malaxeuren hergestellt, die nicht mehr auf großen Druck bemessen sein müssen, da aus ihnen die Masse durch entsprechend weite Leitungen, durch ihr eigenes Gewicht zu den tief gestellten Kollodiumkompressoren fließt. Desgleichen sind die Kollodiumlagerkessel ebenfalls nicht auf Druck berechnet und kann die Masse aus ihnen frei nach den Kompressoren abfließen, da die ersteren in entsprechender Höhe angebracht sind. Das beim Filtrieren und Spinnen stattfindende Drücken des Kollodiums besorgen die Druckkolben der Kollodiumkompressoren und da hierbei jede Gefahr gänzlich ausgeschlossen ist, kann der Druck sehr hoch, so hoch als es die Bauart der Apparate und Leitungen zuläßt, gesteigert werden. Man pflegt auch bei diesem Verfahren tatsächlich einen wesentlich höheren Druck —

40 bis 60 Atm., evtl. noch darüber — als beim vorher geschilderten zu verwenden.

Wie ersichtlich, ist diese Fabrikationsmethode vollkommen gefahrlos, abgesehen von der Gefahr, die das Hantieren mit feuergefährlichen und leicht flüchtigen brennbaren Stoffen überhaupt in sich birgt, und würde das Druckluftverfahren auch in jeder Hinsicht übertreffen, besäße sie nicht zwei Nachteile:

Der erste, der finanzielle Nachteil, daß die Anschaffungskosten wesentlich, die Instandhaltungs- und Betriebskosten erheblich höher sind als bei der vorigen Betriebsmethode. Die großen, sehr stark gebauten Kollodiumkompressoren, von denen zumindest fünf Stück erforderlich sind, sind sehr kostspielig und ihre Instandhaltung — wie z. B. das oft nötige Einsetzen der teureren Dichtungsringe, Verpackungen, dann die Reparatur der leicht zu beschädigenden verzinnten Kupferverkleidungen — ist ebenfalls mit beständigen Auslagen verbunden.

Der zweite Nachteil ist, daß mit Spinnkompressoren trotz der präzisesten Konstruktionen niemals der gleichmäßige Einzelfaden erreicht werden kann als mit den Druckluftkesseln. Es liegt in der Natur der Sache, daß der Kolben des Kompressors in seiner Führung an verhältnismäßig großer Fläche, an Dichtungsmaterial und Dichtungsringen anliegend, starke Reibung erleidet. Diese Reibung ändert sich beim Bewegen des Kolbens von Millimeter zu Millimeter und beeinflußt natürlich auch den ausgeübten Druck. Wieweit diese relativ rasch aufeinander folgenden Druckschwankungen auf den gesponnenen Einzelfaden einwirken, zeigten erst langwierige, praktische Versuche, deren Ergebnis kurz wie folgt zusammengefaßt werden kann: mit sog. eingelaufenen Spinnkompressoren erzeugte Einzelfäden — undenitriert — weisen Querschnittsdifferenzen von 8 bis 17⁰/₁₀, neu gedichtete, noch nicht eingelaufene von 14 bis 33⁰/₁₀ auf. Ganz unglaublich erscheinende Werte, da man doch annehmen sollte, daß die Elastizität der Metalleitungen und die des Kollodiums selbst die aufeinanderfolgenden feinen Stöße bis zu einem gewissen Grad ausgleichen müßte.

Bei diesem Verfahren wird noch als störend empfunden, daß das Kollodium mit großen, sich reibenden Metallflächen — sogar nach dem Filtrieren — in Berührung kommt (Kolben und Gehäuseflächen), wodurch es niemals so rein erhältlich ist wie beim Druckluftverfahren.

Die dritte Betriebsart wäre die kombinierte, wo also für das Filtrieren der mit Wasserdruck betriebene Kollodiumkompressor und für das Spinnen der mit Druckluft bediente Kollodiumkessel genommen wird. Die größten Nachteile der zwei früheren Verfahren können so auf ein Minimum beschränkt, dafür sämtliche Vorteile vereinigt werden. Nur noch die verhältnismäßig kleinen Preßkessel können ein explosives Gasgemenge enthalten, doch auch das läßt sich vermeiden, wenn statt Luft, Kohlensäure oder inerte, saurestofffreie Gase genommen werden, was gegenwärtig kaum mehr auf Schwierigkeiten stößt, um so weniger, da doch nur noch von kleinen Mengen die Rede ist.

Somit hätten wir in dieser letzten kombinierten Betriebsweise die praktischste Art der Vorbereitung des Kollodiums gefunden und fügen noch hinzu, daß in den meisten Fabriken tatsächlich diese eingeführt wird.

Noch einmal will ich auf das Druckluftverfahren mit der Bemerkung zurückkommen, daß im Falle die Kompressoren statt mit Luft mit sauerstofffreien Gasen gespeist würden, also in die Malaxeure, Kessel usw. kein Sauerstoff mehr geräte, diese Betriebsmethode entschieden als die praktischste und billigste zu entwickeln wäre. Die Frage ist insofern zeitgemäß, als wegen der Zurückgewinnung des Alkohols und des Äthers die aus den verschiedenen Kesseln stammenden Gase nicht mehr nutzlos ins Freie, sondern zu der Zurückgewinnungsanlage geleitet werden. Es bildet keine großen technischen Schwierigkeiten,

diese sauerstofffreien Gase nach Entziehung des Ätheralkohols wieder nach den Luft- bzw. Gaskompressoren zu leiten. Einige Fabriken haben diesen neuen Weg bereits eingeschlagen und berichten von hervorragenden Resultaten.

Nach allen Verfahren muß das Kollodium zur Entfernung der nicht löslichen Fremdkörper unbedingt filtriert werden. Um die die Fadenbildung oder Fadenfestigkeit beeinflussenden Teilchen auch sicher zu entfernen, wird ein zweites, ja sogar — wie wir das sehen werden — in den Spinnmaschinen ein drittes und viertes Filtrieren eingeschaltet. Damit das Kollodium gut filtrierbar und gut verspinnbar sei, muß die Nitrozellulose, aus der es hergestellt ist, Eigenschaften besitzen, die mit ihrer scheinbaren chemischen Zusammensetzung, wie das schon erwähnt wurde, leider kaum in Beziehung stehen. Der Praktiker beurteilt mit ziemlicher Sicherheit die Brauchbarkeit der frischen Lösung, doch keinesfalls die der noch ungelösten Kollodiumwolle. Um unangenehme Überraschungen zu vermeiden, ist die weitestgehende Untersuchung möglichst noch vor dem Ansetzen (Bezeichnung im Betrieb für das Füllen der Malaxeure) zu empfehlen.

Diese Untersuchung soll sich zumindest auf 1. die Feuchtigkeit, 2. den Stickstoffgehalt, 3. das Aussehen im Polarisationsmikroskop, 4. die Viskosität und 5. die Filtrierbarkeit erstrecken.

Betreffs der Ausführung der Untersuchungen kann, wie das schon wiederholt geschehen ist, auf Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden hingewiesen werden. Folgende Bemerkungen sollen noch als Ergänzung dienen:

Die Feuchtigkeit ist ganz genau zu bestimmen, um den Stickstoffgehalt auf Trockensubstanz berechnen zu können. Stickstoffgehaltsbestimmung, wie im Bd. I, S. 199 und 781 bzw. Bd. II, S. 1246 des genannten Werkes beschrieben. Viskositätsbestimmung, meistens nach Cochius — oft nach eigenen Methoden — Bd. II, S. 1251.

Das Aussehen der Nitrozellulose im Polarisationsmikroskop ist in der Fachliteratur verschiedentlich erwähnt, ohne daß dem Bilde bei der Beurteilung der Nitrowolle eine bestimmte Rolle zugewiesen wäre. Weit entfernt, hier irgendwelche diesbezüglich kritischen Bemerkungen einzuschalten, will ich nur bemerken, daß man das Bild zwischen gekreuzten Nikols für die Beurteilung der Löslichkeit und Filtrierbarkeit der Kollodiumwollen sehr bald als ein ganz vortreffliches Hilfsmittel kennen lernt, wenn vergleichende Versuche erst den Schlüssel dafür finden lassen. Betont soll sein — und vielleicht liegt hier der Grund der Mißerfolge —, daß nur wasserfreie Nitrozellulose genügend charakteristische Bilder liefert, weshalb zwei- bis dreimaliges Trocknen in starkem Alkohol und die Betrachtung der Fasern ebenfalls in Alkohol erforderlich ist.

Die Bestimmung der Filtrierbarkeit des Kollodiums ist von größter praktischer Bedeutung. Sie wird leider nicht genügend gewürdigt, wahrscheinlich, weil den meisten Fabriken eine schnelle und doch zuverlässige Methode unbekannt ist. Auch die Literatur beschäftigt sich nicht mit dieser Frage und die wenigen diese Bestimmung — meistens nach eigenen Methoden — ausführenden Betriebe sehen keine Veranlassung, die Aufmerksamkeit der Konkurrenten wachzurufen.

Ein sehr zweckmäßiger und gut vergleichbare Resultate liefernder Bestimmungsapparat ist in Abb. 28 abgebildet.

Auf einem etwa 200 ccm fassenden Glaszylinder *A*, der oberhalb des Bodens einen seitlichen, mit einem Glasstopfen verschließbaren Tubus trägt, ist ein kleiner Trichter *B* aufgeschliffen, der durch die Klammer *E* oder durch ein Kautschukband festgehalten werden kann. Der Zylinder wird auf einen zweiten

stehenden Zylinder *C* gestülpt, an dessen Rand er locker aufsitzt. Der zweite Zylinder ist kalibriert, doch so, daß der 0-Strich der Einteilung in einer Höhe von etwa 5 cm beginnt. Nun setzt sich die Einteilung bis 50 cm fort. Der Teilstrich 25 ist besonders hervorgehoben. Die Arbeitsweise ist die folgende:

In den Zylinder — ohne Trichter — wird die zu untersuchende feuchte Nitrozellulose eingewogen und mit 150 cm Melange begossen, hierauf die abgeschliffene Öffnung mit einer kleinen auf den Schliff passenden runden Glasscheibe verschlossen, die Scheibe festgehalten und der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt. Der Zylinder soll vier oder sechs Stunden — die einmal gewählte Zeitdauer ist bei jeder Bestimmung genau einzuhalten — beiseite gestellt und während dieser Zeit noch öfters durchgeschüttelt werden. Man bereitet anderseits ein kleines Filterchen vor. Aus feiner Seidengaze (Mühlner-Gaze, Seidenpongée) schneidet man ein kreisrundes Stück in der Größe des Glasplättchens aus und taucht es auf einige Minuten in eine Ätheralkoholmischung. Nun ersetzt man das verschließende Glasplättchen des Zylinders, dessen Inhalt nochmals durchgeschüttelt worden, mit dem kurz abgetropften Filterchen, setzt den Trichter auf, klemmt ihn fest und stülpt das Ganze auf den Meßzylinder. Um den Apparat vor Umkippen zu schützen, kann er in einem Stativ befestigt werden. Der Stopfen *D* wird sofort entfernt. Das Filtrieren setzt rasch ein und, sobald die abtropfende Flüssigkeit den 0-Strich erreicht hat, fängt man an die Zeit zu beobachten. Je nach der Filtrierbarkeit der Lösung wird der Teilstrich 25 in kürzerer oder längerer Zeit erreicht, in einem viel längeren Zeitraum der Teilstrich 50.

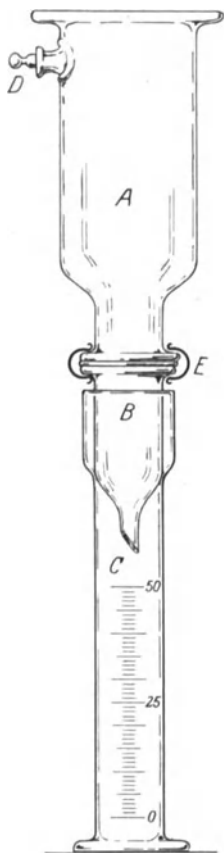


Abb. 28. Kollodiumfiltrierapparat.

Nun haben wir drei Werte, die gesamte Filtrierdauer, dann die Zeit der Filtrierung der ersten 25 cm und die der zweiten 25 cm-Lösung. Bezeichnen wir sie der Reihenfolge nach mit *Z*, *a* und *b*. Je größer *Z*, um so langsamer filtriert natürlich die Lösung, je größer *b* gegenüber *a*, um so ungleichmäßiger ist das Kollodium; ist der Wert $\frac{b}{a}$

sehr groß, so enthält das Kollodium sogenannte gelatinierende Nitrozellulosen, die es für das Spinnen gänzlich ungeeignet machen. Um die Filtrierbarkeit des Kollodiums

mit einer Zahl zu bezeichnen, kann das Verhältnis der drei Werte durch die — übrigens ganz willkürliche — Formel $\frac{Z}{\frac{a}{b}} = F$ angegeben werden (nicht $\frac{b}{a}$), wo

F der Filtrierbarkeitsmodulus genannt wird. Durch einige mit verschiedenen Nitrozellulosen ausgeführten Bestimmungen wird der Beweis geliefert, wie gut vergleichbare Werte auf diese Weise zu erhalten sind und wie sogar die kleinste Abweichung in den Eigenschaften der Nitrozellulosen den Filtrierbarkeitsmodul beeinflusst.

Die Konzentration der zu untersuchenden Lösungen muß unbedingt immer dieselbe sein, was wegen der wechselnden Feuchtigkeit der Nitrozellulosen eine ziemlich schwierig einzuhaltende Bedingung und nur durchführbar ist, wenn

nach vorhergegangener genauer Feuchtigkeitsbestimmung die abzuwiegende Menge des zu untersuchenden Stoffes berechnet wird. Um dem Übelstand vorzubeugen, versuchte man trockene Kollodiumwolle für den Versuch zu verwenden und ihr das fehlende Wasser kurz vor dem Auflösen zuzusetzen. Vergleichende Versuche zeigten jedoch sehr große Abweichungen und bewiesen die Richtigkeit der von Graf Chardonnet aufgestellten Behauptung, daß die physikalischen Eigenschaften der einmal getrockneten Nitrozellulosen von denen der nicht getrockneten abweichen.

Wenn die Untersuchung mit dem beschriebenen Apparat durchgeführt wird, erscheint eine Einwage von 1,5 g oder 3,0 g Trockengewicht entsprechender feuchter Nitrozellulose am zweckdienlichsten zu sein.

Selbstverständlich ist ein gewisser Zusammenhang zwischen Filtrierbarkeit und Viskosität der Kollodiumlösungen unverkennbar und bildet der Vergleich der beiden Werte noch weitere Stützpunkte für die Beurteilung der Spinnlösungen.

Das Verspinnen des Kollodiums.

Für die betriebsmäßige Herstellung des Kunstseidfadens bediente sich Graf Chardonnet ursprünglich des sog. Naßspinnverfahrens und verwendete hierzu eine Maschine (D.R.P. Nr. 56331), welche wegen ihrer Kompliziertheit vom Erfinder selbst bald durch einfachere Konstruktionen ersetzt wurde. Das Prinzip des Naßspinnverfahrens besteht in dem Hineinspritzen des Kollodiums in Wasser und Aufhaspeln der zu einem Faden geronnenen Nitrozellulose. Wenn auch dieses Prinzip für andere Kunstseideherstellungsverfahren noch heute angewendet wird, so verlor es seine Bedeutung für die Nitrosideindustrie vollkommen durch die Erfindung, Kollodium ohne ein Koagulieremittel einfach an der Luft zu verspinnen.

Die Fadenbildung aus Kollodium auf nassem Wege betrachtete Graf Chardonnet stets nur als einen Notbehelf. Er wußte genau, daß genügend konzentrierte Kollodiumlösungen auch an der Luft zu einem Faden ausgezogen werden können, doch die technischen Möglichkeiten, so hoch viskose Lösungen praktisch zu verwenden, fehlten ihm gänzlich; diese wurden erst durch die Einführung der feuchten Nitrozellulosen geschaffen, wodurch es gelang, auch weniger konzentrierte Lösungen, die ihrem Gerinnungspunkte entsprechend nahegebracht sind, zu verspinnen. Das Trockenspinnen ist demnach eigentlich nicht durch die feuchte Nitrozellulose, sondern durch den Wassergehalt des Kollodiums ermöglicht, hängt also nicht — wie Graf Chardonnet behauptete — mit dem chemisch gebundenen Wasser der Nitrozellulose zusammen.

Daß das Trockenspinnen nur mit dem Wassergehalt des Kollodiums in Zusammenhang gebracht werden kann, doch mit dem chemisch gebundenen Wasser der Nitrozellulose nichts zu schaffen hat, beweisen einestells die Verfahren, welche das Trockenspinnen mit 6 bis 45 % Wasser enthaltenden Kollodiumwollen ausüben (Douge Fr. P. 313453, Lacroix Fr. P. 351265), andernteils die Tatsache, daß Kollodiumlösungen, die aus trockener Nitrozellulose und Ätheralkohol mit vorsichtig erfolgter Zugabe von Wasser hergestellt sind, ohne besondere Schwierigkeiten an der Luft verspinnbar sind.

Da der praktische Vorgang des Naßspinnens bei den anderen Kunstseideherstellungsverfahren hinreichend beschrieben wird, erscheint es überflüssig, uns hier mit diesem für die Nitrokunstseidefabrikation nur noch historischen Wert besitzenden Verfahren weiter zu beschäftigen.

Durch das Einführen des Trockenspinnens vereinfachte sich die betriebsmäßige Herstellungsweise der Fäden ungemein, die Konstruktion der Spinnmaschinen wurde handlicher und wesentlich billiger und ermöglichte auch eine beträchtliche Steigerung der Produktion.

Die üblichen Spinnmaschinen in ihrer gegenwärtigen Ausführungsart können folgendermaßen beschrieben werden:

Auf ein weites, starkwandiges, innen verzinnnes Kupferrohr *A* (Abb. 29) sind kleine Hähne, möglichst dicht aneinander, einreihig angeordnet. An dem oberen Schenkel, dem meist aus Phosphorbronze angefertigten Hahne *B*, wird die sog. Spinndüse *C*, durch den Holländer *D* angeschraubt. Ein kleiner auf die Düse aufgezogener Gummiring *E* verhütet das Brechen der Glasröhrchen. Das dichte Anschließen an die obere Öffnung des Hahnes sichert ein weicher Kartonring *F*, der gleichzeitig durch ein angeklebtes, kleines Seidenpongée-Filterchen die letzten Reste von Verunreinigungen des Kollodiums zurückhält.

Oberhalb jeder Düse bzw. jeden Hahnes, parallel mit der Kupferleitung, in einer Höhe von etwa 30 cm läuft ein schmales Brett, in welches die zur Führung der aus den Düsen gezogenen Fäden dienenden emaillierte Stifte angeschraubt sind. Je nach der Feinheit des gewünschten Gespinnstes werden mehrere einzelne Fäden auf Holzrollen vereinigt aufgehaspelt.

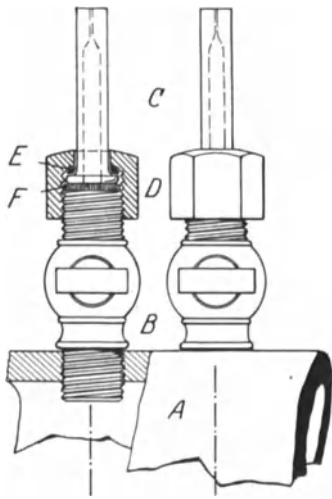


Abb. 29. Fassung der Spinndüse für Trockenspinnen.

Die Vereinigung der Fäden besorgen kleine emaillierte oder aus Kupferdraht hergestellte V-förmige Gabeln — Fadenführer — von welchen je eine vor jeder Spule auf einer Leitstange angebracht ist. Die Leitstange und mit ihr die Fadenführer erhalten eine hin und her gehende Bewegung, deren Hub etwa $\frac{3}{4}$ der Spulenlänge entspricht. Diese Bewegung ermöglicht ein kreuzweises Aufhaspeln, wobei die einzelnen Windungen in größerem Zwischenraum nebeneinander zu liegen kommen. Diese lockere Kreuzhaspelung ermöglicht einesteils den Zutritt der Luft und damit das weitgehendste Verdampfen des Lösungsmittels, andererseits erleichtert sie das später vorzunehmende Abhaspeln.

Die Holzspulen, die durch ihre Drehbewegung eigentlich das Spinnen, also das Ziehen der Einzelfaden besorgen, können nicht axial angetrieben werden, da doch die Abzugsgeschwindigkeit in dem Maße sich vergrößern würde, in welchem die bereits aufgehäspelte Fadenschicht den Umfang der Spule vergrößert. Um die Umfangsgeschwindigkeit stets gleich zu erhalten, werden die Spulen auf einen Messing- oder Kupferzylinder aufgelegt und durch je zwei Seitenbacken in dieser Lage lose festgehalten. Die Spulen rollen sozusagen auf dem sich drehenden und dadurch sie antreibenden Zylinder, behalten ihre ursprüngliche Umfangsgeschwindigkeit, wieviel Seide sie auch immer aufnehmen.

Um die zu starke Abnutzung der zwischen den Seitenbacken laufenden Holzspulen oder das lästige Festklemmen derselben zu vermeiden, werden auch Spulen mit durchgesteckten Metallachsen verwendet. Die Enden der Metallachse laufen in senkrecht angebrachten Rillen der beiden Seitenbacken, wodurch die Auf- und Abbewegung der Spule nicht gehindert, jede seitliche Verschiebung jedoch ausgeschlossen wird.

Die die Spinndüsen tragende Kupferleitung wird an die Kollodium zuführende Hauptleitung — die natürlich soviel mit Hähnen versehene Verzweigungen aufweist, als Spinnmaschinen vorhanden sind — angeschlossen. Um aus den Leitungen usw. stammende Verunreinigungen ebenfalls zurückzuhalten, ist es angezeigt, an der Verbindungsstelle noch ein Filter einzusetzen. Eine in das Rohr

leicht einschiebbare etwa 12 bis 15 cm lange, gegen das runde Ende zu etwas konisch zulaufende starke Drahhülse erlaubt das Einsetzen eines Seidenpongée-Säckchens. Die Drahhülse ist auf eine Messingflansche angelötet, welche zwischen den beiden verbundenen Rohrenden festgeklemmt, das Festhalten der Hülse erlaubt. Vorausgesetzt, daß die zuführende Hauptleitung mit Kollodium gefüllt ist und unter Druck steht, kann der Zuführungshahn geöffnet werden, doch zunächst nur sehr wenig, um das eben eingesetzte Filter nicht durchzureißen. Der Hahn kann nur dann gänzlich geöffnet werden, wenn schon die Spinnleitung vollkommen gefüllt und die eingeschlossene Luft ausgetrieben ist, also bereits der volle Druck herrscht. Die kleinen Spinnhähnchen bleiben so lange geschlossen, bis die Spinndüsen angeschraubt sind.

Die Spinndüsen bei der Chardonnetseidefabrikation, seit jeher nur aus Glaskapillaren bestehend, sind die eigentlichen fadenbildenden Organe der Spinnmaschinen. Sie werden von den Glashütten wohl meistens in der in Abb. 30 gezeichneten Form und Dimensionen als sog. Doppeldüsen im großen bezogen. Wie ersichtlich, besteht diese Doppeldüse aus einer mittleren Kapillare *A* und aus zwei an deren Enden angeschmolzenen weiteren Röhrenchen *B* und *C*. Durch das Zerschneiden ungefähr bei *M* entstehen die eigentlichen Spinnorgane. Die Umbördelung des weiteren Teiles der Glasröhre ermöglicht das feste Anschließen mittels Überwurfmutter an das freie Ende des Spinnhahnes (Abb. 29).

Da die Fadenbildung von der Konzentration des Kollodiums, von dem in der Zeiteinheit aus der Düsenkapillare austretenden Mengen und von der Abzugsgeschwindigkeit

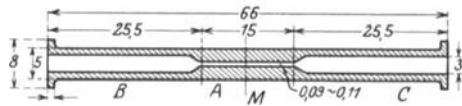


Abb. 30. Doppeldüse.

der Spule abhängt, ist es selbstverständlich, daß diese drei Faktoren zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen und die Änderung des einen die entsprechende Änderung aller anderen bedingt. Bei einer in Betrieb stehenden Kunstseidefabrik betrachtet man die einmal festgesetzte Abzugsgeschwindigkeit und die aus den Spinndüsen in der Zeiteinheit austretenden Kollodiummengen als nicht zu ändernde, fixe Werte und ändert der Viskosität des Kollodiums entsprechend nur den Druck. Die aus den einzelnen Spinnröhrenchen austretenden Kollodiummengen sind nur dann die gleichen, wenn die Kapillaren in ihren Längen und auch Öffnungsdurchmesser möglichst vollkommen übereinstimmen. Von großer Wichtigkeit ist es demnach, nur Spinndüsen zu verwenden, welche dieser Anforderung auch in vollstem Maße entsprechen, was nur auf Grund einer äußerst genauen Kontrolle sicher zu erzielen ist.

Graf Chardonnet bestimmte die lichte Weite der Kapillare mit Hilfe der mikroskopischen Messung, die Länge derselben unter einer guten Lupe. Da in der Praxis gänzlich ausgeschlossen ist, Kapillaren von konstantem Durchmesser herzustellen, müssen gewisse Abweichungen gestattet und die Düsen demgemäß sortiert werden. Da für unsere Zwecke nur die aus den Kapillaren austretenden Flüssigkeitsmengen von Wichtigkeit sind, können gewisse Abweichungen in den Öffnungsweiten durch die Länge des kapillaren Teiles ausgeglichen werden, indem man bei größeren Öffnungen längere, bei kleineren kürzere Kapillaren anwendet. Die entsprechenden Längen sind auf Grund ganz einfacher Berechnung feststellbar, auf Papierstreifen aufgetragen, dienen sie dann als Maßstab für das mit Hilfe von einer Lupe und einem Glasschneidmesser vorzunehmende Zurechtschneiden der Düsen.

Wenn wir die Dimensionen der in Abb. 30 angegebenen Düsen festhalten und für den Durchmesser der Kapillaröffnung von 0,08 mm z. B. eine Kapillarlänge von 2,0 mm erwählen, so ist für den Durchmesser von 0,09 mm eine Länge von 2,5 mm, für 0,10 mm 3,1 mm und für 0,11 mm 3,8 mm zu nehmen, um beim Spinnen gleich feine Einzelfäden zu erhalten.

Die eben beschriebene Art der Kontrolle und Vorbereitung der Düsen ist nicht nur zeitraubend und deshalb teuer, es haften ihr auch Mangel an, die ziemlich große Ungenauigkeit zur Folge haben. Die Kapillaröffnungen sind nur selten genau kreisrund, oft stark elyptisch, was das Abmessen des Durchmessers erschwert. Das Abmessen der beizubehaltenden Kapillarlänge wird durch den allmählichen Übergang in das breitere Röhrchen erschwert, so daß jeder scharfe Fixpunkt für die genaue Messung fehlt.

Um diese Übelstände, die auf die Feinheit des gesponnenen Fadens von einem nicht zu unterschätzenden ungünstigen Einfluß sind, zu beheben, versuchte man die verschiedensten physikalischen Kontrollmethoden anzuwenden, und fand auch einige mehr oder weniger zweckdienliche Verfahren, von welchen das folgende mit sehr gutem Erfolge anzuwenden ist:

Das Abschneiden der Düsen auf die nötige Länge geschieht mit Hilfe des in Abb. 31 abgebildeten kleinen Apparates. Der um seine senkrechte Achse in der Hülse *B* drehbare kreisrunde Tisch aus Gußeisen *A* trägt vom Mittel-

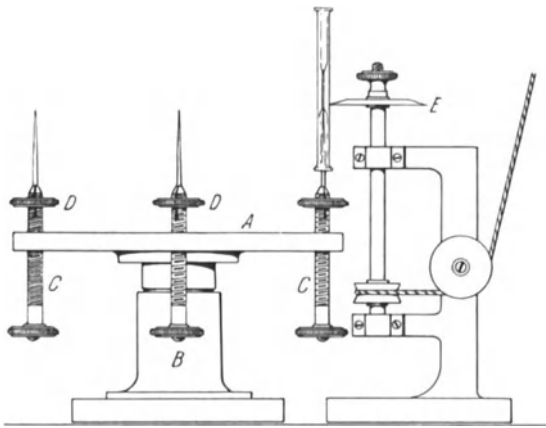


Abb. 31. Düsenschneidapparat.

Stahlscheibe *E*, welche mittels des abgebildeten einfachen Mechanismus durch eine Transmission oder einen kleinen Motor angetrieben wird. Diese Abschneidevorrichtung ist so nahe an das Tischchen heranzurücken, daß die beim Drehen des Tischchens vor der wagerechten Messerscheibe vorübergeführten Düsen durch die rotierende Scheibe leicht geritzt werden.

Die ganz genau auf gleicher Höhe eingestellten Nadelspitzen befinden sich von der Schneideebene des Messers in einem vertikalen Abstand, der der Kapillarlänge der feinsten Spinndüsenöffnung entspricht; z. B. ist in dem angenommenen Fall, wo Kapillardurchmesser von 0,08 mm bis 0,11 mm und Längen von 2,0 bis 3,8 mm gewählt sind, der senkrechte Abstand der Nadelspitzen von der Scheibe 2,0 mm.

Nun wird das Anritzen sämtlicher Düsen vorgenommen, wobei die meisten schon auseinanderfallen, besonders wenn die Messerscheibe etwas zu nahe an die Düsen gedrückt war. Die anderen brechen bei dem kleinsten Kraftaufwand glatt entzwei und nur selten wird durch nochmaliges Ritzen nachzuhelfen sein.

Daß die abgeschnittenen Düsen auch den an sie gestellten Anforderungen genügen, kann auf verschiedene Arten geprüft werden; die zuverlässigsten sind auf der Bestimmung der in der Zeiteinheit durch die Düsenöffnung ausströmenden Flüssigkeits- oder Gasmengen basiert. Ein sehr rasches und sicheres Arbeiten

punkte des Tisches genau in gleichen Abständen vier Stellschrauben *C*, welche an ihren Enden das Festklemmen je einer Nadel durch die Laufscharbe *D* ermöglichen. Auf diese in sehr langgezogene Spitze auslaufenden Nadeln (englische Stahlnadeln) werden die Spinndüsen aufgesteckt und liegen mit der Lötstelle bzw. mit den Kapillarenden je nach der Öffnungsgröße tiefer oder etwas höher auf die Nadelspitzen auf. Das Abschneiden der Düsen besorgt die sich sehr rasch drehende kleine

ermöglicht die Abb. 32 abgebildete Vorrichtung, mit welcher die Flammengröße eines durch die Düsenöffnung austretenden Gases bestimmt wird.

Im wesentlichen besteht die Vorrichtung aus dem mit länglichem Schlitz *B* versehenen oben offenen Eisenblechzylinder *A*. Genau in der Mitte des Zylinderbodens ist eine kleinere, ganz schwach konische, aufgeschlitzte Hülse *D* durchgesteckt und befestigt. Der untere Rand der Hülse ist auswärts, der obere einwärts gebogen, um einerseits das Einführen der Düsen zu erleichtern, andererseits sie jedoch nur genau bis zum oberen Rand vorschieben zu können. Der in dem Stativ *S* festgehaltene Zylinder bekommt noch einige ganz feine Querschlitzchen *F*₁ und *F*₂ und einen kurz oberhalb der Hülse angebrachten breiten Schlitz *E*. Durch den Gummistopfen *G* ist der gebogene Gaszuführungsarm *J* gesteckt, welcher, um das Kniestück *H* drehbar angeordnet, durch das Gewicht *K* die Spindüse *L* an den

oberen Rand der Hülse *D* festdrückt. Beim Herunterdrücken des Gaszuführungsrohres *J*, zwecks Entfernens oder Ansteckens der Düsen, verschließt sich die Gaszufuhr automatisch. Ein stets brennendes kleines Flämmchen, das am Ende der Leitung *M*, doch seitlich außerhalb des Zylinders unterhalten wird, erlaubt das jeweilige Anzünden des aus der Düsenöffnung austretenden Gases, indem das Flämmchen mit einem Fingerdruck — durch den breiten Querschlitz — oberhalb der Düse vorbeigeführt wird. Eine kleine Feder — nicht eingezeichnet — drückt die Leitung *M* in ihre ursprüngliche Lage wieder zurück.

Irgendein brennbares Gas, am besten Azetylen, wird unter genau gleichbleibendem Drucke dem Apparat zugeführt und die Flammengrößen von normalen sog. Etalondüsen bestimmt, danach die

Schlitzchen *F*₁ als maximale und *F*₂ als minimale Größen an den Mantel angebracht. Bei der Kontrolle werden nun sämtliche Düsen, die eine über *F*₁ hinausragende Flamme ergeben, als unbrauchbar ausgeschieden, während die mit kleineren Flammengrößen als *F*₂ durch entsprechende Verkürzung ebenfalls noch gut brauchbare Düsen ergeben können.

Sind die Spindüsen kontrolliert, so bekommen sie kleine Gummiringe (Abb. 29, *E*) übergestreift, dann durch die Überwurfmutter *D* gesteckt, erhalten sie die kleinen Filterchen *F* aufgelegt.

Das Filterchen stellt man aus ganz feinem Seidenpongé folgendermaßen her: nicht allzuharte, etwa 1 mm starke Pappdeckel werden auf einer Seite mit gutem Klebmittel überzogen und getrocknet, dann in entsprechenden Abständen mit der lichten Weite der umgebördelten Spindüsenenden konformen Löchern versehen (ausgestanzt), worauf das Seidenpongé auf die angefeuchtete geleimte Seite des Pappdeckels angepreßt wird. Nun sind mit einem Locheisen, dem äußeren Durchmesser der umgebördelten Spindüsen entsprechend, die Filterchen auszustanzen.

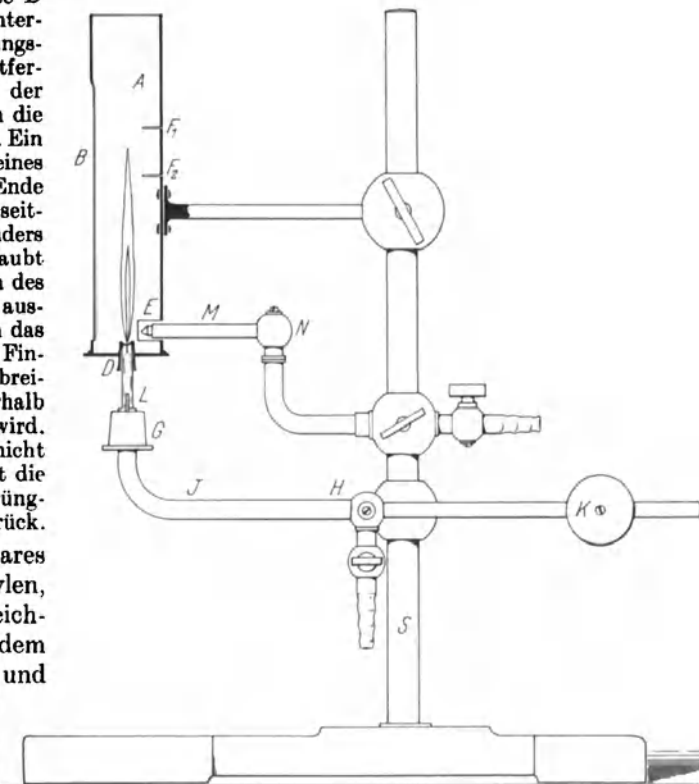


Abb. 32. Düsenprüfapparat.

Die vorbereiteten Spinndüsen können nunmehr an die Spinnmaschine angeschraubt werden, was mit Hilfe eines kleinen Schraubenschlüssels geschieht. Ein zweiter Schlüssel ermöglicht das Herumdrehen der Spinnhahnkücken, welche mit freier Hand bei dem herrschenden Drucke keinesfalls zu bewegen wären. Nach langsamem Öffnen des Hahnes tritt das Kollodium aus den Kapillaröffnungen und bildet einen Wulst, welchen der Arbeiter mit zwei Fingern fassend in gleichmäßigem Zuge aufwärts bewegend auf die sich drehende Spule drückt. An der immer etwas rauhen Fläche der Holzspule — die meistens auch noch angefeuchtet ist — haftet der Faden sofort und wird nunmehr ohne Unterbrechung gezogen und aufgehaspelt. Sind sämtliche Düsen in Tätigkeit getreten, „Montieren“ lautet die übliche Bezeichnung, so wird der auf das Kollodium ausgeübte Spinnruck soweit verringert, als es ohne Abreißen der Fäden möglich ist.

Beim Beobachten des gezogenen Fadens mittels eines Vergrößerungsglases an einer richtig arbeitenden Spinnmaschine, soll das aus den Düsenöffnungen austretende Kollodium keine zylindrische, vielmehr eine stark trichterartige Form aufweisen, wobei der Fadendurchmesser schon kurz oberhalb der Öffnung zumindest $\frac{1}{3}$ seiner ursprünglichen Stärke einbüßt. Ist der Übergang nicht trichterartig, sondern nur ein allmählicher, so ist der Druck zu hoch; wird beim Abzug die eben geronnene Masse ungenügend gedehnt, dann entstehen verhältnismäßig grobe Einzelfäden. Im normalen Betriebe sind von Zeit zu Zeit von den verschiedensten Spulen Muster zu nehmen und dann nach dem gefundenen Feinheitsgrad der Spinnruck zu regeln. Auf dem von der Spinndüsenöffnung bis zu der Spule zurückgelegten meist 80 bis 120 cm langen Weg muß das gezogene Kollodium unbedingt so weit erstarren, daß die vereinigten Einzelfäden nicht mehr zusammenkleben. Das kann nur durch das Verdampfen entsprechender Mengen von Lösungsmitteln erreicht werden, weshalb man für genügend hohe Temperatur und starke Luftzirkulation zu sorgen hat.

Als man auf das Zurückgewinnen der Lösungsmittel noch keinen besonderen Wert legte, verursachte das rasche Wegsaugen der Dämpfe keine große Schwierigkeit. Unterhalb von je zwei Spinnleitungen — also in der Längsrichtung je einer Spinnmaschine — in V-förmigen Eisenblechwannen wurden breite, ebenfalls aus Eisenblech hergestellte Leitungen mit durchgelochtem Mantel eingelegt und mit dem unterirdisch verlaufenden Ventilationskanal verbunden. Der am Ende des Kanals angebrachte Flügelventilator sog die Luft von den Spinnmaschinen fort und blies sie durch einen hohen Holzturm ins Freie. Die frische Luft wurde ebenfalls durch einen Ventilator (oder Exhaustor) dem Spinnsaale, nachdem sie erst eine Heizkammer passiert hat, unterhalb der Decke eingeblasen. Auf diese Weise ließ sich die Temperatur des Spinnssaales auf entsprechender Höhe — in den meisten Betrieben auf 26 bis 28° C — erhalten.

Die schärfer werdende Konkurrenz zwang die Fabrikanten sehr bald zur Suche nach einem Verfahren, welches möglichst vollständiges Rückgewinnen der flüchtigen Lösemittel ermöglicht. Zuerst trachtete man jedoch, das große Hindernis, die zu starke Verdünnung der Dämpfe mit überschüssigen Luftmengen, zu überwinden und bedeckte die nunmehr möglichst klein ausgeführten Spinnmaschinen mit aufklappbarem Glasrahmen, die den Luftzutritt nur durch eine oberhalb der Spulen sich hinziehende Spalte erlaubten, während das Wegsaugen etwas unterhalb der Spinndüsen erfolgte.

Die zwecks der Zurückgewinnung von Ätheralkohol vorgenommene Änderung berührte kaum das Wesen der Spinnmaschinenkonstruktion, sie blieb bis heute die früher beschriebene.

Je nach der Feinheit des herzustellenden Kunstseidefadens werden 6 bis 28 Elementarfäden vereinigt auf die Spinnspule geführt. Nach einer gewissen Zeit, die von der Zahl der vereinigten Fäden abhängt, ist die Holzspule vollgelaufen, d. h. sie ist mit einer 1 bis 1,5 cm starken Schicht von Seidenfäden bedeckt und soll nun durch eine leere Spule ersetzt werden.

Keinesfalls sollen die Spulen stärker als angegeben, bewickelt sein, denn sie fangen dann an, ungleichmäßig zu laufen. Besonders bei den zwischen seitlichen Backen rollenden Spulen, wo hie und da eine etwas stärkere Reibung auftreten kann, ist es zu beobachten, daß die anfangs rein zylindrische Form Verzerrungen erleidet, was dann, zu Stößen führend, die Bildung gleichmäßiger Fäden ausschließt. Auch bei dem später erfolgenden Abzwirnen erweisen sich die zu vollgelaufenen Spulen als nachteilig; die Seide wird leicht zerzaust.

Die vollgelaufenen Spulen, in viereckigen Holzkästen aufgestellt, gelangen gesammelt nach der sog. Vorzwirnerie.

Gegenwärtig verwenden wohl die meisten Nitrokunstseidefabriken Spinnmaschinen, die das fortwährende Benetzen der Spulen mit Wasser während des Spinnens ermöglichen. Diese einfache Ergänzung besteht aus flachen Tassen, eigentlich Rinnen, die knapp unterhalb der die Holzspulen treibenden Kupferzylinder angebracht sind. Eine jede Rinne — für 6 bis 12 Spulen — erhält eine Wasserzuführungsleitung mit Hahn und am entgegengesetzten Ende eine etwas oberhalb des tiefsten Punktes angebrachte Abflußleitung. Da die Rinne nur wenig Wasser enthalten kann, taucht der Kupferzylinder nicht tief ein, hebt beim Rotieren ebenfalls nur wenig Wasser, mit welchem er die rollende Spule bzw. die sich fortwährend aufwickelnden Fäden auslaugt. Die beständig abfließenden Flüssigkeiten, die bis 14% Ätheralkohol enthalten, werden gesammelt und nach der Ätherfabrik bzw. nach der Zurückgewinnungsanlage geleitet.

Dieses Auslaugen hat mehrere große Vorteile. Zu allererst den der teilweisen Zurückgewinnung des Ätheralkohols, dann den Vorteil, daß ein etwaiges Zusammenkleben der einzelnen Fäden oder Fadenbündel gänzlich ausgeschlossen ist, endlich, daß die bewickelten Spulen feucht zur Weiterverarbeitung gelangen, und so jede Feuersgefahr behoben erscheint.

Vollständigkeitshalber soll noch die Herstellungsweise des künstlichen Roßhaares (Grège), Kunststrohes usw. kurz erwähnt werden. Diese Abart der Nitrokunstseide verlor so ziemlich ihre Bedeutung; heute dürfte wohl keine Fabrik mehr existieren, welche diese Warengattungen noch erzeugt.

Verwendet man an Stelle der beschriebenen, mit feinen Kapillaren versehene Spindüsen, solche mit gröberen oder ganz groben Öffnungen, so kann man dem Roßhaare ähnliche Gebilde in verschiedener Feinheit herstellen. Wenn diese Fäden auch nur einzeln aufgehaspelt werden, ist der von der Düsenöffnung bis zur Spinnspule zurückgelegte Weg meistens viel zu kurz, um ein genügendes Gerinnen (Trocknen) zu ermöglichen. Um den Weg an der Luft zu verlängern, schaltet man Haspelkronen ein, welche oberhalb der Spulen angebracht sind und um ein Strecken des Fadens hervorzurufen, mit etwas geringerer Umfangsgeschwindigkeit angetrieben werden als die Spinnspule selbst. Um diese Haspelkronen wird der starke Faden öfters herumgeführt, bevor er auf die Spule gelangt (Abb. 33 und 34). Um übereinandergeratene Fäden auf der Krone zu vermeiden, sind mehrere Fadenführer unterhalb der Haspel angebracht, in denen der Faden nach jeder Umdrehung eingehängt, zu einem schraubenförmigen Weg gezwungen wird. (Siehe auch D.R.P. 186277. 1906 von Krafft.) Verwendet man Spindüsen mit flachgedrücktem Mundstück oder leitet den noch nicht vollkommen getrockneten groben Faden vor dem Aufspulen durch kleine Walzenpaare, so lassen sich auch verschieden breite Bänder erzeugen.

Spinnspulen aus Holz, wie solche meistens zur Verwendung gelangen, abwechselnd mit Wasser in Berührung gebracht und dann wieder austrocknend, verlieren ihre Form, dehnen sich ungleichmäßig aus, wodurch der rein kreisförmige Querschnitt in einen egyptischen verwandelt wird, bekommen bald Sprünge, spalten ab, mit einem Worte, sie nützen sich rasch ab. All diese Übelstände sind auf lange Zeit hinauszuschieben, wenn

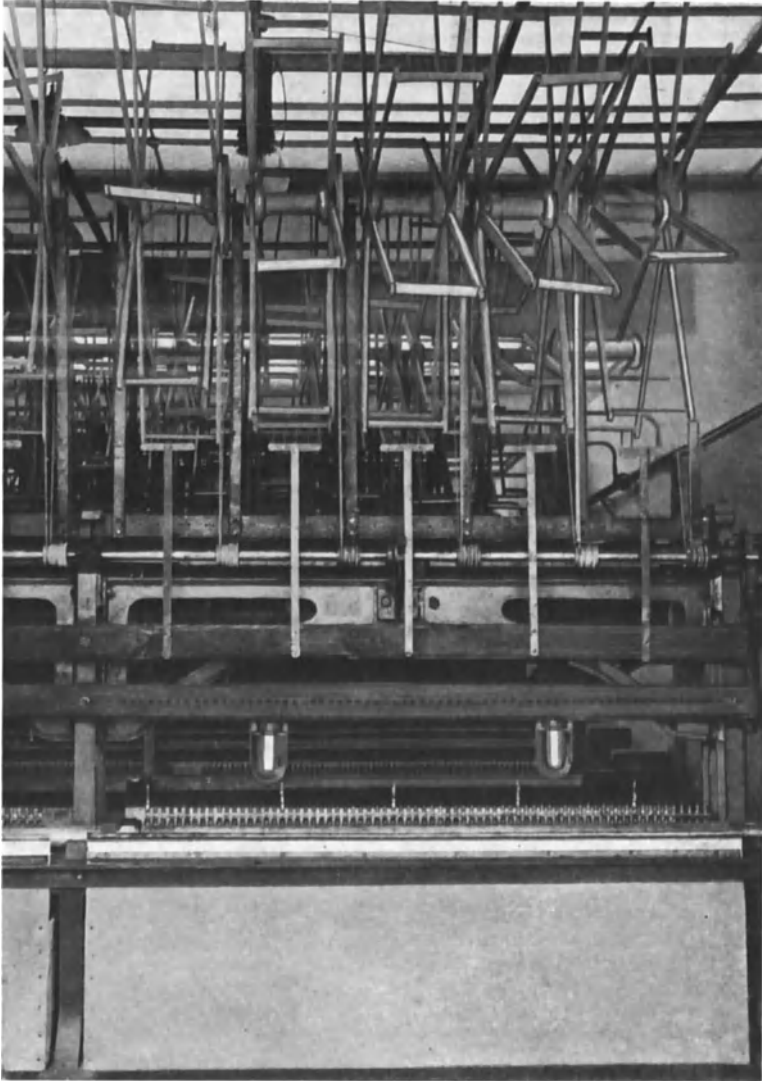


Abb. 33. Roßhaarspinnapparat mit Haspelkronen von vorne.

die Holzspulen vor Gebrauch auf einige Stunden in ein Paraffinbad von 60 bis 70 °C gebracht werden.

Trotz vierfachen Filtrierens der Spinnmasse verlegen sich die feinen Öffnungen der Spinndüsen oft und sind durch reine zu ersetzen. Das Reinigen der bereits gebrauchten und verlegten Röhrechen geschieht, indem sie — von der Schraubenmutter, dem Filterplättchen und Gummiring befreit — in großen

Porzellan- oder Steinzeugschalen erst mit kaltem Wasser bedeckt, auf einem Dampf- oder Wasserbad langsam erhitzt und nach kurzem Kochen dann zum Abkühlen beiseite gestellt werden. Die Düsen waren mit Kollodium gefüllt, welches nach dem Kochen mit Wasser als ein zusammengeschrumpftes Mark



Abb. 34. Roßhaarspinnapparat mit Haspelkronen von der Seite.

in den breiteren Glasröhrchen zurückbleibt und mit einem kleinen Stahlhaken zu entfernen ist. Mit dem Herausziehen des Markes, das gegen die Kapillare zu in einem Fädchen verläuft, wird meistens auch das den Kapillarenteil verstopfende Hindernis mit entfernt, die Düse ist nach erfolgter Trocknung wieder gebrauchsfertig. Ist das Reinigen auf die beschriebene Weise nicht gelungen, so pflegen manche Fabriken ein Kochen mit Salpetersäure oder Abfall-

säure vorzunehmen. Andere entfernen das Hindernis, indem sie das Durchstechen mit einem feinen Stahldraht ausführen. Das Durchstechen dient überhaupt auch als Kontrolle für die Brauchbarkeit der bereits gereinigten Spinnröhrchen.

Beim Reinigen, Vorbereiten und Auswaschen der Glasdüsen ist es kaum zu vermeiden, daß manche derselben beschädigt werden. Merkwürdig beschädigte Röhrchen sind ohne weiteres auszuschleiden. Aus diesem Grunde ist es ratsam, auch die im Betriebe befindlichen Düsen öfter zu kontrollieren. Übrigens üben sich die Spinnarbeiter sehr rasch derart ein, daß sie sogar ganz kleine Differenzen der Düsen — Fadendifferenzen — beobachten lernen und das Sortieren damit sehr erleichtern.

Bevor wir das Kapitel über das Verspinnen des Kollodiums schließen, soll noch eine sehr interessante Kombination des bereits beschriebenen Fadenziehens erwähnt werden, welche nur mit Rücksicht auf die Zurückgewinnung von Äther-

alkohol das eigentliche Naßspinnverfahren in die Chardonnetkunstseidefabrikation wieder einführt.

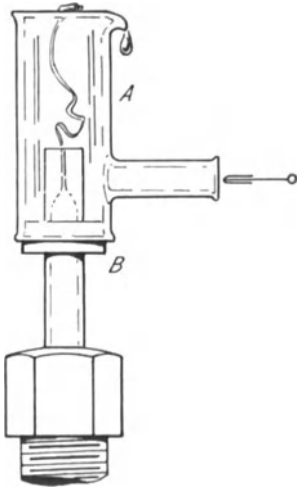


Abb. 35. Naßspinndüse.

Die Einrichtung der Spinnmaschine weicht von der einer Trockenspinnmaschine überhaupt nicht ab. Das Auswässern der sich bewickelnden Holzspulen geschieht durch die Vermittlung der im Wasser laufenden Messingzylinder; die Art des Spinnens entspricht ebenfalls der bereits beschriebenen, nur die Spindüsen erhalten eine kleine in Abb. 35 abgebildete Ergänzung.

Wie ersichtlich, wird auf die Spindüse ein kleines mit seitlicher Zuleitung versehenes Glasröhrchen *A* geschoben und durch den Gummistopfen *B* ungefähr in der angedeuteten Höhe festgehalten. Nachdem das Zuleitungsrohr durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserleitung verbunden und ein ganz langsamer Wasserzufluß — tropfenweise — eingestellt ist, beginnt man mit dem Spinnen. Das Anfassen der Fäden wird durch das Glasrohr keinesfalls gestört, da das im ersten Moment heraustretende Kollodium sich sofort auf die Wasseroberfläche wirft, von wo es dann weggezogen und auf die Spule geworfen werden kann. Das abtropfende Wasser, bereits einige Prozent Ätheralkohol enthaltend, wird durch Sammelrinnen nach einem Reservoir geleitet, dann in einen hochstehenden Behälter gepumpt und den schon genannten Kupfertassen resp. den Spinnspulen zugeführt.

Die nunmehr 12 bis 14% Alkoholäther enthaltende Flüssigkeit gelangt schließlich in eine Destillierkolonne, wo Äther und Alkohol voneinander geschieden werden (siehe Ätherfabrikation).

Wieweit das Zurückgewinnen der flüchtigen Lösungsmittel durch dieses Verfahren gelingt, ist aus dem folgenden Kapitel zu ersehen, hier sei nur noch bemerkt, daß die auf diese Weise hergestellte Kunstseide, weder was den Glanz noch die übrigen Eigenschaften anbetrifft, von der trocken gesponnenen abweicht. Die so gefürchtete tote Seide — das heißt beim Spinnen nicht durchsichtige, sondern trübe, mit milchweißer Farbe erstarrende Fäden — ist keinesfalls zu befürchten, wenn Kollodium verwendet wird, das aus weniger als 27% Wasser enthaltenden Nitrozellulosen entstand.

Die Zurückgewinnung des Äther-Alkohols (Rekuperation).

Der größte Nachteil der Nitrokunstseidefabrikation besteht entschieden in der Verwendung von großen Mengen teuren Betriebsmaterialien, wie Alkohol und Äther, welche im Gang der Fabrikation vollkommen verloren gehen. Wie bedeutend diese Verluste sind, veranschaulichen folgende Ziffern. Beim Trockenspinnen rechnet man pro Kilogramm fertige Kunstseide einen Verbrauch von 5 bis 6,3 l an Äther und 3,3 bis 4,3 l an Alkohol. Eine Kunstseidefabrik mit der täglichen Produktion von rund 1000 kg verliert demnach im günstigsten Falle täglich 5000 l Äther und 3300 l Alkohol, Mengen, deren Wert bei ungünstigen Spirituspreisen diese Art der Kunstseideproduktion unrentabel gestalten kann.

Wie allgemein bekannt, entspricht der Verkaufspreis des Alkohols — auch der des Industriesprites — in den meisten Industriestaaten keinesfalls den Gestehungskosten, aus wirtschaftspolitischen Gründen wird er wesentlich höher, jedoch in den verschiedenen Ländern sehr verschieden hoch gehalten, was dann zu dem Ergebnis führt, daß in einem Staate die Nitroseideherstellung bereits nicht mehr konkurrenzfähig war, während sie im andern noch gewinnbringend betrieben wird.

Dieser Fall trat in Deutschland vor dem Kriege ein, wo die seit dem Jahre 1909 beständig steigenden Preise des Sprites, besonders des Industriesprites, die Nitrokunstseidefabrikation vollkommen lahmlegten, um so mehr als der sehr niedrige Einfuhrzoll der Kunstseide gegen das Hereinströmen der Konkurrenzware aus Ländern mit wesentlich niedrigeren Alkoholpreisen (Belgien usw.) keinen Schutz bieten konnte. Ende des Jahres 1913 bzw. Anfang 1914 stellten auch die beiden letzten, bis dahin verzweifelt kämpfenden Unternehmen den Betrieb ein. Einige Monate vor dem Kriegsausbruch konnte die Chardonnetseidefabrikation für Deutschland als verloren angesehen werden.

Schon anfangs hatte Graf Chardonnet die Wichtigkeit der Zurückgewinnung erkannt; er beschäftigte sich bis zu seinem Lebensende mit der Lösung dieser Frage, ohne zu einem vollkommen befriedigenden Resultate zu gelangen. Sowohl seine, als auch die zahlreichen Patente und Verfahren anderer Forscher — soweit sie überhaupt praktischen Wert besitzen — erlauben nur das teilweise Zurückgewinnen der flüchtigen Lösungsmittel, doch meistens mit so enormen Betriebsunkosten, daß von einer nennenswerten Rentabilitätsbesserung kaum die Rede sein kann.

Die Schwierigkeit der Zurückgewinnung tritt sofort klar hervor, wenn man bedenkt, welchen Luftmengen die Lösemittel entzogen werden sollen. Praktische Messungen bei den üblichen Spinnmaschinen ergaben, daß in einem Kubikmeter angesaugter Luft 40 bis 110 g Ätheralkoholdämpfe enthalten sind. Als Mittelwert dürfte 60 g bei sehr guten Konstruktionen in Betracht gezogen werden, in dieser Menge ist der Äther mit etwa 35 g, der Alkohol mit 15 g vertreten. Vorausgesetzt, daß beim Spinnen 80% des verwendeten Äthers in die abgesaugte Luft gelangen, wären bei der täglichen Produktion von 1000 kg Seide (3,6 kg Äther pro Kilogramm Seide gerechnet) rund 83000 cbm Luft zwecks Zurückgewinnung der Lösemittel zu behandeln.

Die meisten der versuchten Methoden gründeten sich auf die Absorption oder chemische Bindung der Alkoholätherdämpfe durch Substanzen, aus denen sie durch Destillation wiedergewonnen werden können. Einige wenige wenden die Kälte an und kondensieren die Lösungsmittel, indem sie die Luftmischung sehr große und tief abgekühlte Flächen passieren lassen.

Nach dem ersten Prinzip sind Verfahren entstanden, die als Absorbens Wasser oder verdünnte Lösungen von in Wasser löslichen anorganischen Salzen, dann Schwefelsäure, flüssige Fette, Fettsäuren, vegetabilische und Mineralöle, höher siedende Alkohole der Fettreihe usw. usw. verwendeten. (Siehe die Patente in Süvern, Die künstliche Seide.) Strenggenommen sollte das Wasser

als Mittel der Zurückgewinnung hier nicht angeführt sein, da es die Bindung der Dämpfe aus der Luft überhaupt nicht ermöglicht und nur als auslaugende Substanz für die frisch gesponnenen Fäden bzw. beim Naßspinnen — wie bereits beschrieben — eine Rolle spielt.

Alle erwähnten Substanzen leiden an dem gemeinsamen Fehler, Äther und Alkohol nur in relativ geringen Quantitäten der Luft zu entziehen, was im gegebenen Falle mit der Anwendung von sehr großen Mengen der betreffenden Substanz gleichbedeutend ist. Nun bedenke man, mit welchen Betriebschwierigkeiten die Verwendung z. B. der konz. Schwefelsäure in großen Mengen verbunden ist, welche möglichst fein verteilt mit enormen Quantitäten von feuchter Luft in Berührung gebracht, dann stark erwärmt, evtl. noch konzentriert, abgekühlt, endlich wieder der Absorptionseinrichtung zugeführt wird. Ungefähr auf ähnliche Schwierigkeiten stößt man bei der Verwendung der Fette oder Öle usw., welche zwar in apparativer Hinsicht billigere und hauptsächlich widerstandsfähigere Konstruktionsmaterialien zulassen, demgegenüber als Bindemittel sehr rasch — nach drei- bis viermaligem Abdestillieren — nicht mehr zu gebrauchen sind.

Trotz der sehr großen Betriebskosten und technischen Schwierigkeiten fand die Zurückgewinnung sowohl mit Hilfe von Schwefelsäure als auch mit Ölen, Amylazetat usw. in einigen Kunstseidebetrieben praktische Verwendung, in der Hoffnung, durch Rettung wenigstens eines Teiles der flüchtigen Lösungsmittel diese Industrie auch in Ländern mit hohen Spritpreisen noch lebensfähig zu erhalten. Doch auch diese Anstrengungen erlitten Schiffbruch, und scheinbar mußte man sich mit dem Gedanken aussöhnen, daß die Nitrokunstseidefabrikation durch die wesentlich billiger produzierenden Konkurrenzverfahren, so wie das vor dem Kriege bereits in Deutschland geschehen war, auch aus der Weltindustrie verdrängt werde.

Doch während des Krieges fand man endlich die Lösung des schwierigen Problems und, wenn auch die neueren Zurückgewinnungsmethoden gar manches noch zu wünschen übrig lassen, erscheint doch die Erhaltung der Nitrokunstseide produzierenden Industrie gesichert zu sein.

Außer der Kunstseideindustrie verwenden auch noch andere Industriezweige enorme Mengen von flüchtigen Lösungsmitteln, die, während des Fabrikationsprozesses von den Arbeitsräumen abgesaugt, zum größten Teil verloren gehen. Dies ist der Fall bei der Herstellung von rauchlosem Pulver, Zelluloid und ähnlichen Kunststoffen, Filmen, Gummiwaren, Isoliermaterialien, Glühstrümpfen, Lackleder usw. Unter den genannten Industriezweigen war es der bei der rauchlosen Pulverfabrikation während des Krieges auftretende ungeheure Verlust an Alkohol, Äther und Azeton, der zur Auffindung von praktisch brauchbaren Zurückgewinnungsverfahren am meisten anfeuerte.

Die einzuschlagende Richtung war durch die bisherigen Versuche bereits festgestellt, man erkannte schon lange, daß die Zurückgewinnung auf einem Wege, wobei die zu absorbierende (Äther usw.) und die absorbierende (z. B. Öle, Fette, Amylazetat usw.) Substanz eine physikalische Lösung bilden, nur sehr unvollkommen erreichbar ist. Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn das Lösungsmittel mit der zu lösenden Substanz eine chemische Verbindung eingeht, die so labiler Art ist, daß sie auf einfache Weise (Wärme usw.) wieder in ihre Komponenten zerlegt werden kann. Da in diesem Falle der Dampfdruck kaum eine Rolle spielt, sind durch die Konzentration der Dämpfe der Absorptionsmöglichkeit keine Grenzen gesetzt und die Zurückgewinnung kann weitaus vollkommener sein. Das auf dieses Prinzip aufgebaute, bisher tatsächlich die besten Resultate liefernde Verfahren war die schon erwähnte Zurückgewinnung mit

Schwefelsäure, welche jedoch wegen ihrer sehr teuern Apparatur, hohen Instandhaltungskosten und großen Betriebsschwierigkeiten kaum rentabel zu nennen war.

Die gestellte Aufgabe war demnach, eine Substanz zu suchen, welche ohne die unangenehmen Eigenschaften der Schwefelsäure zu besitzen, mit den flüchtigen Lösemitteln leicht zersetzliche Verbindungen eingeht. Diese Substanz wurde durch Brégeat im Anfange des Krieges im Kresol gefunden. (Das technische Kresol ist ein Gemisch der drei isomeren, o-, m- und p-Kresole; das Handelskresol enthält je nach seiner Abstammung auch noch Phenole, Kreosol, Xylenol usw.) Das sog. Kresolverfahren stand in den meisten Pulverfabriken von Frankreich, England und Italien auch während des Krieges in Gebrauch. Das natürlich geheim gehaltene Patent wurde nach Beendigung des Krieges freigegeben und veröffentlicht (D.R.P. 388 551 und 387 583, E.P. 127 309; 128 640, 131 938 usw.).

Die technische Ausübung des Kresolverfahrens soll folgend kurz zusammengefaßt werden. (Siehe auch Dr. C. Weißenberger-Wien. Über die Absorption flüchtiger Stoffe in Kresol. Kunststoffe Bd. 11, Nr. 19 bis 20. 1921.)

Die aus dem Spinnsaale usw. weggeführte, Ätheralkoholdämpfe enthaltende Luftmischung steigt in einem entsprechend groß gewählten Absorptionsturm, dem von oben herabrieselnden Kresol entgegen, gibt die mitgeführten Dämpfe ab und wird aus dem oberen Teile des Turmes in die freie Luft hinausgeblasen. Das ätheralkoholhaltige Kresol gelangt, in einer Wärmeaustauscheinrichtung vorgewärmt, in die Spaltkolonne und nach Abtreiben des Ätheralkohols, wieder durch die Wärmeaustauschvorrichtung und einen Kühler geführt in den Kresolbehälter zurück. Die kondensierten Ätheralkoholdämpfe sind in einer Rektifizierkolonne zu trennen.

Wie ersichtlich, ist diese Zurückgewinnungsmethode weder allzu kompliziert, noch in der Einrichtung besonders kostspielig. Auch die damit erzielten Resultate können als befriedigend erachtet werden, wenn nicht zu sehr mit Luft verdünnte Dämpfe zu verarbeiten sind. Die Zurückgewinnung wird im günstigsten Falle angeblich bis zu 89% ermöglicht, doch kann diese Angabe nur für Betriebe Gültigkeit haben, bei denen verhältnismäßig viel Dämpfe enthaltende Luftgemengen — Schießpulver, Zelluloid usw. — behandelt werden, für die Kunstseidenbetriebe erscheint sie etwas zu hoch gegriffen zu sein. Nach den Erfahrungen einer ausländischen Kunstseidefabrik ist die Zurückgewinnung bis zu 67% der zum Verspinnen gelangten Lösungsmittelmengen als Maximum anzunehmen.

Die Erhaltungskosten sind keine allzu beträchtlichen, eine entsprechende Apparatur vorausgesetzt. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß auch das Kresol mit der Zeit die Metalle angreift. Für die Betriebskosten kommt der Dampfverbrauch in erster Reihe in Betracht, der mit dem keinesfalls zu hohen Maximum von 4 kg für ein Kilogramm zurückgewonnenes Lösungsmittel anzunehmen ist. Leider scheint sich der Verbrauch an Kresol — durch Zersetzung, Verharzen usw. beim Erwärmen — etwas ungünstiger zu gestalten, da die Angaben den Verlust mit 1 kg Kresol für 10 bis 12 kg zurückgewonnene Ätheralkoholmischung bewerten.

Der zweite, mit Aussicht zu verfolgende Weg der Zurückgewinnung benützt die schon lange bekannte sehr große Aufnahmefähigkeit von gewissen festen Körpern, wie Holzkohle, kolloidaler Kieselsäure usw. für Gase und Dämpfe.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. Leverkusen b. Köln ist es auf Grund jahrelanger Versuche gelungen, durch besondere Fabrikationsverfahren eine Holzkohle herzustellen, die sich besonders gut für die Aufnahme von großen Mengen flüchtiger organischer Stoffe eignet. Das hierauf gegründete

Zurückgewinnungsverfahren — sog. Bayerverfahren — weist gewisse praktische Vorteile auf, die es der bisher bekannten und verwendeten entschieden überlegen machen.

Die Apparatur dürfte in ihrer Einfachheit noch die des Kresolverfahrens übertreffen, und kann nebst der Arbeitsweise folgender Art kurz beschrieben werden (D.R.P. 310092).

Zumindest zwei große Absorptionsgefäße aus dünnem Kesselblech, die im Arbeitsgang fortwährend abwechseln, enthalten die 1 bis 2 m hohe Schicht der aktiven Kohle. Die von den Spinnmaschinen abgesaugte Ätheralkohol enthaltende Luft streicht durch die Filterschicht des ersten Gefäßes, wobei sie ihren Gehalt an Lösemitteldämpfen restlos abgibt. Die filtrierte Luft gelangt hierauf durch die Exhaustoren in die Atmosphäre. Ist ein Kohlefilter mit Dämpfen gesättigt, so wird die Luftleitung auf das andere Filter umgeschaltet; während dieses in Tätigkeit ist, kann die Abscheidung der Lösemittel aus der Kohle des ersten Gefäßes und die Regenerierung des Kohlefilters vor sich gehen.

Um den Äther und Alkohol zu gewinnen, leitet man einen Dampfstrom durch das Kohlenfilter. Die aus dem Behälter nunmehr austretenden Wasser-Äther- und Alkoholdämpfe leitet man direkt in die Destillierkolonne (siehe Ätherfabrikation), wo dann Äther und Alkohol voneinander geschieden werden. Wenn mehr Äther als Alkohol zurückgewonnen wird, kann der mit Ätheralkohol vermischte Wasserdampf erst in einem Kühler kondensiert, hierauf das Wasser-Alkoholgemisch von der auf ihm schwimmenden Ätherschicht getrennt und die beiden Flüssigkeiten separat weiter behandelt werden.

Ist die Temperatur des Kohlenfilters bereits auf 100° C gestiegen, so ist aller Äther und Alkohol aus der Kohle hinausgetrieben; sie muß nun durch Durchblasen eines auf ca. 120° C erwärmten Luftstromes wieder getrocknet werden. Nach dem Trocknen wird das Filter kalt geblasen und ist für die weitere Adsorption wieder bereit.

Der Dampfverbrauch wechselt je nach dem Gehalt der Luft an Lösungsmitteldämpfen zwischen 4 bis 6 kg für 1 kg Ätheralkohol. Die Angaben über die Abnutzung der Filterschicht bzw. über den Verbrauch an aktiver Kohle widersprechen sich, was hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückzuführen ist. Erstens darauf, daß durch die Firma neuerdings gelieferte aktive Kohlen die älteren Sorten an Adsorptionsvermögen entschieden übertreffen, zweitens, weil da, wo das Trocknen der Kohlenfilter mit warmem Luftstrom stattfindet, bei der immerhin hohen Temperatur (120° C) nicht unbedeutende Mengen derselben oxydiert werden; oft entzündet sich sogar die Kohlenschicht. Um diesen Verlust auf das Minimum zu reduzieren, empfiehlt es sich, statt Luft inerte, sauerstofffreie Gase zum Trocknen und Kaltblasen der Filterschichten zu verwenden.

Ebenso wie bei dem Kresolverfahren werden auch für das Bayerverfahren Zurückgewinnungsziffern angegeben, die den durchschnittlichen normalen Betriebsmöglichkeiten kaum entsprechen können, besonders nicht denen einer Kunstseidefabrik, wo doch stets nur mit an Ätheralkoholdämpfen armen Luftmischungen gearbeitet wird. Erfahrungsgemäß kann behauptet werden, daß mit einer Zurückgewinnung von 80 bis 87% des beim Spinnen verwendeten Alkoholäthers mit ziemlicher Sicherheit zu rechnen ist.

Wir müssen hier noch einmal auf das, im vorigen Kapitel erwähnte Naßspinnverfahren zurückkommen, bei welchem das Zurückgewinnen der flüchtigen Lösemittel nur durch Wasser vermittelt wird, und können die bereits dort erfolgte Beschreibung mit folgenden Betriebsdaten ergänzen. Die von den Spinnmaschinen abfließende etwa 12 bis 14 proz. Ätheralkoholmischung wandert nach der

Destillierkolonne, wo Äther und Alkohol auf die bereits bekannte Weise geschieden werden. Auf das gesamte Quantum des verwendeten Lösungsmittels berechnet, sind 50 bis 57% Alkoholäther zurückzugewinnen, immerhin ein bedeutender Prozentsatz mit so einfachen Mitteln.

Das Vorzwirnen der Fäden.

Die Seidenfäden, so wie sie auf die Spinnspulen gehaspelt sind, bestehen aus zu einander parallel liegenden Einzelfäden. Um den Widerstand dieses offenen, lockern Seidenfadens zu erhöhen und seine Weiterverarbeitung zu erleichtern, verleiht man ihm durch eine schwache Zwirnung eine gewisse Drehung. Dieses sog. Vorzwirnen, welches den Fäden bei geringer Spannung nur eine lose Drehung geben soll, besorgen die Etagenzwirnmachines.

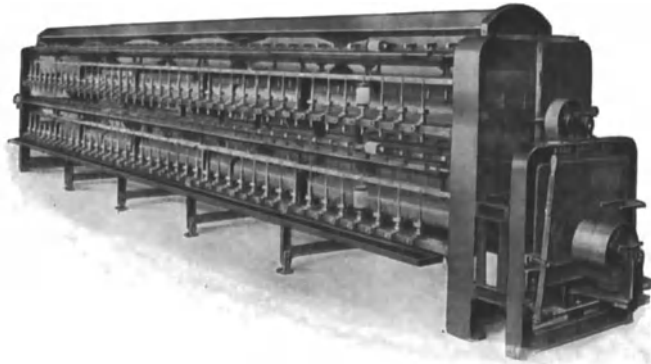


Abb. 36. Zwei-Etagenzwirnmachine (Carl Hamel A.-G., Schönau bei Chemnitz).

Abb. 36 zeigt eine, von Carl Hamel A.-G. Schönau bei Chemnitz gebaute Zwei-Etagenzwirnmachine, welche wegen ihrer hervorragenden Konstruktion, im Vergleich zu den wesentlich unstabileren älteren Maschinensystemen (Abb. 37) auch in den ausländischen Kunstseidefabriken bevorzugt wird.

Da die Spindeln dieser Maschinen mit verhältnismäßig geringen Touren laufen, so kommen ausschließlich Rabethspindeln zur Verwendung, die wegen ihrer festen Lagerung für die schweren Holzspulen am besten geeignet sind. Die Spindeln sind mit breiten Wirteln versehen und werden in jeder Etage durch einen endlosen Riemen angetrieben, der seinerseits von einer großen Planscheibe getrieben wird, die sich auf einer im Antriebsbock der Maschine eingebauten Welle dreht.

Die Spinnspulen werden auf die Spindeln aufgesteckt und der Faden durch den Fadenführer auf den oberen, meistens aus Holz gefertigten Aufnahmezylinder geleitet, welcher durch den aus nahtlosem Messingrohr hergestellten Lieferzylinder angetrieben wird. Die emaillierten Fadenführer sind auf Schienen befestigt, die über die ganze Länge der Maschine reichen und ihre hin- und hergehende Bewegung durch Exzenter erhalten. Die Aufwindung der gezwirnten Seide auf die oberen Holzzyylinder erfolgt wie bei den Spinnspulen in Kreuzspulenform.

Das Vorzwirnen des undenitrierten Fadens weist den nur die Nitroseide charakterisierenden Übelstand auf, daß es mit einer ganz eminenten Feuergefahr verbunden ist. Zwar läßt sich diese Gefahr leicht beinahe vollkommen beheben, doch darf ihr Vorhandensein keinen Augenblick außer acht gelassen werden.

In den meisten Betrieben gelangen die Spinnspulen mit Wasser durchtränkt schon von den Spinnmaschinen zum Vorzwirnen, enthalten auch verschwindend wenig Äther und Alkohol, besonders wenn die Spulen zwecks Zurückgewinnung der letzten Lösungsmittelreste noch weiter mit Wasser behandelt worden waren. In anderen Betrieben enthalten die nicht naß mit Seide behaspelten und auch später nicht ausgelaugten Spinnspulen nur wenig, aus der Luft stammende Feuchtigkeit, doch noch ansehnliche Mengen Äther und Alkohol. Kein Fabrikant würde heute mehr diese Spulen nach der Vorzwirnerei schaffen, ohne vorher die flüchtigen Stoffe zurückzugewinnen, weshalb sie entweder mit Wasser ausgelaugt oder im Luftstrom bei höchstens 30° C ausgetrocknet werden. Das kaum noch



Abb. 37. Zwirnmaschine, ältere Type.

angewendete Austrocknenlassen der Seide konnte durch das Hineinstellen der besponnenen Spulen in die Spinnmaschinen oberhalb der durchgelochten Luftabzugsleitung am einfachsten erreicht werden. Vernünftigerweise sind dann diese Spulen in der Vorzwirnerei sofort unter Wasser zu setzen oder zumindest öfters mit Wasser tüchtig zu begießen. Abgesehen davon, daß der trockene, noch undenitrierte Kunstseidefaden sich durch die Reibung am Fadenführer oder am Lieferzylinder der Zwirnmaschine sehr leicht entzündet, ist er in diesem Zustande auch infolge seiner stark elektrischen Eigenschaften überhaupt nicht zu zwirnen. Die schwache Reibung allein beim Abziehen des Fadens von der sich rasch drehenden Spinnspule reicht hin, Elektrizitätsmengen zu erzeugen, welche die lose nebeneinander liegenden einzelnen Fädchen voneinander treiben; vor dem Fadenführer bilden sich nun kleine Schleifchen, die dann beim Durchziehen eben durch den Fadenführer ganz sicher brechen. Der gezwirnte Faden gelangt nicht nur mit einer durch das Verschieben der Schleifchen verursachten ungleichmäßigen Zwirnung auf die obere Spule, sondern die vielen hervorragenden feinen Endchen der gebrochenen Elementarfäden machen den Seidenfaden

haarig. Gut befeuchtete Seide läßt sich anstandslos zwirnen, weshalb nicht nur die bewickelten Spinnspulen ganz naß auf die Zwirnspeindeln aufzustecken sind, sondern es soll auch durch Feuchthalten der Luft während des Zwirns das Austrocknen der Seide verhindert werden.

Vorzwirnereien, in welchen von Äther und Alkohol befreite nasse Spinnspulen zur Verarbeitung gelangen, erheischen weder eine künstliche Ventilierung, noch eine separate Luftbefeuchtungsvorrichtung, weil die naß aufgesteckten Spulen ihren Wassergehalt während der raschen Bewegung ganz fein zerstäuben und so für die Befeuchtung der Luft sorgen. Unvollkommen ausgelaugte Seide kann man nur in gut ventilertem Raume zwirnen, wo dann neben der künstlichen Ventilierung auch eine künstliche Luftbefeuchtung vorzusehen ist.

Trotzdem das Zwirnen in feuchtem Raume mit feuchter Seide vorgenommen wird, kann es vorkommen, daß sich die Seide einer Spule entzündet und der Brand sehr rasch um sich greift. Um dem vorzubeugen, sind oberhalb jeder Etagezwirnmachine sicher funktionierende Berieselungsleitungen (Sprinkler usw.) anzubringen.

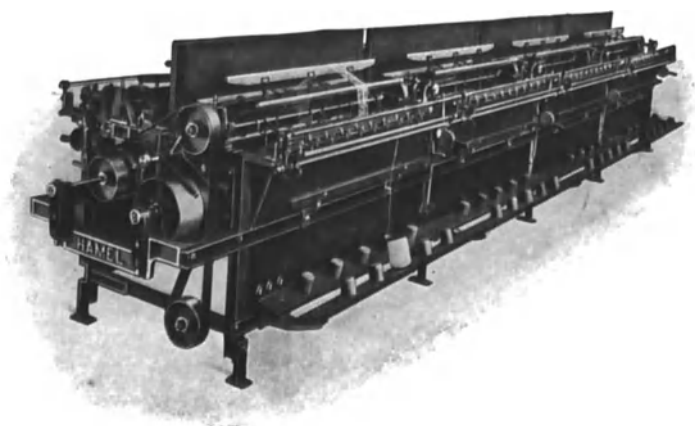


Abb. 38. Haspelmaschine (Carl Hamel A.-G., Schönau bei Chemnitz).

Das Haspeln (Weifen) der vorgezwirnten Seide.

Die auf Holzspulen befindliche vorgezwirnte Seide bringt man nun in die allgemein übliche Strangform, in welcher sie dann weiterbehandelt und schließlich als fertige sog. Rohkunstseide auf den Markt gebracht wird. Die fadenbearbeitende Textilindustrie bedient sich zu diesem Zwecke der Weif- oder Haspelmaschinen, die von den in der Kunstseideindustrie verwendeten höchstens insofern eine abweichende Konstruktion aufweisen, als bei diesen letzteren sämtliche, mit der Kunstseide in Berührung kommende Teile auf keinen Fall aus Eisen hergestellt sein dürfen.

Eine der produktionsfähigsten, auch zum Haspeln von Naturseide (Organsin- und Tramseide) verwendete Konstruktion ist die in Abb. 38 abgebildete von Carl Hamel A.-G., Schönau b. Chemnitz, gebaute Haspelmaschine, die je nach den Raumverhältnissen mit 2 bis 16 Abteilungen (doppelseitig) geliefert wird. Jede Abteilung ist für sich betriebsfähig und ist bei 80 mm Spindelteilung für 10 Stränge eingerichtet. Die leicht auswechselbaren Haspelkronen sind längs der Achse zusammenschlagbar gebaut und in der Regel mit auf drei Kreuzen sitzenden 4 oder 6 Holzstäben versehen. Die Zählung der Fäden wird für unsere Zwecke meistens auf 500 bzw. 1000 Fäden pro Strähne eingerichtet.

Das Aufhaspeln erfolgt in Kreuzwicklung, wobei sowohl bei Vollendung des letzten Gebindes, als beim Bruch eines jeden Fadens die Maschine selbsttätig abgestellt wird. Die abzuhaspelnden Spulen werden auf die stehenden Stifte der vor der Maschine angebrachten Ablaufbänke ebenfalls in nassem Zustande angesteckt. Um das schon beschriebene Haarigwerden der Fäden beim Durchführen durch die Fadenführer zu verhüten und auch die Feuergefahr zu verringern, soll die Luftfeuchtigkeit des Raumes durch geeignete Befeuchtungsvorrichtung unbedingt beständig um den Sättigungspunkt herum gehalten werden.



Abb. 39. Fitzen der Stränge.

Zur Verhütung des Zersausens der Fäden sollen die Stränge noch auf der Haspelkrone gefitzt werden, was jedoch außerhalb der Maschine auf einem separaten einfachen Holzgestell (s. Abb. 39) zu geschehen hat.

Nach erfolgtem Fitzen — darunter versteht sich das an drei oder vier Stellen der Strähnen vorgenommene Durchziehen und Verbinden mit kleinen Baumwollfäden und das Einbinden des Anfang- und Endfadens —, werden die Stränge von den vorher eingeklappten Haspelkronen abgezogen und je nach ihrer Stärke von 10 bis 30 Stück auf Glas oder polierten Holzstäben, auch verzinnem Messingrohre aufgelegt und der Denitration zugeführt.

Bis jetzt hatte der Kunstseidefaden seine explosive Eigenschaft noch behalten, daher war noch für das beständige Feuchthalten des zu behandelnden Fadens zu sorgen. Doch die Vorsicht fordert, daß man noch zu weiteren Maßregeln greife, die uns vor einem Schaden oder gar Unglück behüten sollen. Abgesehen davon, daß ein jeder Arbeitsraum, wo undenitrierte Seide zur Verarbeitung gelangt, mit vorzüglichen Feuerlöschvorrichtungen auszurüsten ist, dürfen auch niemals große Mengen dieses gefährlichen Stoffes in den einzelnen Betriebsabteilungen angehäuft werden, auch ist streng darauf zu achten, daß

Abfälle von Kollodium und undenitrierter Seide weder im Spinnsaale noch in der Vorzwirnerie herumliegen oder in gesammelten Haufen gar austrocknen. Die peinlichste Reinlichkeit ist die unerläßlichste Forderung der Betriebssicherheit.

Wohl eine jede Kunstseidefabrik verbrennt täglich den gesammelten, allenfalls Kollodium oder undenitrierte Seide enthaltenden Kehrlicht und unbrauchbare Abfälle, am entferntesten und freiesten Orte ihres Fabrikgrundstückes, in dem allgemein als Krematorium bezeichneten, aus vier Wänden ohne Decke gebildeten kleinen Ofen.

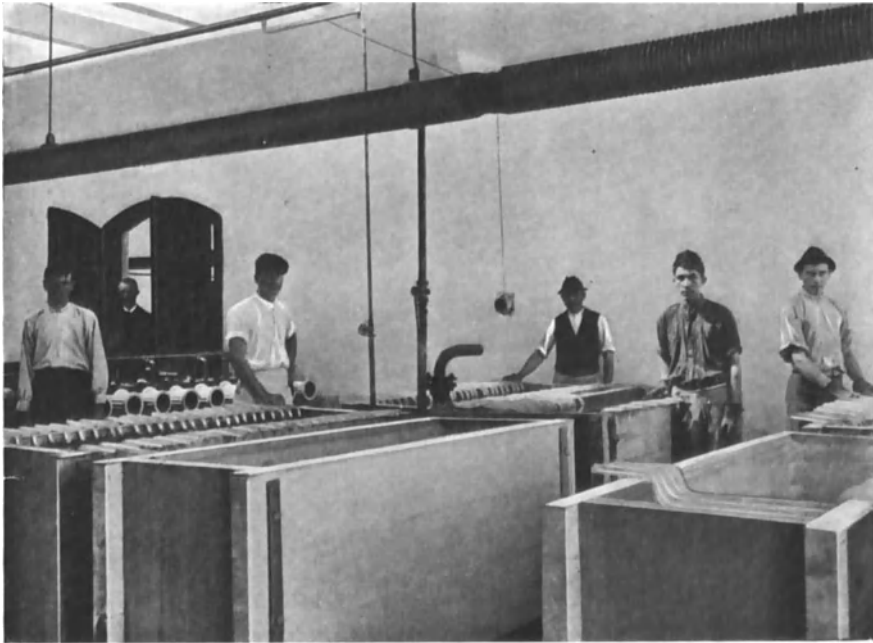


Abb. 40. Denitrierkufen.

Das Denitrieren und Bleichen der Seidenstränge.

Die älteste Ausführungsart der Denitrierung, in den meisten Fabriken sozusagen noch heute ohne nennenswerte Änderungen beibehalten, benützte viereckige Holzkufen (Abb. 40) als Reaktionsgefäße. Graf Chardonnet verwendete am liebsten das bei der Leblanc-Sodafabrikation entstehende Kalziumsulfhydrat als denitrierenden Agens in einer Konzentration von etwa 3⁰/₁₀. Die Kufen sind bis zu einer gewissen Höhe mit Wasser, das durch direkt eingeleiteten Dampf auf ca. 45° C erwärmt wird, zu füllen. Nach Zusetzen der erforderlichen Menge Sulfhydratlösung gelangen nun die im Haspelraum bereits auf entsprechende Glasstäbe übertragenen Seidenstränge in das so vorbereitete Bad. Die U-förmig gebogenen starken Glasstäbe gestatten das vollständige Untertauchen der Stränge in die Flüssigkeit. Nun werden die Glasstäbe mit der Seide noch einigemal langsam hin und her bewegt, dann über die ganze Länge der Kufe gleichmäßig verteilt (siehe Abb. 40, links die letzte Kufe). Fängt die Temperatur des Bades an zu steigen, was mit einem Thermometer festgestellt wird, so ist ein energischeres Bewegen, Durcharbeiten, vorzunehmen. Die Glas-

stäbe schiebt man auf einer Seite der Kufe zusammen und führt sie dann einzeln nach der entgegengesetzten Seite, wobei die Seide durchgezogen wird, d. h. die Stränge werden gewendet. Je rascher die Temperatursteigerung ist, um so energischer muß die Seide bearbeitet werden. Nach ungefähr einer Stunde fängt die Temperatur zu sinken an, und nun kann das Durchziehen der Seide in immer größeren Zeiträumen vorgenommen werden. Nach etwa einer weiteren Stunde ist die Reaktion beendet, und die Stränge können an den einzelnen Glasstäben aus dem Bade gehoben und sofort auf die Waschmaschine (Spülmaschine) gebracht werden. Diese Maschine (Abb. 41) besteht aus einem gußeisernen Bock, welchem beiderseitig mit Längsrillen versehene Porzellanzyylinder um ihre Längsachse drehbar angeordnet sind. Unterhalb jeder einzelnen und

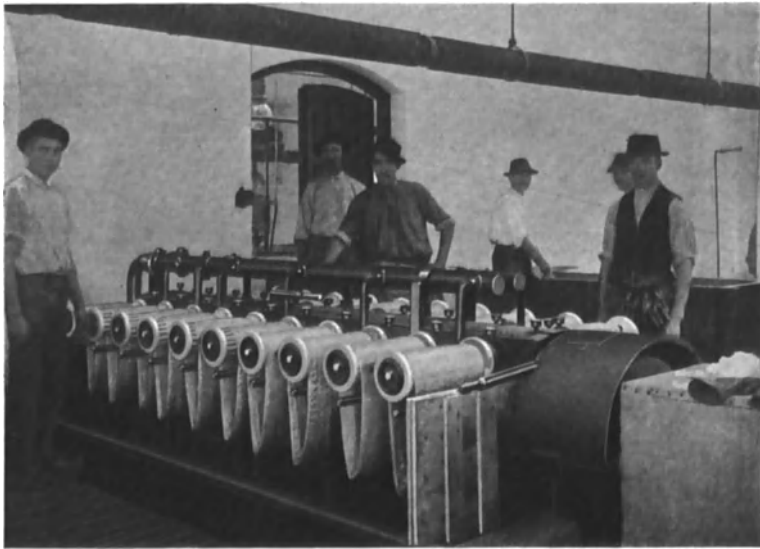


Abb. 41. Waschmaschine.

auch zwischen je zwei Zylindern ragen Wasserleitungsarme mit seitlichen Spritzlöchern hervor. Damit die Seide beim Auflegen nicht an den seitlichen Wasserleitungsarmen hängen bleibe, sind diese aufklappbar angeordnet. Der Antrieb erlaubt nach einigen Umdrehungen die selbsttätige Änderung der Drehrichtung der Porzellanzyylinder.

Nach erfolgtem Abspülen gelangt die nunmehr nicht mehr explosive Seide in die meistens direkt nebenan liegende Bleicherei.

Die eben beschriebene ältere Ausführungsart der Denitrierung erleidet in den verschiedenen Kunstseidefabriken die mannigfaltigsten Änderungen, auf welche kurz hingedeutet werden soll.

Die Reaktion der Denitrierung ist mit dem Auftreten von starken Ammoniakdämpfen verbunden. Mit den ebenfalls sich entwickelnden giftigen Schwefelwasserstoffdämpfen besitzen sie die höchst unangenehme Eigenschaft, die Schleimhäute stark anzugreifen. Sehr heftige Augenentzündungen treten schon nach einigen Stunden auf, die die Fortsetzung der Arbeit für den betroffenen Arbeiter unmöglich machen. Das Denitrieren unter einer gut ziehenden Dunsthaube wurde demzufolge bald als unvermeidlich erachtet und in den meisten Fabriken auch eingeführt.

Die zweite Änderung betraf die manuelle Arbeit, die zwar gewisse Vorteile für sich hatte, doch wegen ihrer Unbequemlichkeit, Ungleichmäßigkeit und hauptsächlich wegen ihrer beträchtlichen Unkosten sich nicht recht behaupten konnte. Die Holzkufen, hier und da durch ausgekleidete Betontröge, sogar lange Rinnen verdrängt, erhielten Einrichtungen, die das fortwährende langsame Bewegen der Seidenstränge unter der Oberfläche der Flüssigkeit ermöglichen. Eine der zweckdienlichsten dieser Einrichtungen weist die der beschriebenen Waschmaschine ähnliche Konstruktion auf. Sie bewegt die Seide im Denitrierbad durch ihre sich drehenden Porzellanzyylinder. Auch Vorrichtungen mit Weifen bzw. haspelkronenartigen Seidenträgern kamen in Anwendung, nebst Konstruktionen, die die kontinuierliche Denitrierung bewerkstelligen sollten. Man kann behaupten, daß gegenwärtig wohl nicht zwei Kunstseidefabriken existieren, die mit ganz gleich konstruierten Denitriereinrichtungen arbeiten. Es ist auch ohne Belang, welches System bevorzugt wird, wenn nur für eine intensive und gleichmäßige Behandlung der Seidenstränge mit der Lauge gesorgt ist.

Die Denitrierung, ein übrigens in seinen Einzelheiten noch immer nicht vollkommen geklärter Vorgang, muß mit der größten Sorgfalt ausgeführt werden, damit weder der Faden zu stark angegriffen, noch eine stellenweise Ausscheidung des Schwefels auf den Fäden verursacht werde. Wann die Reaktion eigentlich beendet ist, kann durch die chemische Analyse (Stickstoffbestimmung) oder noch einfacher durch Betrachten des Fadens unter dem Mikroskop in polarisiertem Lichte entschieden werden. Die undenitrierten Fäden erscheinen nur mit schwachen Konturen, fast farblos; je nach dem Weiterschreiten der Denitrierung nehmen sie immer mehr Glanz an und zeigen sich auch mehr und mehr gefärbt, bis endlich der vollkommen denitrierte Faden in der glänzenden Farbenpracht (Regenbogenfarben) der ursprünglichen Baumwollfasern prangt. Der Stickstoffgehalt einer gut denitrierten Kunstseide darf 0,1% nicht überschreiten.

In dem Maße als die Leblanc-Sodafabrikation durch das Solvayverfahren (Ammoniaksoda) verdrängt wurde, war auch die Beschaffung des billigen Kalziumsulfhydrates erschwert und man ersetzte es durch das leichter beziehbare Natriumsulfhydrat, das auch infolge seines wesentlich billigeren Transportes Vorteile bot. Das Kalziumsulfhydrat, nur in der Konzentration von etwa 18% und meistens in Kesselwagen erhältlich, wurde durch das Natriumsulfhydrat, richtiger durch das Schwefelnatrium (Natriumsulfid), das entweder in kristallinischer ($\text{Na}_2\text{S} + 9 \text{H}_2\text{O}$) oder in geschmolzener Form, in Eisenbarrels, bezogen wird, verdrängt.

Die denitrierten Kunstseidestränge zeigen eine unansehnliche gelbliche oder graue, manchmal sogar braune Farbe, die aber durch Bleichen leicht in einen schönen gleichmäßigen, weißen Ton überführt werden kann. Das Bleichen geschieht ausschließlich mit Chlor, welches früher aus Chlorkalk entwickelt, gegenwärtig aus elektrolytisch hergestellten Natriumhypochlorid gewonnen wird. Manche Kunstseidefabriken verwenden auch reines gasförmiges Chlor, das sie in Stahlflaschen beziehen.

Die meistens auf die schon beschriebenen Glasstäbe wieder verteilten Kunstseidestränge gelangen in die mit Bleichlösung beschickten Tröge (Holzkufen, wie für die Denitrierung verwendet), hier einigemal durchgezogen werden sie in ein mit Essigsäure, Ameisensäure oder mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasserbad hinübergehoben, wo die Nachbleiche eigentlich stattfindet. Erachtet man die Farbe für genügend weiß, so gelangt die Seide wieder auf die schon beschriebene Waschmaschine, wo sie längere Zeit gründlich gewaschen wird. Manche Fabriken bringen die Seide noch in ein Antichlorbad (Natrium-

sulfit), um auch die letzten Reste des Chlors sicher zu zerstören, und spülen dann noch einmal.

Die nach dem letzten Waschen in sog. Docken gewundenen, abgetropften Seidenstränge werden in Leinwandtücher eingeschlagen, dann in die Zentrifuge gebracht und tüchtig ausgeschleudert, nachher gelangen die nunmehr nur noch feuchten Docken nach dem Seidetrocknenraum oder nach den Trockeneinrichtungen, wo sie erst am Wringepfahl schwach ausgeschlagen, auf Bambus-, verzinnnten Messingstäben u. dgl. zum Trocknen aufgehängt werden.



Abb. 42. Trockenschrank (B. Schilde A.-G., Hersfeld H.-N.).

Abb. 42 zeigt einen Trockenschrank für Kunstseide von Benno Schilde Maschinenbau-A.-G., Hersfeld H.-N., wohl die allgemein verbreitetste Type der Strangtrocknungsapparate, welche in sehr großen Kunstseidefabriken auch durch die kontinuierlich arbeitenden Trockner ersetzt werden.

Wie wir sehen, ist die weitere Behandlung der Nitrokunstseide nach der Denitrirung genau dieselbe wie bei bei dem Baumwollgarne bzw. bei den anderen Kunstseidenarten. Das bezieht sich nicht nur auf das Bleichen und Trocknen, sondern auch auf das Zopfen (Battage) und Reinigen der Strähne, dann auf das Titrieren (Numerieren), Sortieren, Verpacken und auf das Färben der nunmehr als rohe Kunstseide bezeichneten Ware.

Über Kupferoxyd-Ammoniak-Zellulose.

Von Professor Dr. W. Traube, Berlin.

Die Hydroxyde bzw. Oxyde des Kupfers, Nickels, Kobalts, Zinks, Kadmiums und Silbers lösen sich in wäßrigem Ammoniak bis zu einem gewissen, im allgemeinen mit der Konzentration des Ammoniaks steigenden Betrage auf. Von den so entstehenden ammoniakalischen Metalloxydlösungen zeigt die Kupferoxyd-Ammoniaklösung als einzige die bemerkenswerte Fähigkeit, Zellulose in Lösung zu überführen. Diese Tatsache wurde 1857 von Schweizer¹⁾ beobachtet, der weiterhin feststellte, daß aus einer solchen Lösung die Zellulose durch Säuren und Alkalien, aber auch durch gewisse Salze, sowie ferner durch Glycerin, Zucker und ähnliche Verbindungen wieder abgeschieden wird. Nach der Kennzeichnung der Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit als eines Zelluloselösungsmittels durch Schweizer wird dieselbe häufig als Schweizers Reagens oder Schweizersche Lösung bezeichnet.

Auf der Beobachtung Schweizers basiert die technische Darstellung der Kunstseide mit Hilfe von Kupferoxyd-Ammoniaklösungen, der sog. Kupferoxyd-Ammoniak-Seide.

Im Zusammenhang mit dieser technischen Verwendung der Schweizerschen Lösung sind im Laufe der Zeit zahlreiche Verfahren angegeben worden, einmal um mit Hilfe dieser Lösung hochkonzentrierte Zelluloselösungen zu gewinnen, und andererseits, um aus solchen Lösungen die Zellulose in Gestalt verspinnbarer Fäden abzuschneiden.

Welche chemischen Reaktionen bei der Auflösung der Zellulose in Schweizerschem Reagens sich abspielen, war zunächst nicht festzustellen. Von manchen Chemikern wurde die Lösung lediglich als eine kolloidale angesehen. Die Frage nach der Natur der Zelluloselösung mußte solange völlig ungeklärt bleiben, als nicht, zunächst wenigstens, über die chemische Natur der Kupferoxyd-Ammoniaklösung selbst Klarheit gewonnen war.

Wie oben schon angedeutet wurde, steht die Löslichkeit des Kupferoxyds in Ammoniakflüssigkeit in Beziehung zur Konzentration dieser letzteren. Während das Metallhydroxyd vom verdünnten Ammoniak nur wenig aufgenommen wird, löst es sich in konzentriertem Ammoniak verhältnismäßig reichlicher. Die Auflösung erfolgt aber nie in stöchiometrischen Verhältnissen. In einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Kupferhydroxyd gesättigten 20 bis 25 proz. Ammoniaklösung kommen auf ein Molekül gelöstes Metallhydroxyd mehr als 50 Moleküle Ammoniak. Nach Bonsdorff²⁾ ist die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Ammoniak überhaupt keine konstante, sondern wird beeinflußt von der Beschaffenheit bzw. der Darstellungsweise des Hydroxyds. Da sich aus der Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit auch keine definierte Verbindung der beiden Komponenten abscheiden läßt, so war man auf indirekte Methoden angewiesen, um über die Natur der in Lösung sich bildenden Verbindungen einen Anhalt zu gewinnen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 109.

²⁾ Zeitschr. f. a. Chem. Bd. 41, S. 132. 1904.

Dawson und McCrae¹⁾ versuchten die Aufgabe zu lösen durch Bestimmung des Teilungsverhältnisses des Ammoniaks zwischen Chloroform und der wäßrigen Schicht beim Behandeln einer Kupferoxyd-Ammoniaklösung mit Chloroform. Bonsdorff²⁾ verglich die Leitfähigkeit der Kupferoxyd-Ammoniaklösung mit derjenigen einer reinen Ammoniakflüssigkeit. Bouzat³⁾ maß die Wärmemenge, die beim Neutralisieren der ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit Säuren frei wird. Hantzsch und Robertson⁴⁾ wandten endlich eine von ihnen in anderen Fällen erprobte optische Methode auf die Schweizerische Lösung an. Aus den Untersuchungen, insbesondere von Hantzsch und Robertson, sowie von Dawson und McCrae ergab sich, daß beim Auflösen von Kupferhydroxyd in Ammoniak nur eine einzige Verbindung sich bildet, das Cupri-tetrammin-Hydroxyd $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Diese Base enthält denselben Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ wie die lange bekannten, meist schön krystallisierenden Kupfertetramminsalze, z. B. das Cupri-tetrammin-Sulfat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$. Neben dem Cupri-tetrammin-Hydroxyd enthält die Schweizerische Lösung eine große Menge freies Ammoniak und dementsprechend auch etwas Ammoniumhydroxyd, und es besteht in den mit Kupferhydroxyd gesättigten Ammoniaklösungen ein Gleichgewicht zwischen dem Tetrammin-Hydroxyd und Ammoniak dergestalt, daß, wenn Ammoniak abdunstet, gleichzeitig Kupferhydroxyd aus der Lösung ausfällt.

Die wäßrigen Lösungen der organischen Amine, z. B. des Methylamins, nehmen sehr viel weniger Kupferhydroxyd auf als Ammoniaklösungen, und noch geringer ist die Löslichkeit des Metallhydrates in sekundären Aminen.

In bemerkenswertem Gegensatz zu dem Verhalten des Ammoniaks und der Monamine zu Kupferhydroxyd steht dasjenige der 1,2-Diamine z. B. des Äthylendiamins $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Die wäßrigen Lösungen dieser letzteren nehmen große Mengen Kupferhydroxyd auf, und zwar erfolgt hier die Lösung in stöchiometrischem Verhältnis⁵⁾. Gleichgültig, ob man von verdünnten oder konzentrierten Lösungen des Diamins ausgeht, in den an Kupferhydroxyd gesättigten Lösungen ist das Verhältnis von Kupfer zu Diamin stets wie 1 : 2, woraus auf die Existenz einer Base der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ ($\text{en} = \text{Äthylendiamin}$) des Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyds in der Lösung geschlossen werden muß. Diese Base ist ein Analogon des obigen Cupri-tetrammin-Hydroxyds, indem 1 Molekül des zweiwertigen Diamins 2 Ammoniakmoleküle ersetzt. Während Cupri-tetrammin-Hydroxyd nur bei Gegenwart von viel Ammoniak existenzfähig ist, stellt eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiaminlösung eine reine Lösung des Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyds dar. Die Bestimmung der Leitfähigkeit einer solchen Lösung ergab, daß die Base ihrer Stärke nach dem Baryumhydroxyd etwa gleichkommt.

Dem Äthylendiamin in seinem Verhalten zum Kupferhydroxyd gleicht das Propylendiamin $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, während das diesem isomere Trimethylendiamin, ein 1,3-Diamin, nur ein sehr viel geringeres Auflösungsvermögen für Kupferhydroxyd besitzt. Kupfer-Äthylendiamin- und Kupfer-Propylendiamin-Hydroxyd sind gleich dem Schweizerischen Reagens gute Lösungsmittel für Zellulose⁶⁾.

Zur Darstellung für technische Zwecke geeigneter Kupferhydroxyd-Ammoniaklösungen dienen hauptsächlich zwei Verfahren, einmal die direkte Auflösung des Metallhydroxyds in wässrigem Ammoniak, das andere Mal die gleichzeitige Einwirkung von Luft (Sauerstoff) und Ammoniakflüssigkeit auf metal-

1) Soc. Bd. 77, S. 2139. 1900.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. 47, S. 147. 1900.

3) C. r. Bd. 134, S. 1116. 1902.

4) B. Bd. 41, S. 4328. 1908.

5) Traube, W.: B. Bd. 44, S. 3319. 1911.

6) Traube, W.: a. a. O.

lisches Kupfer. Bei dem letzteren Prozeß findet eine rasche Oxydation des Metalls statt, und das gebildete Hydroxyd löst sich sogleich auf. Bei gewöhnlicher Temperatur können Lösungen erhalten werden, deren Gehalt an Kupfer 2 bis 2,5⁰/₀ beträgt. Arbeiten bei tieferen Temperaturen ermöglicht die Herstellung von an Kupfer reicheren, etwa 4proz. Lösungen. Durch Zusatz von Stoffen, wie Kupfersulfat oder kleinen Mengen Natronlauge kann die Aufnahmefähigkeit der Ammoniakflüssigkeit für Kupferhydroxyd weiter gesteigert werden.

Bringt man Zellulose mit der Kupferoxyd-Ammoniaklösung zusammen, so beobachtet man, daß die Zellulose zuerst aufquillt, schlüpfrig wird, dann gelatiniert und schließlich in Lösung geht. Die entstehenden Lösungen zeigen je nach ihrem Zellulosegehalt eine größere oder geringere Viskosität; die für technische Zwecke erforderliche Viskosität ist im allgemeinen erreicht, wenn die Lösung einen Zellulosegehalt von 4 bis 5⁰/₀ aufweist. Die Geschwindigkeit der Auflösung der Zellulose und die Möglichkeit, genügend konzentrierte Zelloselösungen zu erhalten, hängt zunächst ab von dem Kupfergehalt der Lösungen. Eine große Rolle spielt aber auch die Vorgeschichte der zur Verwendung kommenden Zellulose. Zur Erzielung einer schnelleren Auflösung wird die Zellulose meist einer besonderen Vorbehandlung unterworfen.

Es wird auch in der Weise gearbeitet, daß man nicht fertige Schweizerische Lösung mit Zellulose zusammenbringt, sondern daß man zunächst ein inniges Gemisch von Zellulose mit Kupferhydroxyd darstellt und zu diesem dann die Ammoniakflüssigkeit bringt, worauf gleichzeitig Auflösung des Metallhydroxyds und der Zellulose erfolgt. Es ist bei dieser Arbeitsweise nicht einmal nötig, Kupferhydroxyd zu verwenden. Man kann auch so verfahren, daß man Zellulose mit fein verteiltem metallischem Kupfer mischt und die Mischung mit Ammoniak und Luft behandelt, worauf Oxydation des Kupfers erfolgt und im Zusammenhang damit Auflösung des ganzen Gemisches. Bei Gegenwart von Zellulose ist die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Ammoniak erheblich größer als bei Abwesenheit derselben, eine Tatsache, auf die später noch näher eingegangen werden wird.

Dem Vorschlage, eine Auflösung von Zellulose in Kupferoxyd-Ammoniak zur Erzeugung von verspinnbaren Fäden zu benutzen, begegnen wir das erste Mal in einem Patent von Despaissis, das aus dem Jahre 1890 stammt. Nach dem in diesem Patent vorgeschlagenen Verfahren preßt man die Kupferoxyd-Ammoniak-Zelloselösung durch enge Düsen und läßt den austretenden Strahl der viskosen Lösung in ein Bad einfallen, in dem infolge von chemischen Reaktionen die Zellulose aus ihrer Lösung ausgeschieden wird. Bei passend geleiteter Operation verwandelt sich die Zellulose dabei in einen festen Faden, dessen Stärke von der Weite der Düse bzw. der Stärke des Strahles abhängt. Ist das Fällbad mit einer Säure beschickt, so erfolgt gemäß der oben schon erwähnten Beobachtung Schweizers die Abscheidung der Zellulose deshalb, weil durch die Säure die die Zellulose in Lösung haltende Schweizerische Lösung in eine Lösung eines die Zellulose nicht mehr lösenden Cupritetrammin-Salzes übergeführt wird.

Eine praktische Folge für die Technik hatte das Patent von Despaissis noch nicht. Erst im Jahre 1897 wurde die Produktion von Kunstseide mit Hilfe der Zelloselösungen in Kupferoxyd-Ammoniak in größerem Maßstabe aufgenommen, und zwar auf Grund des in diesem Jahre entnommenen D. R. P. Nr. 98642.

Einen wichtigen Fortschritt für diesen Zweig der Kunstseidefabrikation bedeutete die Einführung alkalischer Fällbäder an Stelle der sauren. In den mit Alkalihydroxyden beschickten Fällbädern resultieren zunächst blaue durchsichtige Fäden, bestehend aus der später noch zu erwähnenden Kupfer-

Alkali-Zellulose, der erst durch eine folgende Behandlung mit Säuren das Kupfer entzogen wird.

Klarheit darüber, in Form welcher Verbindung die Zellulose sich im Schweizerschen Reagens löst, wird sich natürlich erst dann gewinnen lassen, wenn die Größe des Zellulosemoleküls und seine Konstitution festgestellt sein wird. Und ferner muß die Frage geklärt sein, ob das, was in der Schweizerschen Lösung sich auflöst, unveränderte Zellulose ist oder nicht.

Daß es sich bei der Einwirkung des Schweizerschen Reagenses auf Zellulose um einen echten chemischen Vorgang handelt, dafür lagen schon seit langem wichtige Beobachtungen vor. So hatte Linkmeyer¹⁾ festgestellt, daß beim Auflösen der Zellulose in der Schweizerschen Lösung Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Dies kann nur so gedeutet werden, daß das in Lösung vorhandene Cupri-tetrammin-Hydroxyd sich mit der Zellulose in der Weise umsetzt, daß sich diese letztere eines gewissen Teiles des im Tetramminkomplex gebundenen Kupfers bemächtigt, wobei dann Ammoniak frei werden muß. Zum selben Schluß führt die Beobachtung von Langhans²⁾, nach der eine mit Kupferoxyd völlig gesättigte Schweizersche Lösung, nachdem sie Zellulose aufgenommen, imstande ist, neues Kupferhydroxyd aufzulösen, daß also, wie oben schon erwähnt wurde, Ammoniak direkt weniger Kupferhydroxyd aufzunehmen vermag als bei Anwesenheit von Zellulose.

Lehner³⁾ sprach die Ansicht aus, daß die Zellulose durch das Schweizersche Reagens zunächst in eine alkoholartige Kupferverbindung übergeführt werde, die dann mit dem Ammoniak eine in Wasser lösliche Cupramminbase bildet.

Bestimmtere Anhaltspunkte für die Beurteilung der Frage ergaben sich aus den Untersuchungen W. Traubes⁴⁾ über die Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak und Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd auf Polyhydroxyverbindungen bekannter Konstitution, wie z. B. Glycerin. Die hierbei gewonnenen Resultate können ungezwungen für die Erklärung der Einwirkung von Kupferoxyd-Ammoniak auf Zellulose insofern herangezogen worden, als sowohl die Zellulose selbst wie ihre etwaigen Depolymerisationsprodukte ohne Zweifel ebenfalls Polyhydroxyverbindungen sind.

Die Untersuchungen W. Traubes wurden zunächst nicht mit der Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit angestellt, die nach dem oben Gesagten ein Gemisch verschiedener Verbindungen enthält; sondern mit an Kupferhydroxyd gesättigten Äthylendiaminlösungen, die als einheitliche Lösungen der Base $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ anzusehen sind.

Die Einwirkung dieser letzteren Base auf Glycerin konnte zunächst in Beziehung gesetzt werden zu der Einwirkung einer mit Alkalilauge versetzten Glycerinlösung auf Kupferhydroxyd. Wie auch von anderen Polyhydroxyverbindungen wird bekanntlich das Kupferhydroxyd, das für sich weder in verdünntem Alkali noch in den Lösungen der Polyhydroxyverbindungen selbst löslich ist, von diesen letzteren doch aufgenommen, wenn gleichzeitig ein Alkali zugegen ist. Es bildet sich zunächst aus einem Teile des Alkalis und einem Teile des Glycerins ein Alkoholat (Glyzerat), das dann in einer zweiten Phase die Lösung des Kupferhydroxydes bewirkt. Von Bullheimer⁵⁾ wurde aus einer Lösung von Kupferhydroxyd in natronalkalischer Glycerinlösung eine schön krystallisierende Verbindung von der Zusammensetzung $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cu}]\text{Na}$, ein Natrium-Kupfer-Glyzerat, dar-

¹⁾ Franz. Patent Nr. 346722. ²⁾ D. R. P. Nr. 140247.

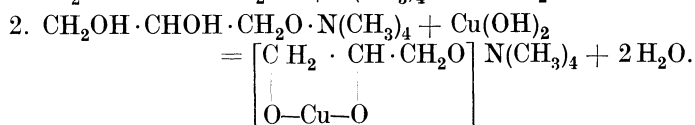
³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 19, S. 1584. 1906.

⁴⁾ B. Bd. 54, S. 3220. 1921; Bd. 55, S. 1899. 1922; Bd. 56, S. 268 u. 1653. 1923.

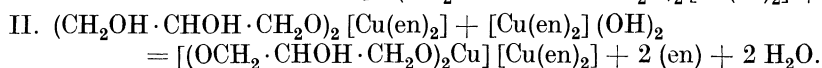
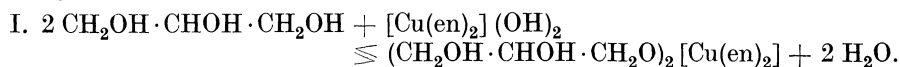
⁵⁾ B. Bd. 31, S. 1453. 1898.

gestellt. Das Kupfer ist in diesem Salz im anionischen Teile desselben komplex gebunden.

Es hat sich nun gezeigt, daß Kupferhydroxyd sich in Glycerin und anderen Polyhydroxyverbindungen auch dann löst, wenn dem Gemisch an Stelle des fixen Alkalis eine organische Ammoniumbase, z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd oder Guanidoniumhydroxyd zugefügt werden, die für sich das Metallhydroxyd ebensowenig aufzunehmen vermögen wie verdünnte Alkalilösungen. In den tiefblauen Lösungen, welche bei der gleichzeitigen Einwirkung von Glycerin und Ammoniumbasen auf Kupferhydroxyd erhalten werden, sind Verbindungen enthalten, die analog zusammengesetzt sind wie die Verbindung Bullnheimers, also etwa $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cu}]\text{N}(\text{CH}_3)_4$. Aus Glycerin und der Ammoniumbase bildet sich zunächst hier ebenfalls eine gewisse Menge¹⁾ eines einfachen Tetramethylammoniumglyzerates, das dann gleich dem Natrium- oder Kaliumglyzerat Kupferoxyd im Anion komplex zu binden vermag:



An Stärke der Basizität steht den Tetraalkylammoniumhydroxyden das Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd, kaum nach wie aus dessen obenerwähntem elektrischen Leitvermögen hervorgeht. Auch diese Base wird deshalb mit Glycerin und anderen Polyhydroxyverbindungen unter Bildung alkoholat-(salz-)artigen Verbindungen, wie z. B. $(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{O})_2 [\text{Cu}(\text{en})_2]$, zu reagieren vermögen, und ein derartiges Alkoholat wird ebenso wie die obigen Alkali- und Tetraalkylammonium-Alkoholate imstande sein, im anionischen Teil des Moleküls noch Kupfer komplex zu binden. Aus einer mit Glycerin versetzten Lösung des Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyds kann in der Tat eine Verbindung isoliert werden von der Zusammensetzung $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2\text{Cu}_2(\text{en})_2$, der nach dem oben Gesagten die Konstitution $[(\text{OCH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{O})_2\text{Cu}] [\text{Cu}(\text{en})_2]$ zugeschrieben werden muß. Eine solche Verbindung enthält also zwei Kupferatome, die in verschiedener Weise im Molekül gebunden sind; eines gehört dem das Kation bildenden $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ -Komplex an, das andere ist Bestandteil des Anions und ersetzt dort zwei den Hydroxylgruppen angehörige Wasserstoffatome. Das Salz ist ein Analogon des Bullnheimerschen Natrium-Kupferglyzerates und ist als Cupri-Äthylendiamin-Cupri-Glyzerat zu bezeichnen. Seine Bildung bei der Einwirkung des Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyds auf Glycerin erfolgt nach den folgenden, die beiden Phasen der Reaktion veranschaulichenden Gleichungen:



In der zweiten Phase wird Äthylendiamin in Freiheit gesetzt, indem das Cupri-Äthylendiamin-Glyzerat einem Teile des Cupri-Äthylendiamins Kupfer entreißt, um es in seinem Anion zu binden. Das Freiwerden von Äthylendiamin bei der Reaktion kann direkt nachgewiesen werden.

¹⁾ Die Bildung einer alkoholatartigen Verbindung aus einer Polyhydroxyverbindung und einer Base bei Gegenwart von Wasser ist ein umkehrbarer Vorgang. Es wird also im allgemeinen nicht die Gesamtmenge der Base an dieser Salzbildung teilhaben.

In ganz derselben Weise hat man sich nun auch die Einwirkung des Cupri-Äthylendiamins auf andere Polyhydroxyverbindungen, also auch auf Zellulose vorzustellen. Es entsteht im letzteren Falle zunächst in gewissem Betrage eine den bekannten Alkalizellulosen analoge Cupri-Äthylendiamin-Zellulose, die in einer zweiten Reaktionsphase dem Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyd Kupfer entzieht, um es in den anionischen Teil ihres Moleküls aufzunehmen. Auch bei der Auflösung der Zellulose läßt sich dementsprechend das Freiwerden von Äthylendiamin feststellen. Es steht dies ganz im Einklang mit der oben mitgeteilten Beobachtung Linkmeyers, daß beim Auflösen von Zellulose im Schweizerschen Reagens, also ihrer Umsetzung mit dem Cupri-tetrammin-Hydroxyd, die Menge des freien Ammoniaks in der Flüssigkeit sich vermehrt.

Für diesen letzteren Prozeß ergibt sich nun folgendes Bild:

Bringt man Zellulose zu Schweizerscher Lösung, in der ein Gleichgewicht zwischen Cupri-tetrammin-Hydroxyd und Ammoniak besteht, so wird die erstere Base, die nach Bouzat und Bousdorff ebenfalls zu den starken Basen gehört, z. T. mit der Zellulose eine alkoholat-(salz-)artige Verbindung, eine Cupri-tetrammin-Zellulose bilden, und diese wird mit einem anderen Teile des Cupri-tetrammin-Hydroxyds wieder in der Weise sich umsetzen, daß sie dessen Kupfer an sich zieht und es in ihrem Anion komplex bindet. Hierbei wird freies Ammoniak zurückgebildet. Es wird also durch die beiden Reaktionen in der Lösung das Gleichgewicht zugunsten des Ammoniaks verschoben, indem ein Teil des Cupri-tetrammin-Hydroxyds — einmal infolge von Alkoholatbildung, dann aber infolge von Abgabe von Kupfer an das Alkoholat — verschwindet. Durch diese Vermehrung der Konzentration des freien Ammoniaks ist nunmehr die Möglichkeit gegeben, daß die — jetzt Zellulose enthaltende — Flüssigkeit weiteres Kupferhydroxyd aufzunehmen vermag, wodurch dieselbe dann wieder zur Auflösung neuer Zellulosemengen befähigt wird. Es ergibt sich so ungezwungen eine Erklärung für in der Technik lange bekannte Tatsachen.

Bei weiterer Verfolgung dieser Erscheinungen konnte ganz allgemein festgestellt werden, daß überhaupt durch Anwesenheit irgendwelcher Polyhydroxyverbindungen die Aufnahmefähigkeit des Ammoniaks und auch der Amine für Kupferhydroxyd außerordentlich gesteigert wird. In allen auf diese Weise entstehenden Lösungen ist die Existenz von Verbindungen mit verschiedenartig im Molekül gebundenem Kupfer anzunehmen im Sinne der obigen Darlegungen.

Betrachtet man die Einwirkung der Schweizerschen Lösung auf Zellulose als einen in ähnlicher Weise verlaufenden Prozeß wie die in ihren einzelnen Phasen gut bekannte Einwirkung des Kupferhydroxyds auf eine mit Alkali versetzte Glycerinlösung oder wie die ebenfalls durchsichtige Einwirkung des Cupri-Äthylendiamin-Hydroxyds auf Glycerin, so können auch sonst eine Anzahl bisher nicht genügend erklärter Tatsachen eine befriedigende Deutung erfahren.

Die Möglichkeit der Einwirkung ammoniakalischer oder aminischer Kupferlösungen ist im Sinne dieser Anschauung nur gegeben, wenn in der betreffenden Lösung eine hinreichende Hydroxylionenkonzentration vorhanden ist, denn nur dann kann überhaupt die Bildung einer alkoholatartigen Verbindung aus dem Kupfer-Ammin-Hydroxyd und der Zellulose erfolgen, in welcher Reaktion die erste Phase der Umsetzung des Schweizerschen Reagens mit der Zellulose besteht. Wo diese Voraussetzung nicht gegeben ist, kann eine Einwirkung auf Zellulose bzw. eine Auflösung derselben nicht erfolgen. Dies ist z. B. der Fall bei den ammoniakalischen Lösungen der gewöhnlichen neutralen Kupfersalze, von denen bekanntlich Zellulose auch nicht aufgenommen wird. Wenn Zellulose sich dagegen in den ammoniakalischen Lösungen basischer Kupfersalze löst, so ist dies darauf zurückzuführen, daß in derartige

Lösungen neben neutralen Kupfer-tetrammin-Salzen ein Teil des Kupfers in Gestalt freien Kupfer-tetrammin-Hydroxyds vorhanden ist. Die ammoniakalischen Lösungen auch der neutralen Kupfersalze werden aber sogleich zu Zelluloselösungsmitteln, sobald sie mit einer der Säure des Salzes äquivalenten Menge Alkalilauge versetzt werden, indem hierdurch das Kupfer-Ammin-Hydroxyd bis zu einem gewissen Grade in Freiheit gesetzt bzw. die nötige Hydroxylionenkonzentration geschaffen wird. Fügt man mehr Alkali hinzu, so erfolgt Abscheidung der Zellulose; aber nicht in freier Form, sondern, wie oben schon erwähnt, in Form von Kupfer-Alkali-Zellulose, die im Gegensatz zu der Cupri-tetrammin-Cupri-Zellulose in Wasser kaum löslich ist.

Die Fällung der Zellulose aus Schweizerscher Lösung durch Säuren ist ein ohne weiteres verständlicher Vorgang. Wenn eine derartige Fällung auch durch Glycerin und andere Polyhydroxylverbindungen bewirkt werden kann, so beruht dies darauf, daß hier die Möglichkeit gegeben ist zur Bildung von Verbindungen vom Typus des obigen Cupri-Äthylendiamin-Cupri-Glyzerates, wobei natürlich Zellulose in Freiheit gesetzt wird und ausfallen muß. Zur Fällung der Zellulose aus ihrer Lösung in Schweizerschem Reagens sind auch gewisse Salze befähigt. Während nach Baubigny¹⁾ die Alkalisalze keine fällende Wirkung ausüben, tritt Fällung ein beim Zusatz von Ammoniumsalzen. Dieses verschiedene Verhalten findet darin seine Erklärung, daß bei Zusatz eines Alkalisalzes eine wesentliche Verringerung der Hydroxylionen und damit verringerte Aufnahmefähigkeit der ursprünglichen Lösung für Zellulose nicht eintreten wird, während Zugabe eines Ammoniumsalzes zu der Schweizerschen Lösung ein sehr starkes Zurückgehen der Hydroxylionenkonzentration zur Folge haben muß, womit verminderte Aufnahmefähigkeit für Zellulose verbunden ist.

Wenn so viele Erscheinungen, die an der Kupferoxyd-Ammoniak-Zellulose zu beobachten sind, eine genügende Erklärung finden können, so kann das Problem der Kupferoxyd-Ammoniak-Zelluloselösungen als Ganzes genommen noch keineswegs als gelöst angesehen werden, insbesondere im Hinblick auf folgendes: Die Einwirkung des Schweizerschen Reagens auf Zellulose ist vom chemischen Standpunkte nach dem oben Gesagten vergleichbar der gleichzeitigen Einwirkung von Kupferhydroxyd und Alkalilauge auf Zellulose. Bei der letzteren Reaktion bildet sich nach den Untersuchungen von Normann²⁾, sofern Natronlauge angewendet wird, eine Kupfer-Natron-Zellulose von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_{10}Na_2Cu$. Eine Guanidonium-Kupfer-Zellulose von ganz entsprechender Zusammensetzung $(C_{12}H_{16}O_{10})(CN_3H_5)_2 \cdot Cu$ als feste, in Wasser nicht lösliche Substanz ist ebenfalls dargestellt worden³⁾, und zwar durch Zusammenbringen von Zellulose und Kupferhydroxyd mit wäßrigen Guanidinlösungen. Die in der Lösung der Zellulose in Schweizerschem Reagens sich bildende aber nicht isolierbare Cupri-tetrammin-Cupri-Zellulose wäre hiernach etwa $[C_{12}H_{16}O_{10} \cdot Cu] \cdot [Cu(NH_3)_4]$ zu formulieren.

Ein fundamentaler Unterschied in den physikalischen Eigenschaften dieser drei letztgenannten, scheinbar gleichartig zusammengesetzten Verbindungen besteht nun darin, daß die ersten beiden in Wasser nicht löslich sind, während die letzte Verbindung sich leicht darin löst. Es ist auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials nicht zu verstehen, worin dieser Unterschied hinsichtlich der Löslichkeit der analog zusammengesetzten Verbindungen begründet ist. Vielleicht trifft die von vielen Seiten gemachte Annahme zu, daß die Einwirkung der Schweizerschen Lösung auf Zellulose in der Beziehung noch eine spezifische ist, daß sie eine Depolymerisation oder Dispergierung der Zellulose

¹⁾ C. r. Bd. 104, S. 1616. 1887.

²⁾ Chem.-Zg. 1906, I, S. 584.

³⁾ Traube, W.: B. Bd. 56, 274. 1923.

herbeizuführen vermag, zu der die Alkalien und organischen Ammoniumbasen nicht befähigt sind. Auch wäre die Annahme möglich, daß im Gegensatz zu den anderen obengenannten Verbindungen gerade die Cupri-tetrammin-Cupri-Zellulose zur Bildung kolloider Lösungen neigt.

Man kann ferner die Frage aufwerfen, wenn Zellulose von ammoniakalischer Kupferlösung aufgenommen wird, warum dies nicht auch der Fall ist bei den anderen obengenannten ammoniakalischen Metalloxydlösungen. Dieses verschiedene Verhalten beruht aber offenbar darauf, daß den zu den letzteren Metall-Ammoniaklösungen gehörenden Metallhydroxyden die Fähigkeit abgeht, von Polyhydroxyverbindungen bei Gegenwart von Alkalien gelöst zu werden. Die obengenannten Metall-Ammoniak-Hydroxyde könnten also wohl alkoholartige Verbindungen mit der Zellulose bilden; diesen Alkoholaten müßte aber die Fähigkeit abgehen, ihrerseits weiter mit den Metall-Ammoniak-Hydroxyden zu reagieren, wie es bei dem Alkoholat, welches die Zellulose mit Kupfer-Ammin-Hydroxyden bildet, der Fall ist. Die eigenartigen, dasselbe Metall in verschiedener Bindung enthaltenden Verbindungen können also nur beim Kupfer, aber weder beim Silber noch beim Nickel, Kobalt, Zink oder Kadmium entstehen.

In neuerer Zeit studierten Heß und Meßmer die optischen Eigenschaften der Lösung der Zellulose im Schweizerschen Reagens. Diese Lösungen sind nach Levallois optisch aktiv, während die Lösungen der Zellulose in Lösungsmitteln, wie konzentrierte Salzsäure, optisch indifferent sind.

Heß und Meßmer¹⁾ untersuchten nun die Beeinflussung, die der Drehwert der gelösten Zellulose-Kupferverbindungen durch Zusatz von Natronlauge erfährt, und zogen aus den von ihnen beobachteten Erscheinungen ebenfalls die Schlußfolgerung, daß in diesen Lösungen das Kupfer ein Bestandteil des Anions der in Lösung befindlichen Zellulose-Kupferverbindungen ist. Nach Heß und Meßmer enthält dieses Anion auf eine Gruppe von 6 Kohlenstoffatomen ein halbes Kupferatom.

Beim Arbeiten mit Lösungen der Zellulose in Schweizerschem Reagens ist die Eigenschaft dieser Lösungen zu berücksichtigen, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, der zur Oxydation der Zellulose verwendet wird²⁾. Eine derartige Oxydation kann unter Umständen schädigend auf die aus der Lösung wieder zu gewinnende Zellulose einwirken, weshalb für die Technik Arbeiten im Vakuum oder in einer indifferenten Atmosphäre in Vorschlag gebracht wurde. Die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Zellulose-Kupferlösungen macht sich dadurch bemerkbar, daß die blauen klaren Lösungen sich grünlich färben und nach einiger Zeit Kupferoxydul abscheiden. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Zellulose durch den Sauerstoff zu Oxyzellulose oxydiert wird, eine Verbindung, die reduzierend auf alkalische Kupferlösungen einwirkt.

Die Fähigkeit zur Autoxydation ist keine spezifische der Zellulose-Kupferlösungen, sie teilt dieselben, wie schon lange bekannt ist, mit der Fehlingschen Lösung, sowie überhaupt mit vielen alkalischen und ammoniakalischen Kupferlösungen³⁾.

¹⁾ B. Bd. 55, S. 2432. 1922; Ann. d. Ch. Bd. 435, S. 1. 1923.

²⁾ Berl, E.: Zeitschr. f. angew. Chem. Bd. 23, S. 987. 1910.

³⁾ Traube, W.: B. Bd. 43, S. 763 u. Bd. 44, S. 3141.

Kupferseide.

Von Dr. **Helmut Hoffmann**, Berlin.

Mit 18 Abbildungen.

Die Herstellung von Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren stellt sich, wenn man das chemische Grundprinzip herauschält, überaus einfach dar: man löst Zellulose mit Hilfe von Schweizers Reagens¹⁾ und fällt diese Lösung auf geeignete Weise wieder aus.

Indessen ist die praktische Ausführung dieser einfachen Grundidee mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, weil man Lösungen sehr erheblicher Konzentration (etwa 10% Zellulose) herstellen muß, um dem schließlich entstehenden Faden genügende Festigkeit zu sichern. Im Gegensatz zu den Lösungen niedriger Zellulosekonzentration, für die neuerdings angegeben wird, daß sie molekular-disperse Lösungen sind²⁾, sind die hochkonzentrierten Lösungen kolloidaler Natur.

Die Empfindlichkeit kolloidaler Lösungen gegenüber technischer Behandlung ist hinreichend bekannt. Man stößt daher auch bei der Herstellung von Kupferseide sehr oft auf Umstände, die nicht vorauszusehen waren, und muß zahlreiche Erfahrungen sammeln, besonders die als günstig erkannten Bedingungen außerordentlich scharf einhalten, um ein gutes, gleichmäßiges Produkt zu erhalten.

Diese angedeuteten Schwierigkeiten der Herstellung von Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren haben bewirkt, daß die Geschichte dieses Verfahrens überaus wechselvoll verlaufen ist. Neben überragenden Erfolgen, wenn es gelang, aller Schwierigkeiten Herr zu werden, stehen die Enttäuschungen verschiedener mißglückter Gründungen, wenn die Versuche nicht zu dem gewünschten Ergebnis führten. So ist beispielsweise in den Vereinigten Staaten bis vor kurzer Zeit das Kupferverfahren nicht ausgeübt worden, weil die erste Fabrik, die nach diesem Verfahren gearbeitet hatte, liquidiert werden mußte, so daß in amerikanischen Fachkreisen eine Abneigung gegen das Kupferverfahren entstand, und erst in der letzten Zeit entstand dort eine Gründung der J. P. Bemberg A.-G.

Das Verdienst, die Lebensfähigkeit des Kupferverfahrens dargetan zu haben, gehört den Vereinigten Glanzstoffabriken in Elberfeld. Es gelang ihnen, ein Monopol auf diesem Gebiete zu erringen und unter Ausnutzung dieser Macht sich eine Weltstellung zu sichern, die ihnen auch nicht verloren ging, als neue Erfindungen es ratsam erscheinen ließen, von dem Kupferverfahren auf das Viskoseverfahren überzugehen. Die Vereinigten Glanzstoffabriken haben das Kupferverfahren groß gemacht und sind durch das Kupferverfahren groß geworden.

Als die Kupferseide auf dem Markt erschien, lagen nur Kunstseiden vor, die nach dem Nitroverfahren gewonnen wurden. Die Kupferseide erwies sich

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 109 (1857); Bd. 76, S. 344.

²⁾ Heß, K. u. Mitarbeiter: Ber. Bd. 54, S. 834 (1921); Bd. 55, S. 24, 32 (1922).

sehr bald als der überlegene Konkurrent, besonders in den Ländern, die durch Steuern auf Äther und Alkohol die Wirtschaftlichkeit des Nitroverfahrens beeinträchtigten. Nach mehreren Jahren der unbestrittenen Herrschaft der Kupferseide schien ihr um 1910 mit dem Auftauchen der Viskoseseide das gleiche Schicksal bevorzustehen wie der Nitroseide. Der Prozentsatz, mit dem sich die Kupferseide an der Gesamtproduktion der Kunstseide beteiligte, ging immer mehr zurück, und Neugründungen fanden ausschließlich nach dem Viskoseverfahren statt. Aber in den letzten Jahren scheint die Industrie der Kupferseide neuerdings wieder zu erstarken, was sich in Neugründungen, in Erweiterungen schon bestehender Werke und in einer Belebung der Erfindertätigkeit ausdrückt.

Allerdings liegt der Hauptvorteil der Kupferseide in der Möglichkeit, sehr feine Fäden zu gewinnen, die der natürlichen Seide nicht nachstehen, sondern sie in der Feinheit noch übertreffen. Die besondere Wertschätzung der feinen Kunstseide in den Verbraucherkreisen drückt sich in dem höheren Preise aus, der für diese Erzeugnisse bewilligt wird. Ein höherer Verkaufspreis ist aber für die Kupferseide notwendig, weil die Herstellungskosten höher sind als bei der Viskoseseide.

Die höheren Herstellungskosten sind durch das Ausgangsmaterial und durch die unvollständige Wiedergewinnung der Chemikalien begründet.

Als Ausgangsmaterial werden Linters verwendet, die sich im Preise zwei bis dreimal so teuer stellen als der Zellstoff des Viskoseverfahrens. Als Chemikalien dienen Kupfersulfat und Ammoniak, die teurer sind als die beim Viskoseverfahren benutzten Produkte.

Es erscheint aber durchaus möglich, durch eingehendes Studium der Verhältnisse auch die Verwendung von Zellstoff zu ermöglichen. Ebenso können die Chemikalien, da sie im Endprodukt nicht auftreten, restlos wiedergewonnen werden und es fehlt nur an den geeigneten Verfahren dazu. Neuerdings scheinen gerade auf dem Gebiete der Wiedergewinnung Fortschritte gemacht zu sein. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß bei weiterer technischer Entwicklung auf dem Gebiete der Kupferseide die Konkurrenzfähigkeit gegenüber der Viskoseseide wächst.

Nachdem die ersten Erfolge des Grafen Chardonnat bekannt geworden waren, lag es nahe, dasselbe Ziel, die Herstellung von künstlicher Seide, auf einem anderen Wege zu erreichen. Max Fremery und Johann Urban gingen dabei auf die Versuche von Schweizer¹⁾ zurück, der gezeigt hatte, daß die Lösung von Kupferhydroxyd in starkem Ammoniak die Eigenschaft hatte, weiterhin Zellulose zu lösen. Bemerkenswerterweise ging man zuerst darauf aus, Glühfäden für die Herstellung elektrischer Birnen zu gewinnen. Seit 1892 wurde dieser Betrieb in Oberbruch²⁾ durchgeführt. Durch Verbesserungen in der Herstellung der Spinnlösung sowie durch Verstrecken des dicken Fadens, wie er für die Glühlampenfabrikation zweckmäßig war, gelang die Herstellung eines feineren Fadens, der nun alle Eigenschaften der künstlichen Seide hatte. Das grundlegende Patent wurde im Jahre 1897 unter dem Decknamen „Pauly“ angemeldet.

Unabhängig davon stellte Bronnert in Mülhausen mit Unterstützung elsässischer Industrieller Versuche zur Herstellung von Kunstseide nach dem Kupferverfahren an. Die Zusammenfassung beider Gruppen führte 1899 zur Gründung der Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G. Der Betrieb wurde in Oberbruch und in Niedermorschweiler³⁾ aufgenommen. Schon im ersten Jahre nach der Gründung wurde ein Gewinn erzielt. In der Folge steigerten sich Gewinne und Aktienkapital. Die Verhältnisse waren in Deutschland der Entwicklung des Kupferverfahrens günstig, weil das Nitroverfahren durch hohe Alkohol- und Ätherpreise gehemmt wurde. Aber auch im Auslande gewann das Kupferverfahren festen Fuß. Es wurde in Frankreich von der „Soc. anonyme La Soie Artificielle“ in Paris (Fabrik in Givet a. d. Maas) ausgeübt. In Österreich wurde 1904 die „Erste Österreichische Glanzstoffabrik

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 109 (1857); Bd. 76, S. 344.

²⁾ Im Kreise Hainsberg, Reg.-Bez. Aachen.

³⁾ Bei Mülhausen i. Els.

A.-G., Wien“ (Fabrik in St. Pölten) errichtet. 1908 folgte die Gründung „The British Glanzstoff Manufacturing Company Ltd., Liverpool“ (Fabrik in Flint).

Der außerordentliche Erfolg der Vereinigten Glanzstofffabriken reizte bei Neugründungen zur Verwendung des Kupferverfahrens. Aber der Erfolg wiederholte sich nicht. Die Rheinische Kunstseidenfabrik in Aachen, die 1907 gegründet wurde, richtete einen Versuchsbetrieb in Wipperfürth ein. 1910 wurde der Versuchsbetrieb nach Goch verlegt. Erst hier gelang es, ein marktfähiges Produkt herzustellen. Aber die daraufhin bei Aachen gegründete Fabrik hat die Produktion nie aufgenommen. 1918 wurden die Fabrikräume anderen Verwendungszwecken zugeführt. Der 1909 gegründeten Glanzfäden A.-G. Berlin (Fabrik in Petersdorf i. R.), einer Gründung der Familie Pintsch, gelang es nur infolge ihrer wirtschaftlichen Rückendeckung durchzuhalten. Denn auch sie kam erst 1914 über das Versuchsstadium hinaus und warf erst 1917 den ersten Gewinn ab. Die Hanauer Kunstseidenfabrik A.-G. in Groß-Auheim wurde 1910 gegründet, kam aber nicht zur Produktion. Nach einer Sanierung im Jahr 1912 wurde 1913 der Betrieb stillgelegt und 1915 die Liquidation beschlossen. Mehr Erfolg hatte die J. P. Bemberg A.-G. in Barmen, die 1908 die Herstellung von Kupferseide aufnahm. Hier war der Erwerb mehrerer Kupferseidenpatente einige Jahre zuvor voraufgegangen, die Patente wurden jedoch unbenutzt an belgische Interessenten weitergegeben. Erst als von englischer Seite der Anstoß zu neuen Versuchen erfolgte und diese zu günstigen Resultaten geführt hatten, erfolgte die Aufnahme des Großbetriebes, der sogleich gute Ergebnisse zeitigte. Nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten gelang es, nach dem Streckspinnverfahren eine sehr feinfädige Kunstseide herzustellen, die von den weiterverarbeitenden Industrie gern aufgenommen wurde, übrigens auch in eigenen Werken verarbeitet wurde. Während der Kriegsjahre konnte die Produktion aufrechterhalten, ja sogar noch vergrößert werden. Seitdem hat die Bemberg A.-G., auch durch Anlehnung an die Glanzstoffgruppe, ihre Stellung derart gefestigt, daß sie nunmehr unbestritten die führende Rolle auf dem Gebiete der Kupferseide hat. Sie hat in Amerika die American Bemberg Corporation in Johnzoncity gegründet und in Italien die Soc. An. Seta Bemberg in Mailand (Fabrik in Gozzona).

Diese Neugründungen sprechen dafür, daß man in Fachkreisen das Kupferverfahren als aussichtsreich beurteilt. Gestärkt wird diese Vermutung durch andere Neugründungen, die außerhalb des Einflusses von Bemberg erfolgt sind. Zu nennen ist hier die Hölkenseide G. m. b. H. [I. G. Farbenindustrie]. Bereits während des Krieges beschäftigte sich die Garnfabrik Martin Hölken mit der Herstellung von Kunstseide nach dem Kupferverfahren. Die Versuche zeigten bei Kriegsende ein einigermaßen befriedigendes Ergebnis, aber erst 1920 kam ein brauchbares Produkt auf den Markt. Mit finanzieller Unterstützung der I. G. Farbenindustrie erfolgte 1921 die Gründung der Hölkenseide G. m. b. H., welche den vorhandenen Betrieb erheblich ausbaute. Ferner gründete die Firma Küttner im Jahre 1918 die Zellstoffverwertungs A.-G. in Pirna a. d. Elbe und richtete hier ebenfalls das Kupferverfahren ein.

Herstellungsprozeß.

Ausgangsmaterial.

An hochprozentigen zellulosehaltigen Rohstoffen bieten sich Baumwolle und die Zellstoffe (Natron- und Sulfitzellstoff) in genügender Menge dar. Obwohl die Grundsubstanz Zellulose in Baumwolle und Zellstoff dieselbe ist, und obwohl die Verunreinigungen nur wenige Prozente betragen, hat sich doch nur die Baumwolle als geeignetes Ausgangsmaterial für den Kupferoxydammoniakprozeß erwiesen¹⁾.

Allerdings hat man nicht nötig, von den teuren Sorten der Baumwolle auszugehen. Die Baumwolle wird ja im weiteren Verlauf des Prozesses sorgfältig zerkleinert und schließlich gelöst. Die Faserlänge ist daher für den Prozeß der Kupferseide gänzlich belanglos. Infolgedessen verwendet man die sogenannten Linters.

¹⁾ Während des Krieges war die Bemberg A.-G. infolge des Mangels an Baumwolle oder Linters gezwungen, für ihr Kupferverfahren von Zellstoff auszugehen. Aber auch die dort vorhandenen Erfahrungen und Spezialkenntnisse gestatteten nur, einen Faden herzustellen, der im Griff, im Glanz und in der Festigkeit erheblich hinter den Produkten aus Baumwolle zurückstand. Der Absatz dieses Produktes, das zuvor für Heereszwecke von der Verwaltung verbraucht worden war, machte nach Beendigung des Krieges erhebliche Schwierigkeiten.

Vgl. Königsberger: Die dtsh. Kunstseidenindustrie. 1925, Walter de Gruyter u. Co., S. 54.

Die Samenkörner verschiedener Sorten der Baumwolle tragen neben den bekannten Fasern noch einen Überzug von kleineren Fasern, die eine Länge von 1—5 mm haben. Es ist dies die sogenannte Grundwolle (Linters). Bei der maschinellen Trennung der langen Fasern von den Samenkörnern (Egrenieren) bleiben zunächst die kurzen Linters auf den Samenkörnern haften. Die egrenierten Samenkörner werden, bevor sie zur Ölbereitung Verwendung finden, in den Lintergin gegeben, wo sie durch Flügelwalzen gegen die Zähne rotierender Sägen geschleudert werden, vorn blank herausfallen, während die Fasern als dünne Wattenschicht aus der Maschine treten¹⁾.

Nicht alle Baumwollsorten haben Linters, doch finden sie sich sowohl bei amerikanischen, wie indischen und ägyptischen Baumwollen. Die Produktion an Linters ist sehr bedeutend. Allein in den Vereinigten Staaten wurden im Produktionsjahr 1918/19 1,2 Mill. Ballen zu etwa 500 engl. Pfund, das sind etwa 540 Mill. kg, geerntet. Ein erheblicher Teil der Linters wird von der Sprengstoffindustrie verbraucht.

Die Verwendung von langfaseriger Baumwolle ist vom technischen Standpunkte natürlich ebensogut möglich, und es sind allein wirtschaftliche Rücksichten, die die Verwendung von Linters zur Regel machen. Es stellte sich im Jahre 1913 der Preis für Baumwolle, die nach Deutschland eingeführt wurde, auf 1,44 Mk. das Kilogramm²⁾, während Linters mit 0,51 Mk. pro Kilogramm bezahlt wurden. Dieses Verhältnis hat sich nach dem Kriege nicht wesentlich geändert, nur sind die Preise in die Höhe gegangen. So notiert die Bremer Baumwollbörse³⁾ 1 kg Baumwolle mit 2,85 Mk., während sich 1 kg Linters auf 1,00 bis 1,10 Mk. stellt.

Das Rohmaterial kommt in Ballen verpackt zur Fabrik. Die Ballen müssen gelockert und von erdigen Bestandteilen und Schmutz befreit werden. Dies geschieht in Maschinen, die in der Hauptsache aus der Baumwollspinnerei übernommen worden sind. Nur ist eine besondere Schonung der Faser nicht notwendig, weil die Fasern anschließend zerkleinert werden.

Die Baumwolle wird zunächst einem Ballenbrecher (cottonpuller) zugeführt. Hier wird die Baumwolle zwischen Walzenpaaren hindurchgeführt, zusammengedrückt und gleichzeitig durch davorliegende schneller umlaufende Walzenpaare gestreckt. Hierbei werden gröbere Verunreinigungen abgetrennt, und die Baumwolle in kleinere flockige Klumpen zerteilt.

Für die zweite Reinigung wählt man entweder einen Wolf (opener) oder einen Vertikalöffner (Crighton-opener). Beide Maschinen erreichen eine dreifache Trennung des zugeführten Materials. In der Hauptsache verläßt Baumwolle in vollständig gelockerter Form die Maschine, Verunreinigungen fallen durch Roste, Staub wird durch Exhaustor abgesaugt.

An die mechanische Vorbehandlung schließt sich eine chemische, die darin besteht, daß man die lose Baumwolle zuerst mit Lauge erhitzt und darauf mit Chlorkalk bleicht.

Während die Notwendigkeit der mechanischen Säuberung ohne weiteres einleuchtet, kann das gleiche von der chemischen Vorbehandlung nicht gelten. Es hat sich aber herausgestellt, daß man, um den Lösungsprozeß schneller durchzuführen und um höherprozentige Lösungen an Zellulose zu bekommen, zu einer geeigneten chemischen Vorbehandlung greifen muß.

Man ist also gezwungen, die rohe Baumwollfaser einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen, wie dies die Baumwollspinnereien zu einem allerdings ein wenig anderen Zweck tun. Die Baumwollspinnerei will nur das Aussehen des Fadens günstig beeinflussen und verlegt daher den Bäuch- und Bleichprozeß an das Ende des Produktionsganges. Bei der Herstellung von Kupferseide ist zwar die Entfernung von Fremdbestandteilen aus der Rohfaser, wie Gummi, Eiweißstoffe, Farbstoffe, eine durchaus erwünschte Nebenwirkung. In der Hauptsache

¹⁾ Erdmann-König: Warenkunde. 15. Aufl. 1915. — Stirm: Chem. Technologie der Gespinnstfasern 1913. S. dieses Handb. Bd. Baumwolle.

²⁾ Statistik des Deutschen Reiches Bd. 270. Auswärtiger Handel im Jahre 1913. Berlin 1914.

³⁾ März 1925.

jedoch will man die Zellulose selbst beeinflussen, um sie löslicher zu machen. Man muß den Einfluß der chemischen Behandlung kolloidchemisch in einer Auflockerung, Steigerung der Permeabilität der Zellulose suchen.

Bäuche und Bleiche.

Bei der Ausführung der chemischen Behandlung lassen sich 2 Prozesse unterscheiden, die Bäuche¹⁾ und die Bleiche.

Die lose Baumwollfaser wird in einem Kessel unter Druck mit etwa 1proz. Natronlauge gekocht. Man benutzt stehende Kessel, bei denen die Baumwolle zwischen durchlochte Bleche gepackt und die Lauge durch eine außerhalb des Kessels liegende Pumpe immer wieder von neuem durch die Faserschicht hindurchgeführt wird. Ein Vorwärmer sorgt dabei für gleichbleibende Temperatur der Bäuchlauge. Das Erwärmen der Bäuchlauge erfolgt auf indirektem Wege, damit die Konzentration sich nicht ändert. Man muß dafür sorgen, daß die Lauge zu jeder Faser geführt wird, um die Fremdbestandteile zu entfernen, was durch das Umpumpen im Verein mit genügend lockerer Packung erreicht wird. Durch Umrühren läßt sich diese Durchmischung nicht erzielen, weil sich die losen Fasern verfilzen würden. Der Durchgang der Bäuchlauge durch das Fasermaterial erfolgt entweder von oben nach unten oder von der Umfangswand des Kessels nach der Mitte zu. Eine Ausführungsform dieses letzteren Prinzips zeigt Abb. 1.

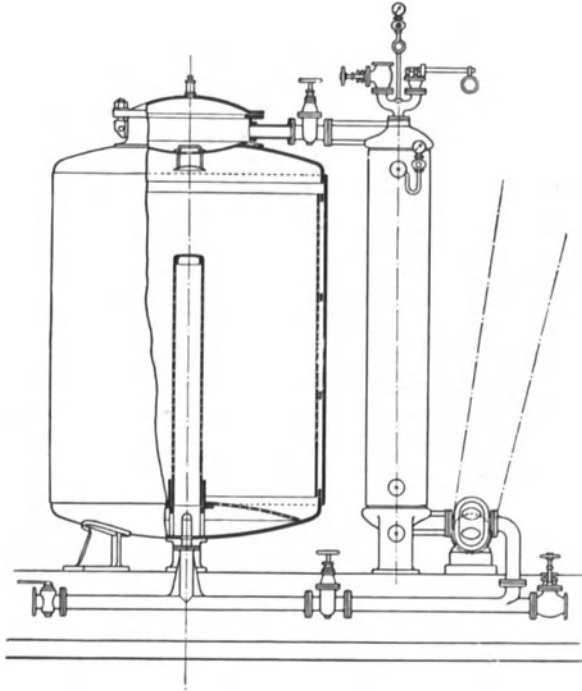


Abb. 1. Bäuchkessel.
(Waggon- und Maschinenbau A.-G. Görlitz.)

Hier ist durch Anordnung eines gelochten, verzinnnten Innenmantels ein mit Lauge gefüllter Raum geschaffen, der das Bäuchgut umgibt. Ein gelochtes Absaugerohr und ein Siebboden vervollständigen die innere Einrichtung des Kessels. Das Absaugerohr ist unmittelbar mit einer kräftig wirkenden Räderpumpe versehen, welche die Lauge zwingt, das Bäuchgut vom Umfange des Kessels nach der Mitte zu durchdringen. Die Beschickung und Entleerung erfolgt durch das oben befindliche Mannloch, dessen Deckel die Sicherheitsvorrichtungen trägt. (Bauart Gebauer der Waggon- und Maschinenbau A.-G. Görlitz.)

Von besonderer Bedeutung ist beim Beginn des Abkochens die Entfernung von Luft. Zellulose absorbiert bei Gegenwart von Alkali außerordentlich leicht Luftsauerstoff und geht dabei in Oxyzellulose über. Die Bildung von Oxy-

¹⁾ Unter Bäuche (Beuche) versteht man Kochen mit Alkalien unter Druck.

zellulose führt zu einer Schwächung des Fadens. Man verdrängt daher durch Aufkochen der Lauge und Ausströmenlassen des Dampfes die in dem Kessel beim Einfüllen der Fasern vorhandene Luftmenge.

Man kocht 2—4 Stunden bei einem Überdruck von 2—3 Atm., je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials.

Die alkalische Kochung darf nicht zu energisch betrieben werden, was etwa durch höhere Temperatur, Verwendung stärkerer Lauge oder längeres Kochen möglich wäre. Der Abbau der Teilchengröße geht in diesem Falle zu weit, und man erhält bei der Lösung der Baumwolle eine zwar hochprozentige, aber sehr dünnflüssige Lösung, die einen Faden von geringerer Festigkeit liefert. Die Linters müssen in dem Bäuchkessel völlig bedeckt sein. Das Flottenverhältnis (Gewicht des Bäuchgutes: Gewicht der Bäuchlauge) wählt man innerhalb der Grenzen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$. Bei sparsamer Verwendung von Bäuchlauge muß die Baumwolle stark zusammengepreßt werden; dabei besteht die Gefahr, daß die Lauge nicht genügend an alle Fasern herankommt.

Die Temperatur des Bäuchens höher als 140°C zu nehmen ist unzweckmäßig, weil dann sehr starke Gewichtsverluste eintreten. Man gibt der Bäuchlauge einen geringen Zusatz von harzlösender Seife, z. B. Türkischrotöl, Monopulseife.

Nach durchgeführter alkalischer Kochung läßt man das Bäuchgut abkühlen, zieht dann die Bäuchlauge ab und ersetzt sie durch Waschwasser. Das verwendete Wasser muß eisenfrei und darf nicht zu hart sein. 5° deutscher Härte sind noch geeignet, darüber hinaus treten leicht Störungen auf. Man wäscht, bis das letzte Waschwasser gegen Lackmuspapier neutral reagiert.

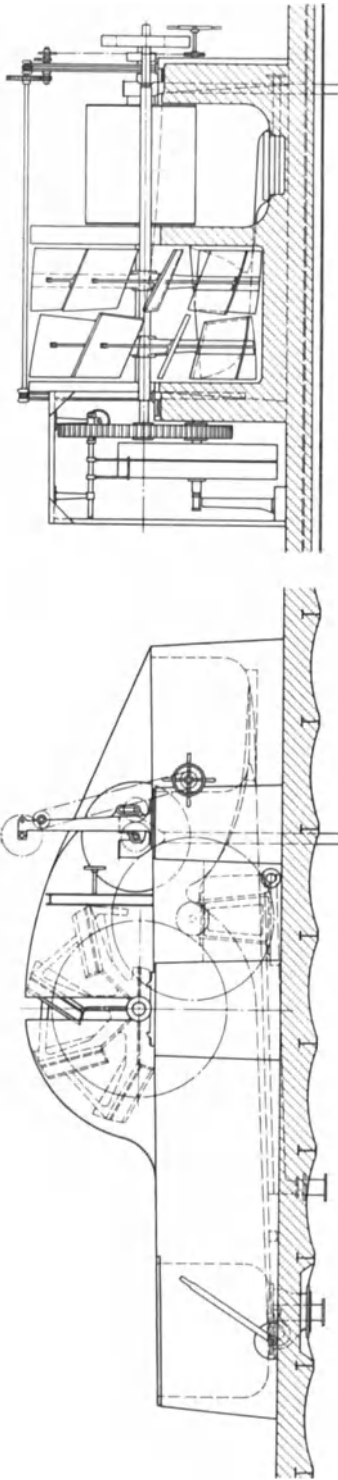
An das Bäuchen schließt sich die Bleiche an. Durch das Bleichen sollen die letzten Reste Fremdstoffe entfernt und dadurch das Gefüge der Faser gelockert werden. Gleichzeitig werden die Farbstoffe, die nicht in lösliche Form übergeführt sind, in farblose Oxydationsprodukte verwandelt.

Es ist zweckmäßig, das Bleichen an dieser Stelle vorzunehmen. Nach dem Mahlen zu bleichen, würde einen großen Gewichtsverlust bedingen. Das Bleichen der fertig hergestellten Fasern gestaltet sich schwierig, weil die Fasern in gequollenem Zustand wenig fest sind. Außerdem sind dann in der Faser noch Spuren von Kupfer. Kupfer aber wirkt beim Bleichprozeß als energischer Katalysator noch in verschwindend geringen Mengen. Es würde deshalb die Gefahr bestehen, daß die in der fertigen Faser noch vorhandenen Spuren von Kupfer katalytisch ein übermäßiges Bleichen der Fasern und damit eine Schädigung bewirken.

Das Bleichen selbst wird in der üblichen Weise mit Chlorkalk oder mit elektrolytischer Bleichflüssigkeit vorgenommen.

Der Chlorkalk wird in einem Auflöser zuerst zu einem dicken Teig verknetet, darauf mit Wasser versetzt, bis der gewünschte Gehalt an bleichendem Chlor erreicht ist. Der Kalkschlamm muß absitzen. Die klare Chlorkalklösung wird dann in einen Bleichholländer gegeben oder in einen Apparat, der nach demselben Prinzip gebaut ist wie der Bäuchkessel: die Faser befindet sich zwischen durchlochten Blechen, die Bleichflüssigkeit wird durch eine Pumpe immer wieder von neuem durch das Bleichgut hindurchgepumpt.

Abb. 2 zeigt einen Bleichholländer der Linke-Hofmann-Lauchhammer A.-G. Dieser Holländer gestattet einen ziemlich dicken Stoffeintrag. Die Schaufelräder bewirken eine gleichmäßige Durchmischung des Bleichgutes; sie bestehen aus Kiefernholz oder aus Bronze. Der ovale Trog wird aus Eisenbeton gefertigt und mit glasierten Kacheln ausgekleidet. Durch die Rotation der Schaufelräder wird mit Sicherheit jede Klumpenbildung vermieden, so daß der Bleichprozeß durchaus gleichmäßig erfolgt. Er wird dadurch beschleunigt,



daß die Luftkohlensäure reichlichere Mengen Chlor frei macht.

Das andere Prinzip eines Bleichapparates veranschaulicht Abb. 3. Er besteht aus einem hölzernen Bottich, in dem sich ein innerer ge-
 lochter Mantel sowie ein mittleres, durchlochtetes
 Absaugerohr befindet. In Zusammenwirkung
 mit einer kräftigen Zentrifugalpumpe wird ein
 gleichmäßiger Umlauf der Bleichflüssigkeit er-
 reicht. Das in die Bleichkufe eingelegte Bleich-
 gut wird ohne Umpacken nacheinander der
 Wirkung der Chlor- und Säurelösung unter-
 worfen und mit Soda und Wasser gespült.
 Sämtliche Rohrleitungen und Armaturen be-
 stehen aus Hartblei. Der Wechsel der einzelnen
 Behandlungen wird durch einfaches Umstellen
 von Hähnen, die in die Rohrleitung einge-
 schaltet sind, bewirkt.

An Stelle von Chlorkalklösung tritt auch
 elektrolytische Bleichflüssigkeit, welche als wirk-
 samen Bestandteil das Natriumhypochlorid

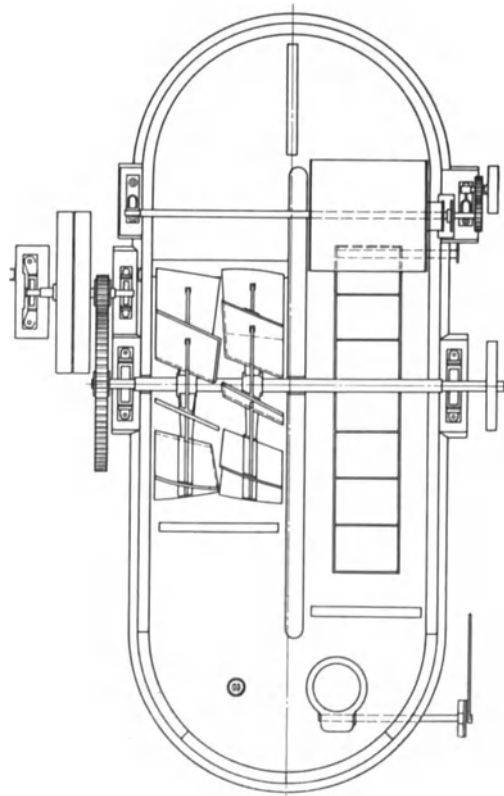


Abb. 2. Bleichholländer. Linke-Hofmann-Lauchhammer A.-G.

NaOCl verwendet. Diese gewinnt man aus Chlornatrium durch Zersetzung mit Hilfe des elektrischen Stromes. Das Bleichen mit elektrolytischer Bleichflüssigkeit ist sauberer, weil kein Verschmutzen mit Kalkschlamm möglich ist.

Was die Stärke der verwendeten Lösungen und die Dauer der Einwirkungen anlangt, so stimmt man beide derart gegeneinander ab, daß man zwar ein volles Weiß erzielt, aber doch die Zellulose möglichst wenig angreift. Bei intensiver Bleichung bildet sich Oxyzellulose. Diese löst sich zwar sehr leicht in Schweizers Reagens, aber die entstehenden Lösungen sind unbrauchbar, weil sie zu dünnflüssig sind und der daraus gewonnene Faden geringe Festigkeit besitzt. Man wird im allgemeinen 2—3 Stunden mit einer Lösung bleichen, die 1—2 g bleichendes

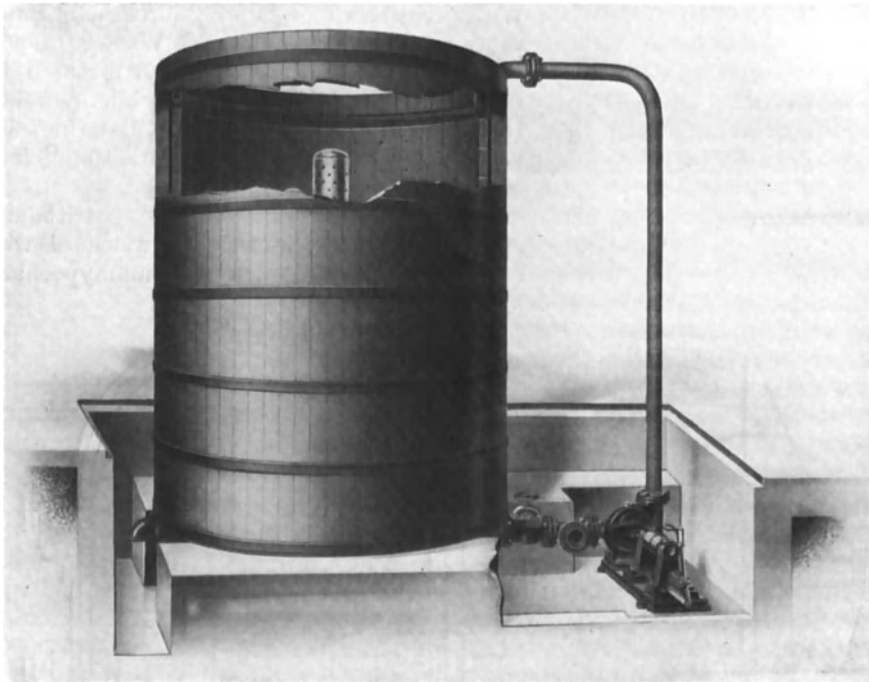


Abb. 3. Bleichbottich.

Chlor im Liter enthält. Es kommt bei der Dauer der Einwirkung auch noch erheblich auf die Temperatur an. Im Sommer geht das Bleichen schneller als im Winter. Nach dem Bleichen muß die Faser umständlich ausgewaschen werden, um sie vor späteren Schädigungen zu bewahren. Man zieht daher die Chlorkalklösung ab und ersetzt sie mehrmalig durch Wasser, dessen Härte möglichst gering ist, damit sich keine Kalkniederschläge auf der Faser bilden. Auch wenn das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gibt, ist in der Faser noch Chlor enthalten. Deshalb schließt man an das Waschen mit Wasser ein Behandeln mit schwacher Salzsäure an. Die Salzsäure muß dann wieder durch Wasser und durch eine ganz verdünnte etwa 0,2proz. Sodalösung verdrängt werden. Schließlich wird auch die Soda nach Möglichkeit durch reines Wasser entfernt.

Die Faser wird durch diese chemische Vorbehandlung hinreichend aufgeschlossen, um sich gut in Schweizers Reagens zu lösen. Vor allem sind die Fette entfernt, die die Lösung erschweren könnten. Die Faser befindet sich in einem ge-

quollenen Zustand, der die rasche Einwirkung von Chemikalien erleichtert; sie darf nun nicht mehr eintrocknen.

Mahlen.

Um die Oberfläche zu vergrößern, an der das Schweizerische Reagens angreifen kann, und um dadurch die für den Lösungsprozeß notwendige Zeit wesentlich herabzusetzen, wird die Faser einem Mahlungsprozeß unterworfen. Man bedient sich hierzu eines Mahlholländers, wie er in der Papierindustrie zu hoher Vollkommenheit ausgebildet worden ist.

Der Mahlholländer besteht in der Hauptsache aus einem ovalen Troge, der in der Mitte durch eine Zwischenwand geteilt ist. Diese Zwischenwand reicht nicht ganz an die Wände des Troges heran und bildet dadurch im Troge einen in sich geschlossenen Kanal. In der einen Hälfte des Kanals befindet sich eine Walze, die mit Messern versehen ist und über einem Grundwerk spielt, das ebenfalls Messer trägt.

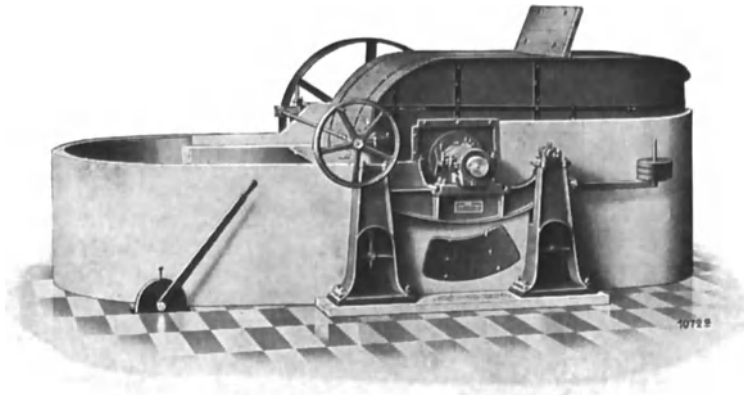


Abb. 4a. Mahlholländer. (Linke-Hofmann-Lauchhammer A.-G.) Ansicht.

Abb. 4b zeigt einen Mahlholländer der Linke-Hofmann-Lauchhammer A.-G. in drei verschiedenen Schnitten, Abb. 4a in einer Ansicht mit heruntergenommener Haube.

Auf dem hölzernen Walzenkörper werden die Messer durch Schrumpfringe festgehalten. Als Material für die Walzenmesser benutzt man, ebenso wie für die Grundmesser, Bronze. Da bei dem Mahlvorgang die Messer abgenutzt werden, ist die Verwendung von Eisen schädlicher als Bronze. Der Trog wird aus Beton hergestellt und mit Kacheln ausgekleidet, da unausgekleideter Beton erhebliche Mengen an das Mahlgut abgibt und den Aschegehalt heraufsetzt, was zur Folge hat, daß späterhin die Lösung der Zellulose schwerer eintritt. Der Abstand der Messerwalze von der Grundmessern kann genau eingestellt werden durch Heben und Senken zweier Schwinghebel, die durch Spindel- und Schneckengetriebe gleichmäßig gehoben und gesenkt werden.

Der Trog wird mit Wasser gefüllt. Dann gibt man die Baumwolle in kleinen Portionen hinzu. Durch die Rotation der Messerwalze wird die Flüssigkeit in Bewegung gesetzt. Die Baumwolle gerät zwischen die Messer der Walze und des Grundwerkes und wird allmählich zermahlen. Je mehr der Mahlungsprozeß vorgeschritten ist, desto mehr wird die parallel verstellbare Walze dem Grundwerk genähert.

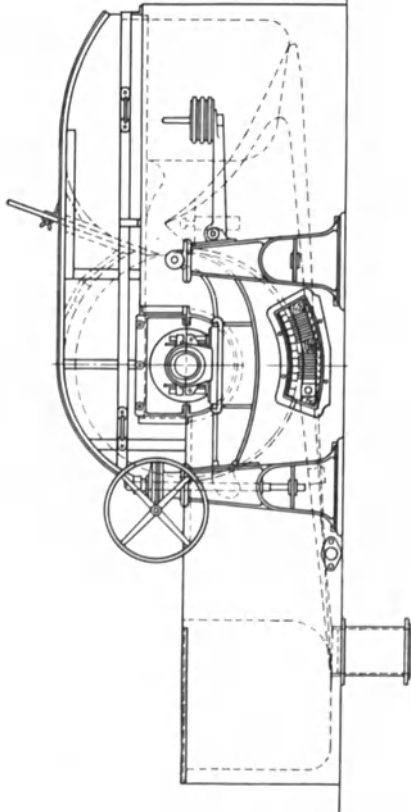
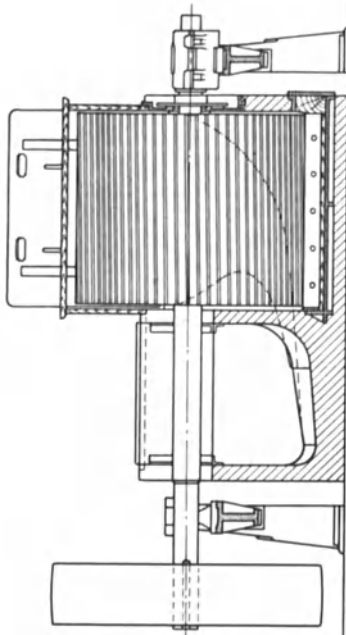
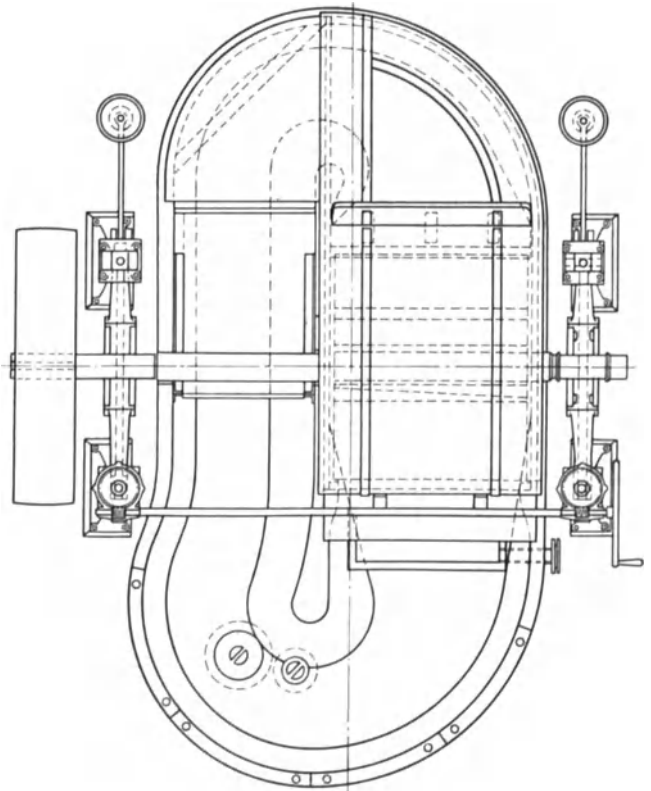


Abb. 4 b. Mahlholländer. (Linke-Hofmann-Lauchhammer A.-G.)
Schemateil.



Man unterscheidet zwei Arten der Mahlung, das sog. Röschmahlen und das Schmierigmahlen. Beim Röschmahlen wird die Faser quer durchgeschnitten, so daß nur kürzere Fasern entstehen. Beim Schmierigmahlen wird die Faser gleichzeitig breitgedrückt und auch in der Längsrichtung auseinandergezerrt. Die beiden Arten der Mahlung können erreicht werden durch verschiedene Art der Bemessung, durch Variationen des Abstandes zwischen Walze und Grundwerkern sowie durch verschiedenes Verdünnen des Mahlgutes mit Wasser. Bei scharfen Messern, geringem Abstand vom Grundwerk und großer Verdünnung erhält man röschgemahlene Baumwolle. Bei stumpfen Messern, größerem Abstand der Messer und starkem Eintrag erhält man schmieriggemahlene Stoff. Bei der Herstellung der Kupferseide will man schmierigmahlen. Nach dem Mahlen wird der Brei zentrifugiert, feucht aufbewahrt und sein Trockengehalt bestimmt.

Herstellung der Lösung.

Nachdem die Baumwolle in der geschilderten Weise durch alkalisches Kochen, Bleichen und Mahlen vorbereitet ist, kann sie in Lösung gebracht werden. Das Lösen der Baumwolle ist der wichtigste Teil des Produktionsganges. Von der Herstellung einer geeigneten Lösung hängt die Qualität des erzeugten Fadensmaterials in der Hauptsache ab. Durch die Art und Weise des Verspinnens und der darauffolgenden Nachbehandlung kann der Faden viel weniger in seinen Eigenschaften beeinflusst werden, als dies bei der Herstellung der Spinnlösung möglich ist. Es ist deshalb dies der schwierigste Teil des Prozesses, und die Mehrzahl der Patente beschäftigt sich mit diesem Problem.

Man hat die Spinnlösung auf sehr verschiedene Weise hergestellt. Von den vielerlei Möglichkeiten sollen hier nur die erwähnt werden, die technische Bedeutung gewonnen haben.

Der zuerst beschrittene Weg war, eine Schweizersche Lösung herzustellen und darin die vorbereitete Baumwolle zu lösen; und zwar wurde die Schweizersche Lösung dadurch gewonnen, daß man Kupferspäne in einer starken Ammoniaklösung verteilte und Luft hindurchstreichen ließ. Der Sauerstoff oxydierte dabei das Kupfer und dieses löste sich in dem Maße, in dem es oxydiert wurde, in Ammoniak auf. Dabei wirkt jedoch das Kupfer als Sauerstoffüberträger auf das Ammoniak, so daß sich gleichzeitig Salze der salpetrigen Säure bilden. Auch von der fertigen Schweizerschen Lösung wird noch Sauerstoff aufgenommen, allerdings nicht so energisch, als wenn gleichzeitig metallisches Kupfer zugegen ist¹). Je höher die Temperatur steigt, desto lebhafter wird Ammoniak oxydiert. Durch Alkalizusatz wird die Oxydationsgeschwindigkeit vermehrt.

Die Entstehung von Nitriten hat zwei Nachteile: Ein Teil des Ammoniaks geht für die lösende Wirkung verloren; darüber hinaus aber ist das Nitrit wie jedes Salz schädlich, weil die Lösung nur auf geringere Zellulosekonzentration gebracht werden kann.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich der Zwang, die Lösung bei möglichst tiefer Temperatur herzustellen und aufzubewahren. Man bleibt daher meist unter + 5° C und verfährt etwa wie folgt:

Ein stehender eiserner Zylinder *A* von 500 bis 1000 l Fassungsvermögen wird durch die Öffnung *B* mit Kupferspänen angefüllt. Man nimmt feine Späne, um eine möglichst große Oberfläche zu haben. Die Zwischenräume werden durch *C* mit 25proz. Ammoniak ($d = 0,910$) ausgefüllt. Auf 1 l Ammoniak kommen etwa 30 g Kupfer. Kalte Preßluft von 1—1,5 Atm. Überdruck tritt von unten in den Reaktionsbehälter durch *R* ein, zerteilt sich in dem Reaktionsturm und tritt durch eine obere Öffnung ins Freie. Der Reaktionsturm ist von einem Kühlmantel *E* umgeben, um die Temperatur unter 5° C zu halten. Man preßt an Luft in einer Stunde ungefähr das 40fache Volumen des Reaktionsbehälters hindurch. Nach je vier Stunden kann man indessen, ohne eine schlechtere Ausbeute zu erhalten, die Preßluft eine Stunde lang abstellen. Nach 18—24 Stunden hat die ammoniakalische Kupferlösung das spez. Gew. 1,004 erreicht. Man füllt jetzt durch *D* ab und löst die Baumwolle in dem Reagens.

Diese Anordnung, wie sie anfänglich von den Elberfelder Glanzstoff-Fabriken getroffen wurde, hat den Nachteil, daß große Mengen Ammoniak aus dem Reaktionsturm entweichen und durch Schwefelsäure aufgefangen werden

¹) Löw: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 18, S. 298 (1878).

müssen¹⁾. Diese Nachteile vermeidet eine Apparatur, wie sie der Soc. Anonym. „La Soie Nouvelle“ geschützt wurde²⁾. Es sind hier 3 Türme nebeneinander angeordnet: der Reaktionsturm 1, der Kondensor 5 und der Sättiger 8.

Im Reaktionsbehälter befinden sich das Ammoniak und die Kupferspäne. Es wird von unten Luft eingepreßt; die Druckluft entweicht, wird aber

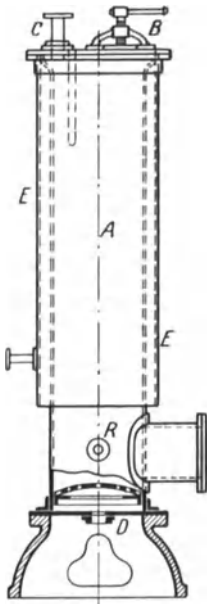


Abb. 5. Reaktionsturm für Schweizersche Lösung nach Foltzer³⁾.

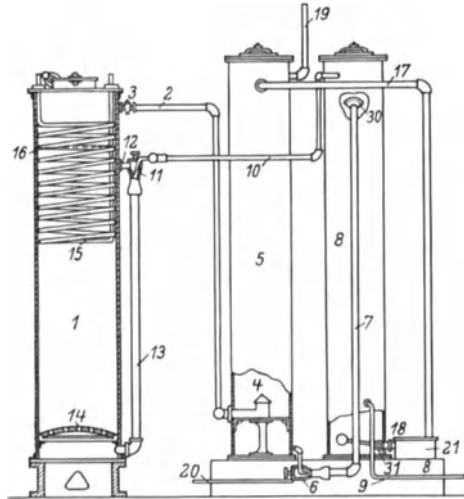


Abb. 6. Anlage zur Gewinnung von Schweizerscher Lösung, nach Soc. An. „La Soie Nouvelle“.

gezwungen, vorher durch den Kondensor zu streichen und dort das Ammoniak an herunterrieselndes Wasser abzugeben. Das mit Ammoniak beladene Wasser tritt endlich in fein verteilter Form in dem Sättiger der frischen Preßluft entgegen und gibt hier das Ammoniak ab. Die Druckluft tritt bei 9 ein, geht durch 8, wo sie sich mit Ammoniak sättigt, geht dann durch die Leitung 10 zum Injektor 12, wo sie die Flüssigkeit des Reaktionsbehälters 1 ansaugt. Das Gemisch von Wasser, Luft und Ammoniak tritt unten in den Reaktionsbehälter ein, umspült die Kupferspäne. Die Druckluft verläßt den Reaktionsbehälter durch 2, streicht durch den mit Koks gefüllten und mit Wasser berieselten Kondensor 5. Hier gibt die Druckluft das mitgerissene Ammoniak ab und entweicht dann ins Freie. Das ammoniakhaltige Wasser des Behälters 5 wird durch den Injektor 6 in den Preßluftturm 8 oben eingeführt und sättigt hier die Preßluft mit Ammoniak. Das nahezu von Ammoniak befreite Wasser tritt durch den Stutzen 18 in die Pumpe 21 und wird von hier wieder oben in den Kondensor 5 eingeführt.

Um auf diese Weise erhebliche Mengen Kupfer in Lösung zu bringen, ist die Anwesenheit von viel Ammoniak notwendig. Abgesehen von der Unwirtschaftlichkeit sind mit überschüssigem Ammoniak gute Spinnlösungen nicht zu erhalten. Die Lösungen werden zu dünn, so daß sie sich nicht gut verspinnen lassen, und der daraus entstehende Faden ist zu wenig fest. Um mehr Kupfer in Lösung zu bringen, kann man nicht Kupferhydroxyd der wie oben beschriebenen hergestellten Lösung hinzusetzen, denn es tritt keine Lösung ein. Es bietet sich aber

¹⁾ D. R. P. 98642 (1897); 115989 (1900).

²⁾ Franz. Pat. 369973 (1906).

³⁾ Foltzer-Woodhouse: Artificial Silk and its manufacture. London, Pitman & Sons, 1924. Seite 38.

ein Weg, wie er von Borzykowsky¹⁾ beschrieben ist. Es löst sich das Kupferhydroxyd, wenn es in der ammoniakalischen Lösung entsteht. Dies kann nun sehr einfach dadurch erreicht werden, daß man zur Lösung Kupfervitriol und Natronlauge in stöchiometrischen Verhältnissen hinzugibt. Zu 50 Teilen ammoniakalischer Kupferhydroxydlösung, wie sie durch Einleiten von Luft in Ammoniak bei Gegenwart von Kupferspänen hergestellt worden ist, setzt man 17 Teile einer wäßrigen Kupfersulfatlösung, die 27 g im Liter enthält, und 10 Teile Natronlauge von 15%. In dieser so hergestellten Lösung, die freilich Glaubersalzhaltig infolge der doppelten Umsetzung zwischen Kupfervitriol und Natronlauge ist, lösen sich 12–13% Zellulose.

Die auf beschriebene Weise hergestellte Schweizersche Lösung wird nun mit Baumwolle zusammengebracht. Um den Lösungsvorgang zu beschleunigen, muß für gute Durchmischung gesorgt werden. Außerdem muß man eine geeignete Kühlung vorsehen, da sich die Baumwolle bei tieferen Temperaturen schneller und zu einem höheren Prozentsatz löst. Die Auflösung findet in einem zylindrischen Gefäße statt, das entweder mit einer Rührereinrichtung versehen oder als Trommel ausgebildet ist und dann selbst rotiert. Die Kühlung wird durch einen Kühlmantel erreicht. Abb. 7 zeigt eine Ausführung mit Rührwerk²⁾.

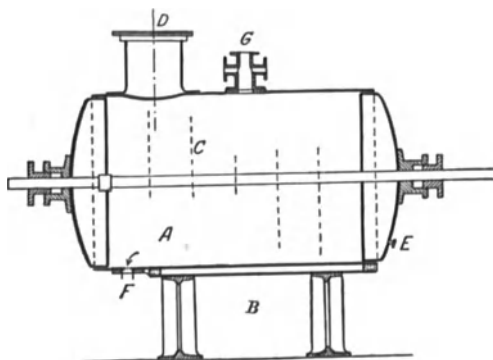


Abb. 7. Mischkessel für Schweizersche Lösung und Baumwolle.

Die Trommel *A* hat einen Inhalt von 1500 bis 2000 l und ist mit einem Kühlmantel *B* umgeben, durch welchen kaltes Wasser oder stark gekühlte Salzlösung gepumpt wird, zum Ableiten der durch den Auflöseprozess und durch das Reiben der Rührarme erzeugten Wärme. Die Trommel wird mit der Schweizerschen Lösung beschickt. Dann wird das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt (ungefähr 60 Umdrehungen in der Minute) und die Baumwolle schnell und gleichmäßig zugegeben. Die Baumwolle quillt sofort auf und löst sich nach einiger Zeit. In *E* können Proben entnommen werden, um den Prozeß zu verfolgen. Durch *G* wird die Kupferoxydammoniakflüssigkeit zugegeben, sowie auch der Ein- und Austritt der Preßluft, welche die Lösung zur Filterpresse befördert. Durch *F* wird der Zylinder entleert.

Die Trommel *A* hat einen Inhalt von 1500 bis 2000 l und ist mit einem Kühlmantel *B* umgeben, durch welchen kaltes Wasser oder stark gekühlte Salzlösung gepumpt wird, zum Ableiten der durch den Auflöseprozess und durch das Reiben der Rührarme erzeugten Wärme. Die Trommel wird mit der Schweizerschen Lösung beschickt. Dann wird das Rührwerk in Tätigkeit gesetzt (ungefähr 60 Umdrehungen in der Minute) und die Baumwolle schnell und gleichmäßig zugegeben. Die Baumwolle quillt sofort auf und löst sich nach einiger Zeit. In *E* können Proben entnommen werden, um den Prozeß zu verfolgen. Durch *G* wird die Kupferoxydammoniakflüssigkeit zugegeben, sowie auch der Ein- und Austritt der Preßluft, welche die Lösung zur Filterpresse befördert. Durch *F* wird der Zylinder entleert.

Bei der Ausführung mit rotierender Trommel ruht das Auflösungsgefäß in 2 Lagern und dreht sich etwa 7- bis 8mal in der Minute. Das Fassungsvermögen ist ähnlich groß wie bei dem vorher beschriebenen Apparat. Die nötigen Öffnungen, wie Mannloch, Lufthahn, Ammoniakleitung, Beschickungsöffnung, Entleerungshahn, Hahn zur Probeentnahme usw. sind an den Kopfseiten des Zylinders angebracht.

Bei dem Zuleiten von Ammoniak muß man darauf achten, daß kein Ammoniak verloren geht. Denn abgesehen von dem Substanzverlust kann dadurch ein Verweilen im Arbeitsraum auf gewisse Zeit unmöglich gemacht werden.

Nach etwa vierstündiger Durchmischung hat sich die Baumwolle gelöst. Man gibt jetzt etwas Natronlauge und meist noch eine andere Substanz (s. weiter unten)

¹⁾ Franz. Pat. 450193 (1912). — Jentgen: Faserstoffe u. Spinnpflanzen Bd. 6, S. 50 (1924).

²⁾ Foltzer: Kunststoffe Bd. 1, S. 329 (1911).

hinzu, um die Haltbarkeit der Lösung zu steigern. Ein geringer Zusatz von Natronlauge ist notwendig, weil dann erst die Spinnlösung die günstige Eigenschaft annimmt, gute und lange Fäden zu ziehen¹⁾).

Es erscheint auf den ersten Blick befremdlich, warum man jahrelang in der Technik Schweizersche Lösungen mit Hilfe von Ammoniak und metallischem Kupfer hergestellt hat. Der einfachste Weg scheint jedenfalls der, Kupferhydroxyd in Ammoniak zu lösen. Doch stellen sich dieser einfachsten Ausführung einige Schwierigkeiten entgegen, die nicht so leicht zu überwinden waren. Es ist durchaus nicht jedes Kupferhydroxyd geeignet, eine Schweizersche Lösung zu geben. Das Kupferhydroxyd wird gewöhnlich aus Kupfervitriol mit Hilfe von Natronlauge hergestellt. Bei hoher Temperatur scheidet sich braunschwarzes Kupferhydroxyd ab, welches sich in Ammoniak nicht löst. Man muß also die Fällung bei niedriger Temperatur vornehmen. Aber auch dann neigt das auf diese Weise gewonnene hellblaue, stark wasserhaltige Kupferhydroxyd dazu, Wasser abzuspalten und in eine dunklere Form überzugehen, die zum Lösen in Ammoniak gänzlich ungeeignet ist. Ferner ist es bei der gequollenen Form des Kupferhydroxydniederschlages recht schwer, das durch doppelte Umsetzung entstehende Natriumsulfat in wünschenswerter Weise auszuwaschen. In richtiger Erkenntnis dieser Verhältnisse hat man in der eben besprochenen Darstellungsweise von Schweizerscher Lösung diese Schwierigkeiten umgangen, indem man auf Darstellung von Kupferhydroxyd überhaupt verzichtete und metallisches Kupfer mit Luft bei Gegenwart von Ammoniak oxydierte.

Eine zweite Möglichkeit der Schwierigkeiten Herr zu werden, bietet sich in der Verwendung von basischen Salzen.

Man geht hierbei von Kupfervitriol aus, fällt also basisches Sulfat. Sofern man den Säuregehalt des ausfallenden Salzes nicht allzusehr zurücktreten läßt, was man durch geeignete Wahl der Konzentrationen, der stöchiometrischen Verhältnisse und der Fällungstemperatur leicht erreichen kann, ist das gewonnene basische Salz haltbar und kann von dem durch chemische Umsetzung entstehenden Glaubersalz befreit werden, sei es durch wiederholtes Auswaschen, sei es durch energisches Pressen oder durch eine Kombination beider Verfahren. Darüber hinaus hat die Herstellung von basischem Sulfat noch den Vorteil, daß man die lästige Anwendung von Kälte erübrigt. Die Fällung des basischen Sulfats wird mit Ammoniak, auch mit Soda oder Natronlauge vorgenommen. Das in der Wärme bei 60—70° C gefällte basische Sulfat ist von körniger Struktur und läßt sich gut auswaschen. Um 100 kg Baumwolle zu lösen, bringt man 160 kg Kupfervitriol von etwa 98% in der dreifachen Gewichtsmenge Wasser in Lösung, wobei man durch Einleiten von Schnatterdampf die Temperatur steigert. Das Auflösen erfolgt in kupfernen Gefäßen. Die Lösung wird durch Tücher filtriert und in ein anderes heizbares Gefäß abgelassen. Man gibt nun 65 kg 25proz. Ammoniak hinzu. Die angegebene Menge reicht dazu hin, alles Kupfer als basisches Sulfat auszufällen, während ein Wiederauflösen des Salzes als Komplexsalz mit einem Kupferamin-Kation vermieden wird. Wenn die Fällung in der Hitze vorgenommen wird, erhält man ein gut filtrierbares basisches Sulfat, das durch Dekantieren mit heißem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Das gereinigte basische Sulfat wird mit kaltem Wasser angerührt. Dann läßt man 60 kg 40proz. Natronlauge unter kräftigem Umrühren in feinem Strahl zufließen. Hierdurch wird das basische Sulfat vollends in Kupferhydroxyd übergeführt. Die Lösung setzt sich ab, das überstehende Wasser wird dekantiert.

Man gibt dann das Kupferhydroxyd in Mischer, wie sie ähnlich schon auf

¹⁾ Über die Zusätze wird weiter unten im Zusammenhang berichtet.

S. 115 beschrieben sind, gibt 100 kg Baumwolle¹⁾ und 550 kg 25proz. Ammoniak hinzu. Die Masse wird 4 Stunden geknetet, dann mit etwas Natronlauge versetzt, unter Umständen erfolgt auch eine Zugabe von Zucker²⁾. Dann wird 4 Stunden weiter geknetet.

Bemerkenswert an dem zuletzt beschriebenen Verfahren ist, daß man dort nicht mehr eine getrennte Schweizersche Lösung herstellt, sondern die Bildung des Kupferamin-Komplexes bei Gegenwart von Baumwolle vor sich gehen läßt. Diese Art des Verfahrens ist deshalb begründet, weil man dabei konzentriertere Lösungen an Zellulose gewinnen kann. Eine Schweizersche Lösung, die vorher mit Kupferhydroxyd gesättigt war, kann, nachdem sie auch noch mit Zellulose gesättigt ist, neue Mengen Kupferhydroxyd aufnehmen, und weiterhin neue Mengen Zellulose. Die Erklärung dieses eigenartigen Verhaltens gibt W. Traube³⁾: Das Kupfer des Kupfertetramin-Komplexes $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ tritt in das Zellulosemolekül ein, Ammoniak wird dadurch frei und ist in stande, noch weiteres Kupferhydroxyd zu lösen. Es bildet mit etwa vorhandenem Kupferhydroxyd erneut $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$, welches seinerseits wiederum neue Zellulose bis zu einem gewissen Grade zu lösen vermag. Man hat diese Verhältnisse in der Technik frühzeitig erkannt. So gab man z. B. zu einer Schweizerschen Lösung, in der man Baumwolle auflösen wollte, überschüssiges Kupferhydroxyd hinzu. Gleichzeitig mit der Baumwolle löste sich das überschüssige Kupferhydroxyd⁴⁾.

Das Verfahren der Herstellung von basischem Sulfat mit anschließender Umwandlung des basischen Sulfates in Hydroxyd hat den Nachteil, daß es zwei aufeinanderfolgende Operationen aufweist, die natürlich erhöhte Anforderungen an Apparaturen und Arbeitskräften erfordern. Diese Überlegung im Verein mit der Tatsache, daß die meisten Fabriken von der Ausübung des ursprünglichen Verfahrens — Einblasen von Luft in Ammoniak bei Gegenwart von Kupferspänen — noch die dazu notwendige Kühleinrichtung zur Verfügung hatten, war die Veranlassung, ein anderes Verfahren einzuführen, bei dem nicht mehr das Kupferhydroxyd in zwei Stufen über das basische Sulfat hinweg gewonnen wurde, sondern in einer Operation durch Zugabe der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd zu dem Kupfervitriol. Charakterisiert ist dieses Verfahren durch die Art, wie das durch das doppelte Umsetzung entstandene Natriumsulfat entfernt wurde: Das Natriumsulfat wurde dadurch entfernt, daß man es durch Abkühlung auskristallisieren ließ. Das Natriumsulfat wurde abgenutscht. Um eine Trennung von dem Kupferhydroxyd zu erreichen, wurde dem Gemisch von Natronlauge und Kupfervitriol von vornherein Ammoniak in ausreichender Menge zugegeben, so daß das Kupferhydroxyd gelöst blieb.

Da um so mehr Natriumsulfat nach dem Abkühlen gelöst bleibt, je größer das Lösungsvolumen ist, da es in der entstehenden Schweizerschen Lösung zwar schwer löslich, aber nicht unlöslich ist, strebte man nach möglicher Konzentration. Man ging von 15proz. Natronlauge und von gemahlenem Kupfervitriol sowie von 25proz. Ammoniakflüssigkeit aus, rührte zusammen und kühlte auf 4—5° unter Null ab. Nach dem Abnutschen des Natriumsulfates konnte die Baumwolle in den schon beschriebenen Mischkesseln gelöst werden.

Dieses Verfahren hat neben dem Vorzug der Einfachheit den schwer wiegenden Nachteil der Notwendigkeit von Kühlung; außerdem gehen mit dem abgenutschten Natriumsulfat beträchtliche Mengen Kupfer verloren, so daß kein wirtschaftlicher Nutzen gegenüber anderen Verfahren besteht.

¹⁾ Trockengewicht. ²⁾ Über Zusätze siehe weiter unten.

³⁾ Berichte Bd. 54, S. 3220 (1921); Bd. 55, S. 1899 (1922). S. auch diesen Bd. den vorausgehenden Beitrag.

⁴⁾ D. R. P. 140347 Langhans (1899).

Daß eine innige Vermischung der Reaktionsteilnehmer von Vorteil ist, hat man frühzeitig erkannt und schon vor dem bereits beschriebenen Verfahren der Verwendung von basischem Sulfat hat man versucht, diese Erkenntnis nutzbar zu machen. Bereits bei der Herstellung von Schweizerschen Lösungen aus Kupferammoniak durch Einleiten von Luft hat man feinverteiltes Kupfer mit Zellulose gemischt, so daß das entstehende Kupferhydroxyd aufs innigste mit der Zellulose gemischt war¹⁾.

Diese Idee der innigen Vermischung von Zellulose und Kupferhydroxyd, bevor Ammoniak hinzugegeben wird, und das gleichzeitige Auflösen beider Bestandteile ist besonders ausgeprägt in dem nunmehr zu beschreibenden Verfahren, welches gegenwärtig ausgeübt wird, weil es die prinzipiell einfachste Ausführungsart darstellt. Man fällt in einem Prozeß das Kupferhydroxyd aus Kupfersulfat mit Natronlauge, mischt das entstehende Kupferhydroxyd gut mit Zellulose und bringt dann die Masse mit Hilfe von Ammoniak in Lösung. Der Vorzug dieses Verfahrens ist die geringe Zahl von Operationen, der Fortfall von Kühlung, der geringe Chemikalienverbrauch.

Zu seiner eigentlichen Bedeutung ist dieses Verfahren der innigen Durchmischung erst gekommen, als man das Kupferhydroxyd auf dem nächstliegenden Wege aus Kupfervitriol und Natronlauge herstellte. Möglich wurde diese einfache Fällung des Kupferhydroxyds im Großbetrieb, nachdem man gelernt hatte, durch Verwendung von eisenfreiem Kupfervitriol sowie durch Zusatz von Zucker oder anderen Kohlehydraten das Schwarzwerden des Kupferhydroxyds zu vermeiden. Ein restloses Entfernen des durch doppelte Umsetzung entstehenden Na_2SO_4 ist nicht notwendig. Es genügt, wenn man den Kuchen, der aus Zellulose und frisch gefälltem Hydroxyd besteht, unter einer Presse möglichst scharf abpresst. Die geringen im Kuchen noch zurückbleibenden Spuren Glaubersalz sind unschädlich, da man auf diesem Wege zu einer Zellulosekonzentration bis 15% kommen kann.

Die technische Ausführung des angedeuteten Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen²⁾: Man löst eisenfreies Kupfersulfat, das aus möglichst scharfkantigen Kristallen besteht, durch Erhitzen in der doppelten bis dreifachen Menge Wasser. Das Auflösen erfolgt in kupfernen Gefäßen und wird durch Einleiten von Schnatterdampf beschleunigt. Man läßt die unter Umständen durch Eiszusatz abgekühlte Lösung durch ein Tuchfilter in ein zweites Gefäß fließen, in dem sich die gemahlene Zellulose befindet. Die gemahlene Zellulose ist mit viel Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, so daß das Trockengewicht des Breies 1—3% beträgt. Man setzt nun die äquivalente Menge Natronlauge hinzu, die aus 40proz. Lauge durch Verdünnen auf das doppelte bis dreifache Volumen hergestellt wird. Die Natronlauge darf nur in feinem Strahle zulaufen, und der Brei muß durch geeignete Rührung, wozu sich sehr gut eingeleitete Druckluft eignet, gemischt werden. Durch den chemischen Vorgang der Kupferhydroxydbildung tritt eine geringe Temperaturerhöhung ein. Die Temperatur des Breies soll nicht über 15° C steigen. Es empfiehlt sich, der Natronlauge etwas Zucker hinzuzugeben, weil dadurch das Schwarzwerden des Kupferhydroxyds vermieden wird. Der gebildete Niederschlag ist anfänglich grünlich und schlägt, nachdem die äquivalente Menge Lauge zugegeben ist, in ein helles Blau über. Der hellblaue Brei, die sogenannte Blaumasse, wird in einer Filterpresse, die mit Tuch bespannt ist, abfiltriert. Die Platten, die man der Filterpresse schon verhältnismäßig trocken entnimmt, werden alsdann unter einer hydraulischen Presse bei einem

¹⁾ D. R. P. 162866 (1900); 174508 (1905).

²⁾ Süvern: 4. Aufl. (1921) S. 238/39. — Jentgen: Faserstoffe und Spinnpflanzen Bd. 6, S. 49/53 (1924). — Jentgen: Kunststoffe Bd. 2, S. 163ff. (1912).

Druck von 200 Atm. abgepreßt, um sie möglichst von Glaubersalz zu befreien. Man verwendet für diesen Prozeß z. B.

100 kg gemahlene Baumwolle,
160 kg Kupfervitriol,
110 l Natronlauge von 38/40° Bé,

Der endgültig erhaltene trockene Kuchen hat ein Gewicht von 500—600 kg und ist leicht mit der Hand zu zerbröckeln. In diesem Zustand darf der Kuchen nicht allzulange verweilen, weil immer die Gefahr besteht, daß er schwarz wird. Das Schwarzwerden tritt zuerst in der Mitte des Kuchens ein, weil der geringe Kohlensäuregehalt der Luft und die dadurch veranlaßte Bildung von Bicarbonaten das Schwarzwerden verzögert¹⁾. Die Wasserabgabe des Kupferhydroxyds wird katalytisch beeinflußt durch geringe Menge Eisen. Deshalb muß großes Gewicht darauf gelegt werden, möglichst eisenfreies Kupfervitriol in den Prozeß einzuführen.

Das Kupferhydroxyd, das für sich allein die Neigung hat, durchs Filter zu gehen, kann nach inniger Durchmischung mit gemahlener Zellulose sehr leicht filtriert und abgepreßt werden. Die abgepreßte Masse ist zu zerkleinern. Man kann sich hierzu z. B. einer Maschine bedienen, die ähnlich wie ein Fleischwolf konstruiert ist. Eine Förderschnecke bringt den Teig zu einem kreuzförmigen Messer. Dieses zerschneidet den Kuchen. Die nachdrängende Masse gelangt dann zu einer Siebplatte, aus welcher sie in Fadenform austritt.

Der so zerkleinerte Brei kommt in eine Knetmaschine. Die Durchknetung muß außerordentlich innig erfolgen, deshalb genügen die vorher beschriebenen Rührmaschinen nicht, und man bedient sich hier vornehmlich der von der Firma Werner & Pfeleiderer gelieferten Knetmaschine. Das Prinzip dieser Maschine besteht darin, daß zwei s-förmig gestaltete Walzen sich gegeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit in einem Troge bewegen (S. im nächsten Beitrag Abb. 10 und 11).

Der Mischtrog ist mit einem Mantel umgeben, durch den kaltes Wasser fließt. Es genügt, die Temperatur auf 10° C zu erhalten. Man gibt nun 350 kg wäßriges Ammoniak von 25% hinzu und beginnt mit dem Kneten. Das Ammoniak wird von der trockenen Masse rasch aufgesaugt. Diese färbt sich dabei sofort dunkelblau und beginnt zu quellen. Eine Steigerung der Temperatur ist bemerkbar, beträgt aber nur wenige Grade. Nach vierstündigem Kneten ist die Masse homogen geworden und man gibt jetzt langsam eine geringe Menge Natronlauge hinzu, um die spinntechnischen Eigenschaften der Lösung zu verbessern. Die Fähigkeit der Lösung, Fäden zu ziehen, steigt dabei außerordentlich. Es ist dies von besonderer Wichtigkeit, weil sich eine Lösung nach dem Streckspinnverfahren nur dann gut verspinnen läßt, wenn sie lange Fäden zieht. Gleichzeitig ist die Qualität des erzeugten Fadens im großen und ganzen parallel der Fähigkeit der Lösung, Fäden zu ziehen. Es muß jetzt noch weitere 4 Stunden gründlich geknetet werden, um die Natronlauge gut zu durchmischen. Je länger man knetet, desto dünnflüssiger wird die Masse. Man darf indessen auch nicht zu lange kneten, weil Lösungen, die allzu dünnflüssig geworden sind, keinen festen Faden ergeben.

Es hat sich bei jahrelanger Betriebserfahrung herausgestellt, daß die Eigenschaften der Spinnlösung durch Zusätze weitgehend in günstigem Sinne beeinflußt werden können. Die Zugabe einer geringen Menge Natronlauge ist schon erwähnt worden. Allerdings muß man bei der Zugabe von Natronlauge vorsichtig sein, denn eine größere Menge wirkt schädlich

¹⁾ Linkmeyer: Faserstoffe und Spinnpflanzen Bd. 5, S. 25. 1923. — Glanzfäden A.G., D. R. P. 269787 (1908).

auf die Stabilität der Lösung ein. Die Lösung beginnt dann auszufallen. Außer Natronlauge gibt man aber gewöhnlich noch eine geringe Menge einer organischen Oxyverbindung hinzu. Es ist besonders das Verdienst der Glanzfäden A. G. in Petersdorf, den Vorteil einer solchen Zugabe erkannt zu haben. Meistens wählt man Saccharose oder Glukose als Zusatz und gibt etwa 2% dieser Stoffe vom Zellulosegewicht hinzu. Von Jentgen wird der Zusatz von Weinsäure empfohlen. Der Zusatz einer solchen Oxyverbindung macht den Faden glänzender und schützt die Lösung vor raschem Verderben.

Eine ammoniakalische Kupferlösung, die zweiwertiges Kupfer als Hydroxyd enthält, neigt dazu, einen Teil des zweiwertigen Kupfers in einwertiges Kupfer umzuwandeln, bis ein Gleichgewicht erreicht ist zwischen ein- und zweiwertigem Kupfer. Das Gleichgewicht ist derart, daß sehr viel mehr Kupfer einwertig als in zweiwertiger Form vorhanden ist.

Die Einstellung des Gleichgewichtes ist bei ursprünglich allein vorhandenem zweiwertigem Kupfer nur möglich, wenn das zweiwertige Kupfer einen Stoff vorfindet, an den es entsprechend seiner höheren Oxydationsstufe Sauerstoff abgeben kann, um in einwertiges Kupfer überzugehen; denn zu einer Entwicklung von freiem Sauerstoff reicht die freie Energie dieser Reaktion nicht aus. Es wird ja durch Luftsauerstoff das Gleichgewicht in der Richtung gestört, daß das einwertige Kupfer wieder zu zweiwertigem Kupfer oxydiert wird.

In der Spinnlösung kann das zweiwertige Kupfer die Zellulose oxydieren. Das dadurch entstehende einwertige Kupfer wird durch Luftsauerstoff wieder oxydiert, so daß letzten Endes der Luftsauerstoff auf die Zellulose übertragen wird. Gibt man aber zur Spinnlösung einen Stoff, der den vom zweiwertigen Kupfer abgegebenen Sauerstoff leichter aufnimmt als die Zellulose, so bleibt die Zellulose vor Oxydation bewahrt und die Spinnlösung wird vor Verderben geschützt.

Im Gegensatz zur Natronlauge, die stets erst zugegeben wird, wenn die Auflösung der Zellulose nahezu beendet ist, kann der Zusatz der organischen Oxyverbindung schon zu Beginn des Knetens erfolgen.

Nachdem die Spinnlösung auf eine der beschriebenen Weisen hergestellt ist, bedarf sie noch einer gründlichen Bearbeitung, ehe sie versponnen werden kann. Denn auch bei möglichst peinlicher Innehaltung der Betriebsbedingungen fallen die Lösungen an verschiedenen Tagen nicht immer genau gleich aus. Man benutzt eine verhältnismäßig primitive Eigenschaft der Spinnlösung, um dies festzustellen, nämlich die Viskosität. Mit der Viskosität hängt die Fähigkeit der Lösung, rasch oder langsam zu erstarren, einen feineren oder gröberen, festeren oder leichter zerreißbaren Faden zu liefern, aufs engste zusammen. Man mißt die Viskosität in einem geeigneten Apparat und verdünnt die im allgemeinen zum Verspinnen zu zähe Lösung durch Zugabe von Wasser, Ammoniak, schwach alkalischem Wasser oder einer sonstigen Verdünnungsflüssigkeit, bis der gewünschte Grad von Dünnflüssigkeit erreicht ist.

Da die zu messenden Spinnlösungen außerordentlich zäh sind, kann man die Viskosität nicht mit engen Kapillaren bestimmen. Es kommt auch nicht auf die Messung absoluter Zähigkeit an. Im Fabrikbetrieb ist man nur bemüht, ständig dieselbe Zähigkeit zu erreichen. Man bedient sich daher einer Ausflußmethode mit relativ weiten Kapillaren. Man benutzt z. B. ein Glasrohr von 250 mm Länge und 32 mm lichter Weite, das sich nach unten wie ein Reagenrohr verjüngt, aber einen Ansatz von 10 mm Länge und 3 mm lichter Weite besitzt. Zwei Marken in dem zylindrischen Teil begrenzen eine gewisse Menge von der Spinnlösung. Man füllt am besten von unten durch schwaches Ansaugen und läßt die Spinnlösung langsam ausfließen. Die Zeit, die vergeht, bis der Meniskus der Spinnlösung von einer Marke bis zu der nächsten gesunken ist, ist ein Maß für die Viskosität der Lösung.

Besser arbeitet ein anderes Viskosimeter: Es besteht aus einem zylindrischen Teil, der unten eine Austrittsöffnung hat und oben durch einen Deckel abgeschlossen ist. Der

Durchmesser des Viskosimeters ist etwa 8 cm, die Höhe etwa 7 cm. In dem gewölbten Boden ist ein Ansatz mit einer Ausflußöffnung von 5 mm Länge und 2 mm Weite eingeschraubt. Die Ausflußöffnung ist von unten her durch einen Holzstift verschlossen. Der Deckel besitzt einen Ansatz, um Druckluft von einem bestimmten Druck, der durch eine Wassersäule von konstanter Höhe geliefert wird, in das Viskosimeter hineinzulassen. Man füllt das Viskosimeter mit der Spinnlösung, schließt den Deckel und läßt Druckluft von etwa 10 cm Quecksilber Überdruck hinein. Dann zieht man den federnden Stift heraus und läßt die Spinnlösung 3 Minuten lang in ein Wägegöläschen ausfließen. Nach dieser Zeit wird der heraustretende Faden der Spinnlösung mit dem oberen Rande des Wägegöläschens von dem Viskosimeter abgestrichen. Das Gewicht der in dieser Zeit austretenden Lösung ist ein Maß der Zähigkeit. Je viskoser die Spinnmasse, desto weniger tritt aus.

Die Viskositätsmessung geschieht auch mit einem Apparat, der aus einem Ständer und einem Querbalken besteht, an dessen beiden Seiten zwei Schnürrollen angebracht sind. Über diese Rollen läuft eine Schnur, die an einem Ende eine Scheibe und am anderen Ende einen Senklot aus Nickel oder Argantan hat. Das Senklot wiegt 75 g, hat einen Durchmesser von etwa 12 mm und ist etwa 50 mm lang. Zur Ausführung der Messung setzt man die Spitze des Senklotes auf die Oberfläche der Zelluloselösung, welche sich in einem Standzylinder von etwa 2—3 Zoll Durchmesser befindet. Alsdann mißt man die Zeit in Sekunden, die vergeht, bis das Senklot gerade ganz eingetaucht ist. Die Scheibe dient als Handhabe, um das Senklot auf die Lösung aufzusetzen oder aus der Lösung herauszuziehen. Diese Art der Messung der Viskosität schließt die Fehlerquelle in sich, daß bei längerem Stehen die Oberfläche der Spinnlösung erhärtet und man dann für die Viskosität einen höheren Wert erhält, als der Lösung zukommt.

Nachdem festgestellt ist, um wieviel die Viskosität zu hoch ist, gibt man Verdünnungsflüssigkeit hinzu. Jedoch nur in kleinen Portionen, um zu vermeiden, daß die Lösung teilweise ausfällt, weil die ausgefallenen Teile nur schlecht wieder gelöst werden. Nach jeder Zugabe von Verdünnungsflüssigkeit muß mindestens 10 Minuten gut gemischt werden. Nach Zugabe der letzten Menge muß noch etwa eine Stunde gründlich durchgeknetet werden. Die so erhaltene Spinnlösung ist für das Spinnen zu dünn, aber im weiteren Verlauf der Fabrikation wird die Lösung durch das Absaugen von Ammoniak wieder zähflüssiger.

Es ist dies der wichtigste, aber auch schwierigste Teil der Fabrikation, die Viskositäten nach dem Kneten, nach dem Verdünnen und nach dem Absaugen gegeneinander abzustimmen. Es bedarf großer Erfahrung, um hier das Optimum zu erreichen.

Die Spinnlösung muß nun noch durch Filtrieren von gröberer Verunreinigungen befreit werden. Das Filtrieren geschieht in Filterpressen, die an Stelle der Filtertücher Gewebe aus Nickel oder Eisendraht besitzen. Man benutzt 2 oder 3 Filterpressen hintereinander, deren Filtergewebe von steigender Feinheit sind. Das Gewebe der ersten Filterpresse hat die Nummer 100, das der zweiten die Nummer 150 und das der dritten die Nummer 200. Die Filternetze sind, um beim Lagern ein Rosten zu verhüten, leicht eingefettet. Sie müssen vor ihrer Verwendung über einer Spiritusflamme ausgeglüht werden. Da die Filtergewebe recht teuer sind¹⁾, sucht man sie möglichst lange im Betrieb zu erhalten. Wenn sie nach einiger Zeit verstopft sind, was an dem zum Filtrieren notwendigen höheren Druck erkannt wird, müssen sie herausgenommen und gereinigt werden. Man läßt die Spinnlösung eintrocknen, entfernt die größten Mengen mechanisch durch Klopfen und Bürsten und glüht dann vorsichtig aus. Die Aschenreste lassen sich leicht durch Klopfen entfernen.

An das Filtrieren schließt sich das Evakuieren. Das Evakuieren verfolgt zwei Zwecke: erstens Entfernung der Luftblasen, zweitens Absaugen von Ammoniak. Mit dem Absaugen von Ammoniak ist zwangsläufig ein Zäherwerden der Lösung verbunden.

Die Entfernung der Luftblasen ist notwendig, weil sonst bei dem nachfolgen-

¹⁾ Zur Zeit kostet 1 qm Nickeldrahtnetz etwa 40 Mk.

den Spinnprozeß der Faden an der Stelle einer Luftblase bricht. Ist die Luftblase kleiner als der Durchmesser des fertigen Fadens, dann kommt es unter Umständen nicht zu einem Fadenbruch, wohl aber ist die betreffende Stelle infolge des geringeren Querschnittes viel leichter zerreißbar. In der zähen Lösung befinden sich von Beginn der Herstellung an außerordentlich viel Luftblasen, größere und auch kleinere, die nur im Mikroskop zu beobachten sind. Die Luftblasen geraten in die Lösung vornehmlich bei dem Kneten hinein, und das dauernde Durchmischen der Lösung verhindert, daß die Blasen emporsteigen und zerplatzen. Würde man die Lösung nach dem Kneten längere Zeit sich selbst überlassen, dann würden wohl die größeren Luftblasen nach einer gewissen Zeit emporsteigen; für die kleinen aber müßte ein derart langer Zeitraum vorgesehen werden, daß diese Art des Entlftens unwirtschaftlich wäre, ganz abgesehen von der Möglichkeit, daß die Lösung während der langen Aufbewahrungszeit verdirbt. Durch Schaffung eines Vakuums über der Spinnlösung breiten sich die in der Spinnlösung befindlichen kleineren Bläschen auf das Mehrfache ihres Volumens aus. Infolgedessen steigt der Auftrieb, während der Querschnitt der Blase, welcher ein Maß für den Widerstand ist, der sich dem Aufsteigen entgegensetzt, nicht in demselben Maße wächst.

Um die Zellulose und das Kupferhydroxyd in Lösung zu bringen, ist ein gewisser Überschuß von Ammoniak notwendig. Dieser Überschuß ist jedoch beim nachfolgenden Spinnprozeß schädlich, da Spinnlösungen mit hohem Ammoniakgehalt sehr wenig feste Fäden ergeben. Gleichzeitig erreicht man mit dem Absaugen des Ammoniaks auch noch den Vorteil, daß man den abgesaugten Teil des Ammoniaks leicht gewinnen kann, indem man ihn z. B. in Schwefelsäure leitet oder noch besser von Wasser absorbieren läßt.

Aus diesen Andeutungen ergeben sich die einzuhaltenden Bedingungen für das Absaugen. Man muß die Spinnlösung bewegen, damit alle Teile gleichmäßig an die Oberfläche kommen; man darf sie aber nur vorsichtig bewegen, damit nicht neue Luftblasen hineinkommen. Zu Beginn des Evakuierens darf das Vakuum nur langsam steigen, weil sonst die zahlreich aufsteigenden Luftblasen einen Schaum bilden, der in die Abzugsleitung gerät.

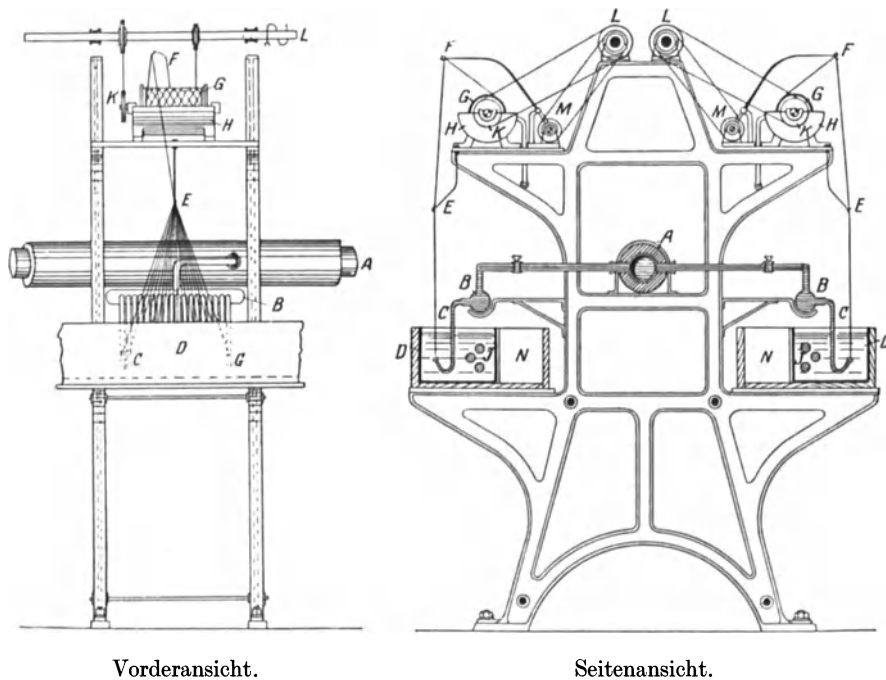
Zum Evakuieren bedient man sich liegender Zylinder, die ein in der Lösung kreisendes Rührwerk besitzen. Man fllt die Trommel zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ ihres Inhaltes mit der Spinnlösung und setzt dann das Rührwerk in Bewegung. Dieses führt etwa eine Umdrehung in der Minute aus. Das Vakuum, das von einer Stiefelpumpe od. dgl. geliefert wird, wird im Verlauf einer Stunde bis zur Höchstgrenze gesteigert. Man strebt als höchstes Vakuum etwa 5—10 cm Quecksilbersäule an. Bei diesem kleinsten Druck wird noch etwa 2 Stunden abgesaugt. Man kontrolliert alsdann das Absaugen durch Messen der Viskosität, worauf unter Umständen noch weiter abgesaugt wird. Wenn die richtige Viskosität erreicht ist, wird das Rührwerk stillgelegt und die Lösung in Vorratsbehälter gepreßt, wo sie 24 Stunden unter Vakuum stehen bleibt, damit noch vorhandene Luftblasen zur Oberfläche hochsteigen können.

Das Spinnen.

Man unterscheidet beim Verspinnen von Kupferseide drei verschiedene Verfahren: Zwei direkte Spinnverfahren, bei denen der fertige Faden annähernd den Durchmesser der benutzten Düsenöffnungen hat. Diese beiden Verfahren unterscheiden sich durch das Fllmittel. Das wichtigste und modernste Verfahren ist das dritte, das Streckspinnverfahren, bei dem der fertige Faden bedeutend feiner ist als die benutzten Düsenöffnungen. Alle drei Verfahren sind

Naßspinnverfahren. Trockenspinnverfahren, die auch vorgeschlagen worden sind, haben keinen Eingang in die Technik finden können. Eine geeignete Spinnmaschine ist z. B. folgende (Abb. 8)¹⁾:

Diese Spinnmaschine arbeitet nach dem direkten Verfahren. Die Spinnlösung wird durch das Speiserohr *A* zugeführt, gelangt durch Seitenrohre nach dem „Kamm“ *B*, der an seiner Vorderseite die Glasdüsen *C* trägt. Die Düsen sind an ihrem Ende fein ausgezogen und tauchen in das Fällbad *D*. Hier wird der Faden koaguliert. Die Einzelfäden werden durch den Sammler *E* zusammengenommen und über einen Fadenführer *F* auf die Spule *G* geleitet.



Vorderansicht.

Seitenansicht.

Abb. 8. Spinnmaschine.

Von besonderer Bedeutung ist die Wahl des Fällbades. An und für sich kann eine Schweizerische Zelluloselösung mit den allerverschiedensten Fällmitteln zur Koagulation gebracht werden. Eine gute Qualität des Fadens läßt sich aber nur mit wenigen Fällmitteln erreichen. Man benutzte anfänglich 40proz. Schwefelsäure. Diese starke Säure löste das Ammoniak und z. T. das Kupfer heraus. Es mußte dann die Neutralisationswärme durch Kühlrohre beseitigt werden. Von anderen Fällmitteln hat sich noch starke Lauge von etwa 33% Gehalt bewährt. Man setzt der Lauge noch etwas Zucker hinzu und erwärmt sie, um den Glanz des Fadens zu erhöhen. Die beiden besprochenen direkten Verfahren sind jetzt aufgegeben.

Die Gesteungskosten der Kupferseide sind etwas höher als bei der Viskoseseide. Der höhere Verkaufspreis muß durch andere Vorteile ausgeglichen werden. Hierher gehört vor allem die Möglichkeit, die Kupferseide in äußerst feinen Fäden zu gewinnen, wie sie nach anderen Verfahren nicht so leicht

¹⁾ Herzog, R. O.: Chem. Techn. d. org. Verbindungen, 2. Aufl. Heidelberg 1927. S. 337.

im Großbetriebe herzustellen sind. Die äußerst feinen Fäden, die sogar die Naturseide übertreffen, lassen sich nur nach dem Streckspinnverfahren erzielen.

Das Streckspinnverfahren läßt sich dadurch charakterisieren, daß aus Düsenöffnungen von 0,5 bis 1 mm Durchmesser ein ebenso dicker Faden austritt, daß dieser Faden von einer strömenden Flüssigkeit mitgenommen wird, die alsbald durch Verringerung des ihr zur Verfügung stehenden Querschnittes an Geschwindigkeit gewinnt und dadurch den mitgenommenen Faden fein auszieht. Das Streckspinnverfahren reicht in seinen Wurzeln auf das Lehnorsche Verfahren, um Nitroside auf nassem Wege zu verspinnen, zurück¹⁾ (Abb. 9).

Die Spinnlösung tritt aus einer weiten Düse *e* von unten her in einen Zylinder *D* ein. Der Faden ist zunächst ganz weich, wird durch Zug fein ausgezogen. Er erhärtet dann, nachdem er etwa ein Drittel des Weges in der Fällflüssigkeit zurückgelegt hat, wird auf einen Fadenführer gelegt und auf einer Walze aufgespult.

Thiele, der dieses Streckspinnverfahren für die Kupferseide angab²⁾, brachte zunächst eine Komplikation insofern hinein, als er zwei verschiedene Fällmittel anwenden wollte: ein lang-

sam wirkendes, um den Faden ausziehen zu können, und ein kräftig wirkendes, in dem der Faden endgültig koaguliert werden und Festigkeit gewinnen sollte. Es hat dies den Nachteil, daß der halb erstarrte Faden mechanisch stark

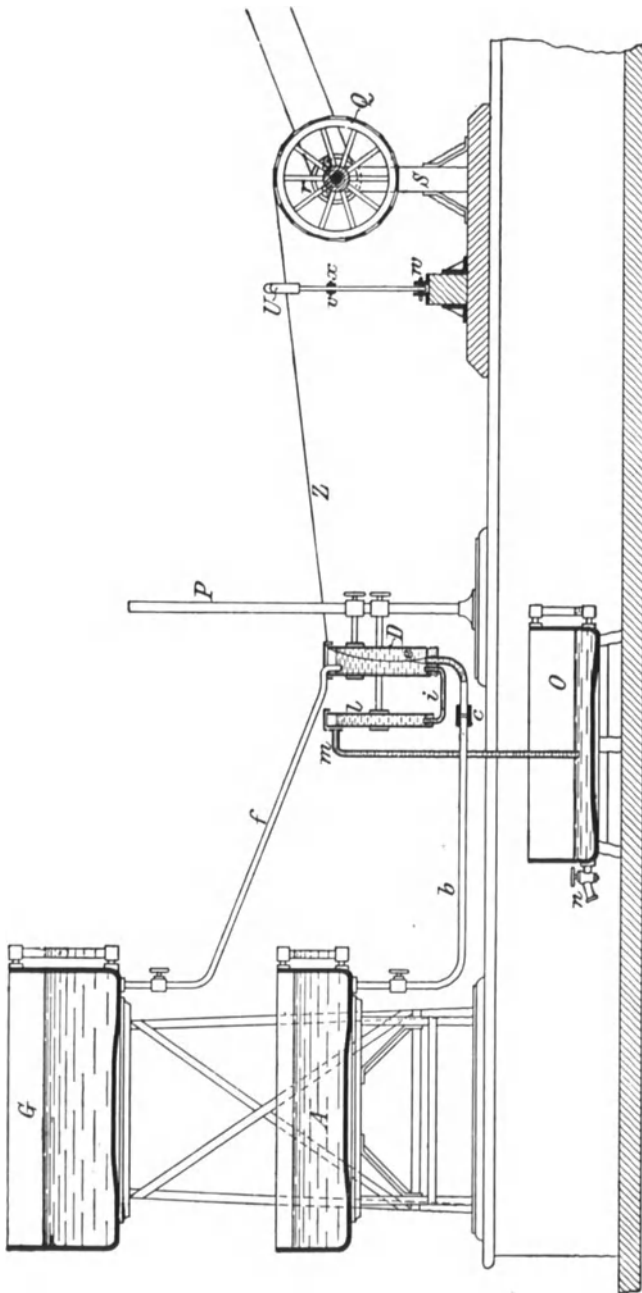


Abb. 9. Streckspinnanlage nach Lehner.

¹⁾ D. R. P. 58508 (1890).

²⁾ D. R. P. 154507 (1901); 157157 (1901); 173628 (1902).

beansprucht werden muß, um von einem Bade zum anderen übergeführt zu werden. Oder man muß beide Bäder übereinander schichten, wobei sich eine allmähliche Durchmischung nicht vermeiden läßt. Besonders originell ist der Einfall, den dicken Faden von unten in einen Zylinder einzuführen, als schwaches Fällmittel unten Wasser von 40—50° zu verwenden und darüber Wasser von 95—100° zu schichten, mit der Aufgabe, den Faden endgültig zu koagulieren. Von Lehner übernommen ist die weite Düse von 1 mm Durchmesser, die für das Auspressen der Spinnlösung nur geringen Druck verlangt, ferner die Einrichtung, daß der Faden in dem an und für sich ruhenden Fällbad durch ein äußeres Mittel, sei es der Zug von der Walze her oder die eigene Schwere des Fadens, gestreckt wird.

Späterhin verwandte Thiele nur eine Fällflüssigkeit; der Faden war nach Passieren dieser Fällflüssigkeit schon so weit gefestigt, daß er aufgespult und erst weiterhin abgeseuert werden konnte. Das Patent, in dem diese Neuerung erwähnt war, brachte noch zwei weitere wesentliche Verbesserungen: die trichterförmige Gestalt der Fällvorrichtung und die Strömung der Fällflüssigkeit. Abb. 10 zeigt die erwähnte Vorrichtung.

Aus den Zuführungsrohren *l* der Spinnflüssigkeit treten zahlreiche Fäden aus; sie gelangen durch das mit langsam wirkender Fällflüssigkeit gefüllte Rohr *m* in den mit derselben Flüssigkeit gefüllten Behälter *n*, werden auf die Walze *o* aufgewickelt und auf dieser nacheinander mit der schnell wirkenden Fällflüssigkeit, mit Säure und mit Wasser behandelt. Um die austretenden Fäden im Rohr *m* zu dehnen, ist in das Verbindungsrohr *p* zwischen *m* und *n* ein Flüssigkeitsmotor *q* eingeschaltet, welcher die Fällflüssigkeit energisch in der Austrittsrichtung der Fäden durch das Rohr *m* jagt und die dicken Fäden dadurch feiner auszieht.

Von J. P. Bemberg A.-G. wurde die Entwicklung im wesentlichen dadurch abgeschlossen, daß die Fällflüssigkeit in der Nähe der Düsenöffnung nicht oder nur sehr langsam in Strömung versetzt wird, so daß der Faden erst genügende Festigkeit erlangt und daß dann erst die Fällflüssigkeit in Beschleunigung versetzt wird, die den Faden fein auszieht¹⁾.

Die Abb. 11 und 12 zeigen diese Ausführungsform des Streckspinnverfahrens: Die Spinnflüssigkeit gelangt aus einem Sammelbehälter durch ein mit Hahn versehenes Zuflußrohr *a* unter Druck in den Brausenkopf *b* und tritt durch die Spinnbrause *c* in den Fällzylinder *d*. Das Faserbündel sinkt sodann durch den Glastrichter *e* in den Auffangbehälter *f* für die Fällflüssigkeit hinab, läuft über die Führungsplättchen *g* aus Glas oder Porzellan, auf denen es noch mit weiteren Flüssigkeiten aus einem darüber angeordneten Tropfhahn behandelt werden kann, auf das gezahnte Förderrad *h*, wo das Faserbündel eine solche Geschwindigkeit erhält, daß das spätere Aufwickeln ohne jeden Zug geschehen kann. Ein zweites kleines Gegenrädchen *i* bricht die von dem Förderrad *h* geschlagenen Wellen und entfernt die sich zwischen den Zähnen des Förderrades ansammelnde Flüssigkeit. Hinter dem Förderrad gelangt der Faden noch-

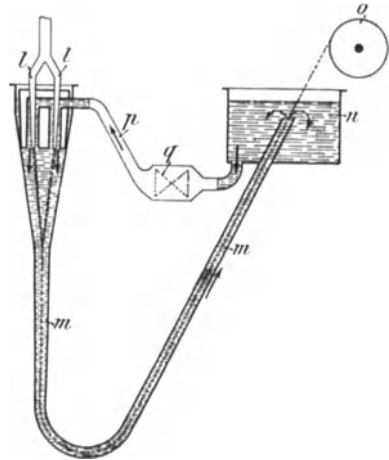


Abb. 10. Streckspinnverfahren nach Thiele.

¹⁾ D. R. P. 220051 (1907).

mals zu einem Führungsplättchen *k* und endlich zu einer Aufwickelvorrichtung *l, m, n, o*.

Die Fällflüssigkeit tritt in den Fällzylinder durch ein am Boden befindliches Rohr, steigt in dem Zylinder *d* empor und tritt dann über den Rand des Glastrichters *e*. Frische Fällflüssigkeit fließt durch ein Zuflußrohr in den auf den

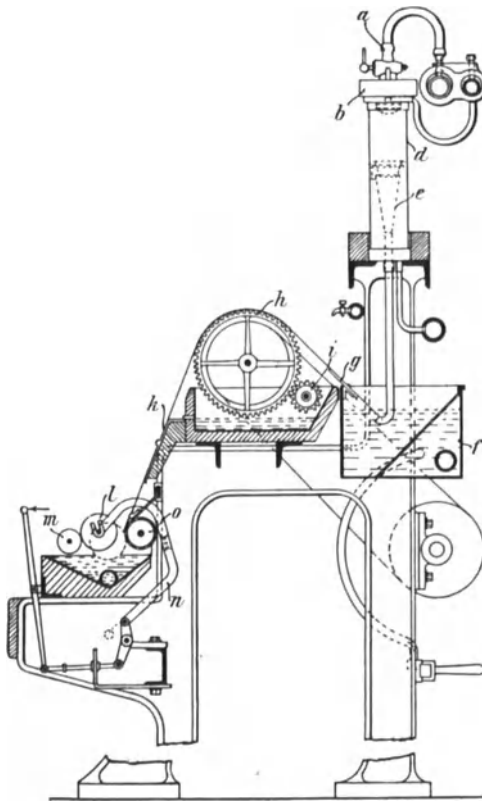


Abb. 11. Streckspinnanlage
(J. P. Bemberg A.-G.).

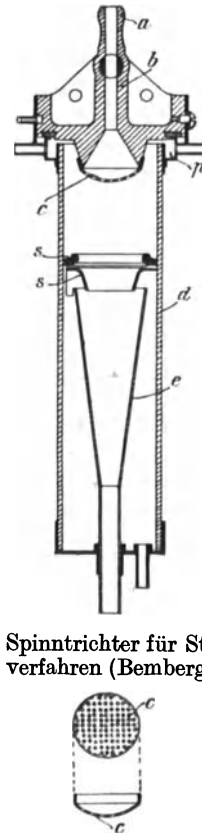


Abb. 12. Spinntrichter für Streckspinnverfahren (Bemberg).



Abb. 13. Spinndüse für Streckspinnverfahren (Bemberg).

Fällzylinder aufge kitteten Hohring *p* und von da in den Fällzylinder. Um ein vorzeitiges Vermischen der frischen und der schon gebrauchten Fällflüssigkeit zu verhindern, ist in dem Fällzylinder ein Doppelring *s, s* angebracht, der den Strom der gebrauchten Fällflüssigkeit nach unten ablenkt.

Eine wichtige Änderung brachte das D. R. P. 303047¹⁾ insofern, als als Fällflüssigkeit entlüftetes Wasser benutzt wird. Bei nicht entlüftetem Wasser setzen sich die Luftblasen mit Vorliebe an der Düse ab, werden von den austretenden Fäden mitgenommen und verursachen Störungen im Spinnen dadurch, daß die Fäden, die durch die anklebenden Luftblasen spezifisch leichter geworden sind, in die Höhe steigen und dadurch auch die anderen Fäden durcheinander wirren.

Die heutige Gestaltung des Streckspinnverfahrens ist etwa folgende: Die Spinnlösung wird aus Vorratsbehältern — von denen zwei vorhanden sein müssen,

¹⁾ Bemberg, J. P. (1916).

die abwechselnd eingeschaltet werden, damit das Spinnen ohne Unterbrechung fortgesetzt werden kann — zur Spinnmaschine gedrückt. Das Zuführungsrohr, in dessen letztem Teil die Spinnlösung von oben nach unten befördert wird, erweitert sich zu einer brauseartigen Düse. Die mit den Düsenöffnungen versehene Platte besteht aus Eisen und ist etwa 3 mm stark. Der Durchmesser beträgt etwa 4 cm. Die Düsenplatte ist gewölbt, damit aus allen Öffnungen gleichmäßig Spinnlösung heraustritt. In diesem Falle nämlich würden die mittleren Öffnungen von der Spinnlösung bevorzugt, weil dort der kleinere Weg zurückzulegen ist. Infolgedessen würden die Fäden, die aus den mittleren Öffnungen stammen, einen größeren Durchmesser besitzen als die von den peripheren Öffnungen. Die Düsenplatte ist mit zahlreichen Bohrungen von etwa 0,8 mm Durchmesser versehen. Man bringt etwa 80 Bohrungen an.

Unter der Düse ist ein Spinntrichter aus Glas angeordnet, dessen oberer Rand etwa 5 cm von der Düse absteht. Der Hals des Trichters hat eine lichte Weite von 4—5 mm. Der konische Teil ist bedeutend länger als bei Filtriertrichtern und etwa 10 cm lang. Das obere Ende des Trichters ist nicht kreisrund, sondern viereckig. Man hat diese eigenartige Form aus zwei Gründen gewählt. Der Trichter kann sich dann nämlich mit den hervorstehenden Ecken an die Wand des gleich zu erwähnenden Spinnzylinders anlehnen; ferner verhindert die viereckige Ausbildung des oberen Trichterrandes das Entstehen von Wirbeln, wie sie bei einem runden Trichter leicht entstehen. Die obere Öffnung des Trichters ragt seitlich etwa 1 cm über die zugehörige Düse hinaus.

Die Düse und der Spinntrichter befinden sich in dem Spinnzylinder. Die Düse ragt von oben, der Spinntrichter von unten hinein.

Der Spinnzylinder ist während des Spinnens mit Wasser angefüllt, welches von unten durch eine weite Öffnung hereinfließt, bis zur Düse emporsteigt und dann durch den Trichter wieder den Spinnzylinder verläßt. Es ist durch Regelung der Zuflußgeschwindigkeit sehr leicht, den Spiegel des Wassers in dem Spinnzylinder in jeder gewünschten Höhe zu halten. In dem Spinnzylinder herrscht eine verhältnismäßig kleine Strömung, weil die Querschnitte, die dem strömenden Wasser zur Verfügung stehen, groß sind. Das Wasser steigt mit geringer Geschwindigkeit empor, kehrt sich dann in der Nachbarschaft der Düse auf einer Stromlinie, die mehr oder weniger stark gekrümmt ist, der oberen Öffnung des Spinntrichters zu. Im Spinntrichter selbst wird nun das Wasser außerordentlich beschleunigt. Die Querschnitte der oberen Öffnung und des Trichterhalses verhalten sich etwa wie 1:80. In demselben Maße muß daher die Geschwindigkeit des Wassers steigen. Durch die besprochene Anordnung wird erreicht, daß das Wasser innerhalb des Spinnzylinders fast oder gar nicht strömt, besonders auch nicht dicht unterhalb der Düse, während es im Spinntrichter mit wachsender Geschwindigkeit strömt. Das Spinnen verläuft folgendermaßen. Durch Druckluft werden aus den Düsenöffnungen dicke Fäden der Spinnlösung herausgedrückt. Diese geraten nun zunächst in einen Bereich des Spinnzylinders, in dem das Wasser fast stillsteht. Die Fäden geben Ammoniak und auch etwas Kupfer ab und gewinnen dadurch an Festigkeit. Sie bleiben jedoch durchaus noch plastisch. Sie geraten nun durch ihre eigene Schwere und durch die schwache Strömung in den Spinntrichter. Sie werden von der Strömung mitgerissen und außerordentlich fein ausgezogen. Da das Wasser allseitig den Faden stützt, kommen Fadenbrüche sehr selten vor.

Um die Scheidung des Spinnzylinders in einen Teil, in dem das Wasser nur sehr langsam strömt, und einen andern mit lebhafter Strömung noch schärfer zu machen, hat man einen konischen Ring eingebaut, der zwischen dem oberen Rand des Spinntrichters und der Düse liegt, und der das aufsteigende Wasser

sofort in den Spinntrichter ableiten soll. Neuerdings führt man unter Beibehaltung dieses Ringes das Wasser nicht von unten, sondern seitlich ein. Man erreicht dadurch den Vorteil, Spinnzylinder und Spinntrichter aus einem Stück herstellen zu können.

Es ist bei allen diesen Einrichtungen großes Gewicht darauf zu legen, daß das Wasser wirbelfrei strömt. Das Entstehen von Wirbeln bewirkt, daß die austretenden Fäden durcheinander geraten und in dem halbfesten Zustande, in dem sie sich in dem Spinnzylinder befinden, miteinander verkleben, und dadurch zu der gefürchtetsten Störung des Spinnprozesses Anlaß geben, weil ein Verkleben der Fäden nicht selten ein Verstopfen des Zylinders zur Folge hat. Die wirbelfreie Strömung wird durch Vermeiden plötzlicher Querschnittsänderungen und scharfer Kanten erreicht.

Die Verwendung großer Düsenöffnungen (Durchmesser 0,8 mm statt 0,1 mm und weniger beim direkten Verfahren) hat einen großen Vorteil. Die verwendete Spinnlösung ist trotz mehrmaligen Filtrierens niemals ganz von Fremdkörpern zu befreien. Diese Fremdkörper setzen sich in den Düsen fest, wenn diese sehr eng sind, und führen dort zu Verstopfungen. Die Reinigung der Düsen macht große Schwierigkeiten und verlangt teure Arbeit. Wenn die Düse einen Durchmesser von 0,5 mm und darüber hat, ist eine Verstopfung ausgeschlossen.

Nachdem die Spinnmasse in dem Spinnzylinder zu feinen Fäden geformt worden ist, müssen diese Fäden noch erhärtet werden. Dies geschieht in einer mehr oder weniger langen Fällstrecke, die sich an den Hals des Spinntrichters anschließt. In der Fällstrecke muß der Faden vollends gefestigt werden; deshalb muß bei dem Streckspinnverfahren ein Fällmittel verwendet werden, das zwar langsam fällt, um die Formung im Spinnzylinder zu ermöglichen, das aber doch bei längerer Einwirkung den Faden in geeigneter Weise koaguliert. Durch Einwirkung von Flüssigkeiten, die auf den Faden ganz ohne Einwirkung sind, wie z. B. Benzol und viele andere Kohlenwasserstoffe, läßt sich wohl eine Formung im Spinnzylinder, nicht aber die nachherige Festigung des Fadens in der Fällstrecke erzielen.

Als besonders geeignet hat sich Wasser von etwa 35° C erwiesen. Dieses entzieht dem Faden langsam das Ammoniak, das Kupfer so weit, als dieses sich im Ammoniak löst. Dadurch wird der Faden allmählich fest. Geringe Zusätze, wie Säure, Lauge oder Kohlehydrate, sollen die Eigenschaften der Kunstseide verbessern. Die verwendete Fällflüssigkeit, als welche technisch nur Wasser, unter Umständen mit geringem Zusatz, verwendet wird, muß frei von Luftbläschen sein. Ohne besondere Vorrichtung ist dies nun keineswegs der Fall, weil das Wasser, das bei gewöhnlicher Temperatur mit Luft gesättigt ist, beim Erwärmen auf die Spinntemperatur von etwa 35° nennenswerte Mengen Luft abgibt, die sich in Form von Bläschen abscheidet. Diese Luftbläschen setzen sich, wie man an einem Glase kalten Wassers, welches längere Zeit im warmen Zimmer gestanden hat, ohne weiteres erkennen kann, mit Vorliebe an den Wänden ab. Wenn nun Luftbläschen an der Düse abgeschieden werden, tritt eine neue Störung auf. Die Bläschen wachsen durch hinzukommende Luft, bis sie von einem Faden, der aus der Düse austritt, mitgenommen werden. Der Faden, der mit der Luftblase behaftet ist, ist nun dadurch spezifisch leichter geworden als die Fällflüssigkeit. Die geringe Strömungsgeschwindigkeit im Spinnzylinder reicht nicht hin, ihn herunterzuziehen. Infolgedessen steigt der Spinnfaden, nachdem er sich dem Drucke beim Austritt aus der Düse folgend zunächst nach unten bewegt hat, ähnlich, wie es geschieht, wenn Luftblasen innerhalb der Lösung sich befinden, wieder nach oben, gerät mit anderen Fäden zusammen und verursacht eine unangenehme Störung des Spinnens, die meistens zur Verstopfung des Spinn-

trichters, jedenfalls aber zu einer Unterbrechung des Spinnens führt. Die Befreiung der Fällflüssigkeit von Gasblasen erfolgt nach dem D. R. P. 303047 durch vorheriges Erwärmen und Evakuieren.

Das Fadenbündel wird von der strömenden Flüssigkeit in dem Fällrohr mitgenommen und gleichzeitig erhärtet. Nachdem etwa 50—100 cm zurückgelegt sind, ist der Faden so weit gefestigt, daß er aufgespult werden kann. Während das Wasser nach unten in einen Auffangbehälter abfließt, wird das Fadenbündel durch einen hin und her gehenden Fadenführer einer Walze zugeführt, welche rotiert und dadurch die Fäden aufspult. Die hin und her gehende Bewegung des Fadenführers bewirkt, daß die einzelnen Fadenlagen sich kreuzweise überschneiden. Dadurch bleiben genügend Zwischenräume, um den Chemikalien, die noch auf die Fäden in aufgespultem Zustande einwirken sollen, leichten Zugang zu gewähren.

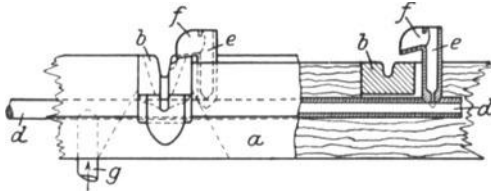
Die fallende Wirkung des Wassers beruht zunächst, wie schon oben erwähnt, auf der teilweisen Entfernung des Ammoniaks und des Kupfers aus der Spinnlösung. Daneben wirkt aber auch die erhöhte Temperatur. Man kann eine Kupferoxydammoniak-Zellulose-Lösung auch allein dadurch zur Koagulation bringen, daß man sie erhitzt, ohne ihr irgendwelche Chemikalien zu entziehen. Beide Arten des Ausfällens müssen sich ergänzen. Darum muß die Temperatur der Fällflüssigkeit sehr gut innegehalten werden. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, dann besitzt das Wasser nicht mehr die genügende fallende Kraft, um den Faden zum Erstarren zu bringen, und die Fäden eines Fadenbündels neigen dazu, miteinander zu verkleben. Steigt die Temperatur höher, dann wirkt das Wasser zu energisch. Der Faden wird gleich nach Verlassen der Düse zu weitgehend koaguliert, als daß er sich noch gleichmäßig ausziehen ließe. Die durch das strömende Wasser ausgeübte Kraft greift dann nur an einigen wenigen Stellen des dicken Fadens an und es entstehen dünne neben dicken Stellen.

Andererseits kann die Anreicherung der Chemikalien im Fällbad nur bis zu einer gewissen Grenze erfolgen, weil darüber hinaus die Aufnahme neuer Chemikalien zu träge erfolgt. Die Grenze liegt bei ungefähr 0,05% NH_3 .

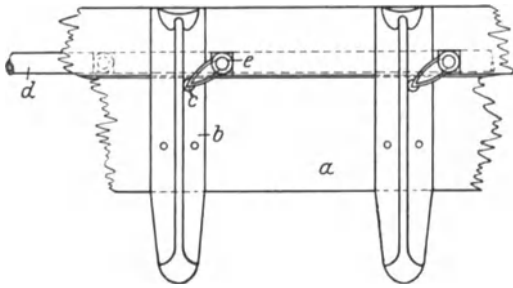
Zwischen Fällrohr und Fadenführer schaltet man oft noch eine Tropfrinne. Dieser Rinne entlang gleitet der Faden, während von oben her eine geeignete Flüssigkeit tropft, die den Faden restlos ausfällen und ihm Glanz verleihen soll, z. B. starke Natronlauge oder Schwefelsäure. Der das Fällrohr verlassende Faden ist nur oberflächlich koaguliert. Bevor er aufgewickelt werden kann, ist eine Nachkoagulation erforderlich, damit der Faden beim Aufspulen nicht verklebt und infolge von Abplattungen Flimmerpunkte erhält. Die Nachkoagulation erfolgt meist dadurch, daß man den Faden durch eine Rinne schickt, in welcher ihm verdünnte Schwefelsäure entgegenströmt. Eine solche Rinne zeigt Abb. 14 (D. R. P. 363916). Auf dem Wagen *a* sind Rinnen *b* aus Steinzeug, Glas oder dergleichen in bestimmten Abständen voneinander eingelassen. Rechtwinklig zu den Rinnen *b* ist ein Bleirohr *d* eingelassen, welches durch die Rohransätze *e* und die Auslaufrinnen *f* den Rinnen *b* Säure zuführt.

Ursprünglich nahm man zum Aufspulen der Kupferseide beim Streckspinnverfahren Haspeln; in Strangform läßt sich die Seide sehr leicht und sehr schnell nachbehandeln. Da aber die Kupferseide unter Spannung trocknen muß, um ihre besten Eigenschaften zu erhalten, läßt man dann, da ein Umspulen vor dem Trocknen nur mit viel Abfall zu ermöglichen ist, auf Spannvorrichtungen (Spannwagen) trocknen. Da jedoch die Spannung viel gleichmäßiger ist, wenn man vornherein auf Spulen wickelt, ging man dazu über, die Haspeln durch Spulen zu ersetzen.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Material der Walze, auf der die Fäden ausgespult werden. Da jede Spule nur mit einer dünnen Lage bewickelt werden kann, um die nachfolgenden Prozesse des Absäuerns und Auswaschens nicht übermäßig zu erschweren; da ferner die einmal bewickelte Spule erst dann wieder verwendungsfähig wird, wenn sie die Nachbehandlung und das Trocknen überstanden hat und in der Hasperei von den Fäden befreit ist, was insgesamt mehrere Tage dauert, ist eine große Anzahl von Spulen notwendig. Die Durchmesser



Seitenansicht.



Aufsicht.

Abb. 14. Spinnrinne.

der Spulen schwanken zwischen 5 und 20 cm, die Längen zwischen 10 und 30 cm. Je nach der Größe der Spule werden 20—50 g Kunstseide aufgewickelt. Das Spulenmaterial muß widerstandsfähig gegen die schwach alkalische Fällflüssigkeit und gegen Säure sein. Durch seine chemische Indifferenz empfiehlt sich Glas; doch unterliegt dieses einer großen Bruchgefahr bei mechanischer oder thermischer Beanspruchung. Zelluloid widersteht den zur Verwendung kommenden chemischen Reagenzien ebenfalls gut, aber nicht der Wärme, die beim Absäuern und Waschen gewöhnlich angewendet wird. Auch verziehen sich die Spulen beim Trocknen infolge des Drucks, der von den trocknenden Fäden ausgeübt wird. Holzwalzen verziehen

sich zu leicht. Außerdem halten sie Reste der Chemikalien hartnäckig zurück, was besonders im Falle der Säure bedenklich ist, weil hier geringe zurückgebliebene Reste zur Bildung von Hydrozellulose Anlaß geben.

Man verwendet daher, wenn man nicht Glas wählt, als Spulenmaterial einen Grundstoff, der den Chemikalien an und für sich nicht widersteht, z. B. Pappmaché oder Eisen, und überzieht die daraus hergestellten Walzen mit einem Lack, der den Schutz gegen die Chemikalien übernimmt. Zwar muß der Lack außerordentlich sorgfältig und infolge der doch eintretenden Schädigungen öfter frisch aufgetragen werden, trotzdem stellt sich dieses Verfahren noch billiger als alle anderen. Die Spulen werden, wenn sie vollgesponnen sind, durch neue ersetzt. Die vollen Spulen werden zu mehreren auf einen Stab gesteckt. Viele solcher Stäbe werden über- und nebeneinander auf einen Spulenwagen aufgelegt und bleiben hier während des Absäuerns, Waschens und Trocknens.

Neuerdings sucht man die schwierige Lösung der Spulenfrage dadurch zu umgehen, daß man zur Verwendung von Spinnzentrifugen übergeht, die bei der Herstellung von Kunstseide nach dem Viskoseverfahren bereits weitgehend im Gebrauch sind¹⁾.

Nachbehandlung des Fadens.

Die Wagen werden mit den Spulen zum Absäuern in große Kammern geführt, wo aus Brausen warme einprozentige Salzsäure herunterregnet. Um das

¹⁾ Jentgen: Die Kunstseide 8 (1926) S. 296.

Absäuern rationell durchzuführen, muß das Gegenstromprinzip angewendet werden, d. h. die frisch hereinkommenden Spulen müssen mit einer Säure behandelt werden, die bereits Kupfer enthält, aber doch noch nicht so viel, als daß sie von den Spulen Kupfer nicht mehr übernehmen könnte. Die Spulen werden nach und nach von immer kupferärmerer Säure berieselt, geben immer weitere Mengen von Kupfer ab, und gelangen schließlich in den letzten Teil der Kammer, wo sie von reiner Salzsäure berieselt werden. Die Temperatur der Säure beträgt 40 bis 50° C, um die Diffusionsvorgänge zu beschleunigen, weil die Säure nicht an jeden einzelnen Faden heran kann. Um das Herankommen der Säure an jeden Faden zu erleichtern, sind die Spulen kreuzweise bewickelt, so daß lockere Lagen entstehen, durch welche die Säure leichter vordringen kann. Die sauren Waschwässer, die Kupfer und eine geringe Menge Ammonchlorid enthalten, werden der Wiedergewinnungsanlage zugeführt.

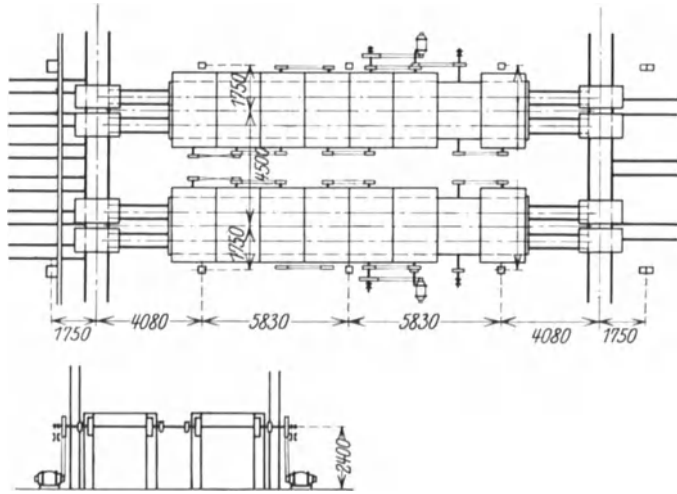


Abb. 15. Schema der Trockenkammer der Maschinenfabrik Fr. Haas, Lennep.

Unmittelbar an das Absäuern schließt sich das Waschen. Auch hier waltet wieder das Gegenstromprinzip, indem die Spulen zuerst mit gebrauchtem Waschwasser und erst später mit immer reinerem Wasser zusammentreffen, um die Säure abzugeben. Das Auswaschen muß mit großer Peinlichkeit erfolgen, weil geringe zurückbleibende Mengen später zur Bildung von Hydrozellulose Anlaß geben, was eine außerordentliche Schädigung des Fadens im Gefolge hat. Besonders muß auch darauf achtgegeben werden, daß nicht Säurereste im Inneren der Spule zurückbleiben, von wo sie doch noch zu den Kunstfäden gelangen können.

Nach Verlassen der Wäscherei werden die Spulen, immer noch auf dem Wagen befindlich, in die Trockenkammern gefahren. Den Grundriß einer Trockenanlage, wie sie von der Maschinenfabrik Friedrich Haas, Lennep/Rhld., ausgeführt wird, zeigt Abb. 15.

Diese Trockenanlage besteht aus zwei gleichen Trockenkanälen, von denen jeder sechs Trockenzonen, eine Kühlzone und eine Feuchtzone enthält. Die Spulenwagen werden auf Schienen herangeführt, durchlaufen auf Schienen den Kanal und verlassen ihn auf dieselbe Weise. Einen geöffneten Kanal, in den soeben zwei Spulenwagen eingefahren sind, zeigt Abb. 16; einen Längsschnitt durch einen Kanal mit nur vier Trockenzonen gibt Abb. 18.

In jeder Trockenzone ist oberhalb der Spulen ein Windrad angeordnet, das die Luft der zugehörigen Trockenzone ansaugt und in eine seitlich angeordnete Heizkammer (s. Abb. 17) weitergibt. Nach Passieren der Heizkammer wird die Trockenluft von unten wieder an das Trockengut herangeführt. Dadurch, daß das Windrad die angesaugte Luft in den Heizraum nicht

genau seitlich, sondern ein wenig in der Längsrichtung verschoben abgibt, entsteht eine Luftströmung, die in engen Spiralen innerhalb der Trockenzone vorwärts schreitet. An die Trockenzone schließt sich eine Kühlzone, in welcher die nunmehr getrockneten Spulen ihre Wärme an frisch eindringende Trockenluft ab-

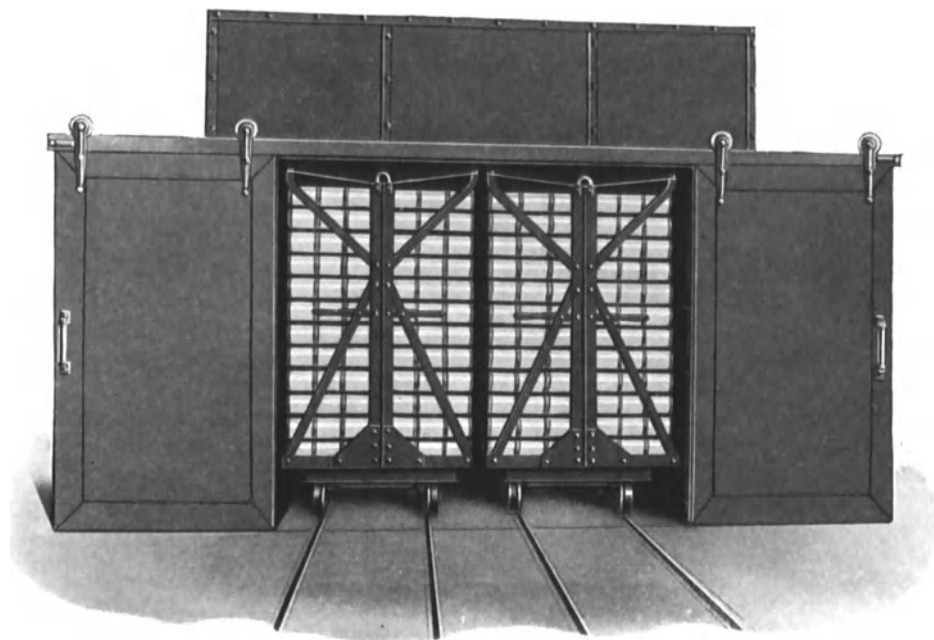


Abb. 16. Trockenapparat, Ansicht.

geben, wobei zugleich der Vorteil erreicht wird, daß die Frischluft vorgewärmt wird. Die Trockendauer beträgt vier Stunden. Die Trockentemperatur ist 50—55° C.

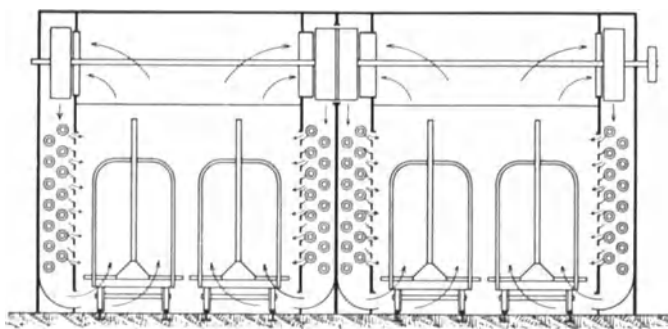


Abb. 17. Trockenapparat, Schnitt.

Die getrockneten Spulen sollen weiterhin in der Hasperei abgespult werden. Da sich scharf getrocknete Spulen schlecht abwickeln lassen, vielmehr die Fäden aneinander haften und leicht brechen, ist hinter die Kühlzone noch eine Feuchtzone geschaltet, welche die Spulen wieder mit feuchter Luft ins Gleichgewicht bringt, so daß

die Kunstfäden wieder die üblichen 11% Wasser annehmen, die gesetzlich dem Trockengewicht der Seide beim Verkauf zugezählt werden dürfen.

Nachdem die Spulen die Trocknerei verlassen haben, werden sie in die Hasperei übergeführt. Die Fäden werden abgespult, gezwirnt und gehaspelt.

Die Fäden erhalten einen Drall von etwa einer Umdrehung pro Zentimeter.

In der Haspeli muß für einen hohen Feuchtigkeitsgehalt der Luft gesorgt werden. Dies geschieht dadurch, daß durch Preßluft Wassertröpfchen in den Raum gespritzt werden, welche von großen bewegten Luftmassen mitgenommen werden. Die Stränge werden von den Haspeln abgenommen, gewogen, um ihren Titer zu bestimmen, und kommen dann in die Verkaufsabteilung.

Wiedergewinnung.

Die beiden Chemikalien, die die Zellulose in Lösung erhalten, Kupfer und Ammoniak, sind in dem fertigen Faden nicht mehr vorhanden. Sie könnten daher restlos wiedergewonnen und erneut in den Prozeß eingeführt werden. Infolgedessen hat man jeder Kupferseidenfabrik eine Wiedergewinnungsanlage angegliedert.

Die Wiedergewinnung des Ammoniaks, die am notwendigsten ist, weil der Preis für Ammoniak hoch ist, muß sich dem Arbeitsprozeß anpassen. Das Ammoniak ist dort an drei Stellen wiederzugewinnen. Erstens und am leichtesten wird es beim Evakuieren wiedergewonnen. Die dort abgesaugten, ziemlich reinen Ammoniakgase brauchen nur in Wasser aufgefangen zu werden. Dieser so wiedergewonnene Teil des Ammoniaks kann zwischen 20 und 50% des insgesamt eingeführten Ammoniaks ausmachen. Weit schwieriger ist das Ammoniak zu gewinnen, das sich im Fällbade auflöst. Im Falle eines direkten Spinnverfahrens und unter Verwendung von Natronlauge kann das Ammoniak leicht durch Erhitzen abgetrieben werden. Schwieriger ist die Gewinnung des Ammoniaks bei Verwendung starker Schwefelsäure als Fällbad. Denn hier kann die Schwefelsäure nicht so lange verwendet werden, bis sie durch Ammoniak neutralisiert ist. Man muß sich vielmehr mit einer gewissen Anreicherung an Ammonsulfat begnügen.

Das stark saure Fällbad wird in Bleipfannen eingengt. Die übergehende Schwefelsäure wird wieder verdichtet. Es bleibt kristallisiertes Ammonsulfat zurück. Am schwierigsten ist die Aufarbeitung des Fällbades bei Verwendung des Streckspinnverfahrens. Das dort zur Verwendung kommende Fällbad führt nur sehr wenig Ammoniak mit sich. Man gibt daher hier das Ammoniak meist

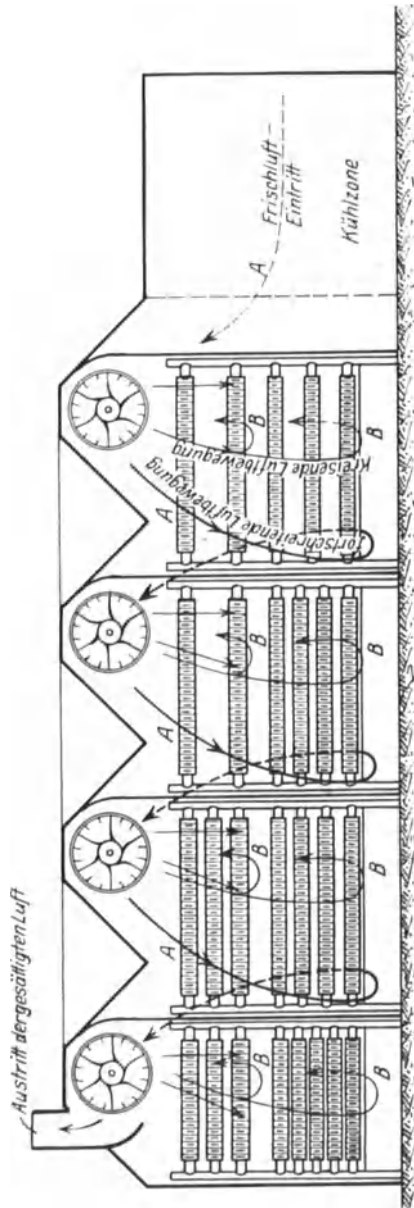


Abb. 18. Trockenapparat, Kammern.

verloren¹⁾. An dritter Stelle findet sich Ammoniak in der Säure, mit der man die Spulen entkupfert. Es können dies noch beträchtliche Mengen, 10—20% des aufgewendeten Ammoniaks, sein. Auch hier sieht man meist infolge der großen Verdünnung von einer Wiedergewinnung ab.

Das Kupfer findet sich z. T. im Fällbad, zum größeren Teil in den Säuren der Nachbehandlung. Das Kupfer aus den Säuren der Nachbehandlung wird durch Elektrolyse wiedergewonnen. Bei richtig geleiteter Elektrolyse scheidet sich das Kupfer in dichter Form auf der Kathode ab, während sich an der Anode Sauerstoff, bei Verwendung eines salzsauren Elektrolyten gemischt mit Chlor, entwickelt. Das Anodenmaterial muß daher widerstandsfähig gegen naszierenden Sauerstoff und naszierendes Chlor sein; es wird meist Graphit gewählt. Man hat an Stelle der Elektrolyse auch die Säuren mit Kalkmilch neutralisiert und das Kupfer ausgefällt. Das Kupferhydroxyd setzt sich in großen Teichen als Schlamm ab, der von Zeit zu Zeit durch Ablassen der Teiche gewonnen wird. Das Kupferhydroxyd wird in Schwefelsäure gelöst und erneut in den Prozeß eingeführt, während das durch Elektrolyse gewonnene Kupfer verkauft und nicht wieder in den Arbeitsgang zurückgeführt wird.

¹⁾ Neuerdings versucht die Bemberg A.-G. das Ammoniak des Fällbades dadurch wiederzugewinnen, daß sie ein Magnesiumphosphat zu der Fällflüssigkeit zusetzt. Durch Ausfällen des bekannten Niederschlages von Magnesium-Ammoniumphosphat soll das Ammoniak aus der Fällflüssigkeit herausgeholt werden. Weiterhin wird der Niederschlag durch Säuren zersetzt, das Ammoniak nach Zugabe von Kalk abdestilliert. Deutsche Anmeldung 113980.

Andererseits scheint es gelungen zu sein, die Anreicherung des Ammoniaks im Fällbade so weit zu treiben, daß die Destillation des Ammoniaks aus dem Fällbade wirtschaftlich ist. Vgl. W. Schulz: Die Kunstseide 8 (1926) S. 201.

Die Viskosekunstseide.

Von Dr. Reinhold Gaebel, Berlin.

Mit 43 Abbildungen.

Die Viskoseseide hat die Nitro- und Kupferseide zum allergrößten Teil verdrängt, in erster Linie aus wirtschaftlichen Gründen: sie verwendet die billigsten Rohstoffe (Holzzellstoff, Natronlauge, Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff).

Begründet wurde diese Industrie durch die Engländer Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle in London.

Im britischen Patent 8700 von 1892 (D.R.P. 70999 Kl. 8) beschreiben sie die „Herstellung eines in Wasser löslichen Derivats der Zellulose, genannt Viskoid“. „Als Rohmaterial wird Zellulose in irgendeiner ihrer vom Pflanzenreich dargebotenen Formen angewendet“. „Ausgangsprodukt des neuen Verfahrens bildet das wohlbekanntes Produkt, welches bei der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Zellulose, der sog. Merzerisation, entsteht und eine gequollene, durchscheinende Masse bildet, welche aus der Zellulose durch Aufnahme von Alkali und Wasser entstanden ist. Diese Substanz nun wird durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff weiter verändert, indem sie durch dessen Aufnahme noch sehr erheblich weiter anschwillt, schließlich vollkommen gelatiniert und alsdann in Wasser löslich wird. Die wäßrige Lösung besitzt eine gelbliche Farbe und ist außerordentlich schleimig. Aus dieser Lösung kann die Zellulose wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften abgeschieden werden.“ „Aus der erhaltenen Lösung kann die Zellulose wieder in unlöslicher Form durch die nachfolgenden Mittel abgeschieden werden. 1. durch die freiwillige Zersetzung der Lösung, welche nach einiger Zeit regelmäßig eintritt, 2. durch Erhitzen auf 80–100° C, 3. durch Oxydation; diese wird schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt.“

Zur Ausbeutung der Erfindung wurden von 1894 an eine Reihe von Gesellschaften in England und in Deutschland die Continentale Viskose Kompagnie G. m. b. H. in Breslau gegründet, an der Fürst Henckel von Donnersmark beteiligt war und die seiner Zellstoffabrik Stahlhammer angeschlossen wurde. Bei diesen Gesellschaften handelte es sich um die Verarbeitung der Viskose zu plastischen Massen, zur Leimung von Papier, das Überziehen von Garnen mit Viskose (Viscellinegarn) und dergleichen.

Im Jahre 1898 wurde von dem in der Glühlampenindustrie bekannten Engländer Charles Henry Stearn ein „Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viskose“ geschützt (Brit. Pat. 1020, D.R.P. 108511 Kl. 29). Die „Erfindung bezieht sich auf die Verarbeitung des im Handel unter dem Namen „Viskoid“ oder „Viskose“ erhältlichen wasserlöslichen Zellulosederivates zu Fäden, Bogen in endlosen Längen usw. für verschiedenartige Verwendung, z. B. als Bogen für Druck- und Schreibzwecke, als Films für photographische und kinematographische Zwecke, als Garn zur Herstellung von Geweben u. a. m. Zu diesem Zwecke wird die Viskoselösung, welche durch sorgfältige Bereitung und schließliche Filtration möglichst homogen gestaltet ist, in bekannter Weise durch ein Fällbad passiert, welches aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, bereitet ist.“ „Die filtrierte Lösung, welche man sehr zweckmäßig mit einem Gehalt von 9,5–10% an Zellulose herstellt, wird nun in der bekannten Weise zur Herstellung von Fäden durch ein feines Loch, zur Herstellung von Bogen, Films usw. durch einen feinen Schlitz in das Chlorammoniumbad gespritzt und der Faden bzw. der Film im Bade aufgespult oder aufgebäumt, oder man läßt das Gebilde sich lose auf dem Boden des Bades anhäufen.“

Dazu kamen die Patente:

Brit. Pat. 2529 vom Jahre 1902 „Herstellung von Fäden, Blättern oder Films aus Zellulose“:
„Rohe Viskose wird z. B. durch gesättigte Salzlösung oder die Lösung einer Ammoniumverbindung gefällt und mit verdünntem Salzwasser ausgewaschen, bis die alkalischen Neben-

produkte entfernt sind. Das Zellulosexanthat wird dann in Alkalilauge oder Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wobei die Alkalimenge so zu bemessen ist, daß der geeignete Flüssigkeitsgrad erreicht ist. Die Lösung wird dann noch 1—2 Tage bei 15—20° C gehalten, wodurch sie vollkommen durch schwache Säuren fällbar wird, und dann in bekannter Weise auf Fäden verarbeitet. In dem Fällbade verwendet man verdünnte Schwefelsäure von etwa 9⁰/₀, Salzsäure von etwa 7⁰/₀, Essigsäure von 10—20⁰/₀ und verstärkt die Säuren entsprechend der Neutralisierung, die sie durch das Alkali der Lösung erfahren. Das Fällbad wird auf 10—20° C gehalten. Statt der Säure kann eine saure, leicht dissoziierende Verbindung, z. B. Aluminium- oder Chromsulfat, verwendet werden.“

„Herstellung von Fäden aus Zellulose“. Brit.P. 7023.

„Die Viskose, das Zellulosenatriumxanthogenat, verändert sich beim Lagern in der Weise, daß die mit dem Zellulosest in Verbindung getretenen Komplexe sich allmählich abspalten. Gibt man der zuerst entstehenden Verbindung die Formel $C_6H_9O_2CS_2Na$, so entstehen auf diese Weise nach und nach Verbindungen der Formeln $C_{12}H_{19}O_{10}CS_2Na$, $C_{18}H_{29}O_{15}CS_2Na$ usw., die in ihren Eigenschaften von der ursprünglichen Verbindung abweichen. Während die ursprüngliche Verbindung in Wasser, Salzwasser, Natronlauge, Essig- oder Milchsäure leicht und ohne Zersetzung löslich ist, ist die C_{12} -Verbindung löslich in Wasser, Natronlauge und schwachen Säuren, wird aber durch Salzwasser in eine gelatinöse Masse verwandelt. Die C_{24} -Verbindung ist unlöslich in Wasser und den genannten Säuren, aber löslich in Natronlauge von geeigneter Stärke. Wird die überschüssige Natronlauge neutralisiert, so wird die Verbindung als gelatinöse Masse gefällt. Die Art dieser Umwandlung hängt von der Zeit und der Temperatur ab, bei höherer Temperatur vollzieht sie sich schneller, bei einer Temperatur von 15,5° C ist nach etwa 7 Tagen das C_{24} -Xanthogenat entstanden. Dieses ist das geeignetste für die Erzeugung von Fäden, weil es durch die verhältnismäßig milden Fällungsmittel in die gelatinöse Form übergeht. Das beste Fällungsmittel ist eine Lösung von Ammoniumsulfat, doch können auch andere Neutralisierungsmittel, welche die Fäden nicht schädlich beeinflussen, angewendet werden.“

Endlich schützte die Vereinigte Kunstseidefabrik A.-G. in Frankfurt M. die „Herstellung farbloser Zellulosefäden“ durch das Brit.P. 17503, das sich auf die Nachbehandlung („Entschwefelung“) bezieht.

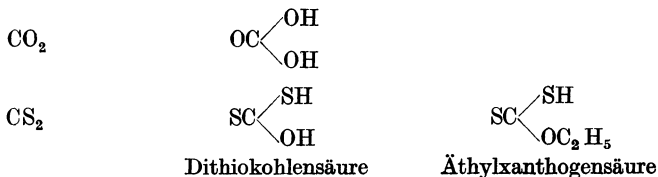
Aber entscheidend für die technische Ausführung wurde erst das — in den dem Fürsten Henckel von Donnersmark gehörigen Werken in Sydowsaue bei Stettin ausgearbeitete — sogenannte „erste Müller-Patent: „Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viskose“ von Dr. M. Müller in Altdamm (D.R.P. 187947 Kl. 29 b). Der Patentanspruch schützt ein „Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man Viskoselösung aus entsprechend geformten Öffnungen in Schwefelsäure treten läßt, in welcher ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, aufgelöst ist“, also die Vereinigung von Brit.P. 1020, 2529 und 7023. In dem sogenannten „zweiten Müller-Patent“ D.R.P. 287955 werden die genaueren Arbeitsvorschriften wiedergegeben.

Zwischen der Entnahme der beiden „Müller“-Patente liegt die Übernahme der Viskoseanlagen der Patente des Grafen Henckel von Donnersmark durch die Elberfelder Glanzstoffwerke und damit die Entwicklung des Viskoseverfahrens zur Beherrschung der Kunstseideindustrie. Die wirtschaftliche Entwicklung schildert der letzte Abschnitt dieses Buches.

Chemie der Viskose.

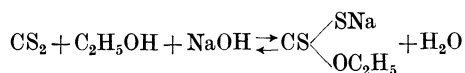
Über die chemische Natur des erhaltenen Produkts äußerten die Entdecker, die Ansicht¹⁾, daß bei dieser Behandlung ein Natriumzellulosexanthogenat entsteht.

Als Xanthogensäuren bezeichnet man esterartige Derivate der Dithiokohlensäure, d. i. einer Kohlensäure mit zwei Schwefelatomen:

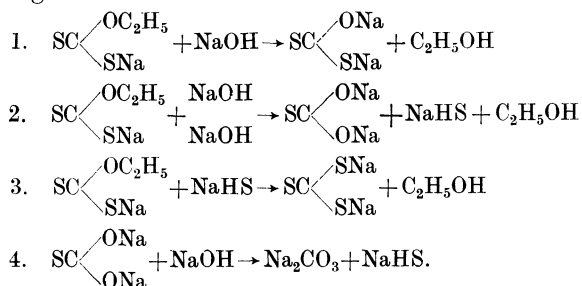


¹⁾ J. of chem. Soc. Trans. Bd. 63, S. 837; Ber. d. dt. chem. Ges. Bd. 26, S. 1090; Bd. 34, S. 1513; Bull. Soc. chim. Bd. 9, S. 295.

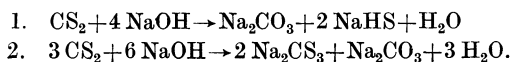
Salze der Xanthogensäure (Xanthogenate) entstehen außerordentlich leicht aus Metallalkoholaten beim Zusammenbringen mit Schwefelkohlenstoff; alkoholische Kalilauge dient z. B. zur quantitativen Absorption von Schwefelkohlenstoff. Die Xanthogenate sind gut kristallisierende, aber nicht sehr beständige Verbindungen. Besonders charakteristisch ist das blondgelbe (daher der Name: ξανθός = blond) Kuproxanthogenat. Beim Zusammenbringen von Xanthogenaten und Kupfersalzen in wässriger Lösung entsteht ein zunächst brauner, dann hell werdender Niederschlag. Ragg¹⁾, der diese Reaktion sowie die Xanthogenate im allgemeinen genau untersucht hat, stellte fest, daß die anfängliche Braunfärbung von Zersetzungsprodukten des Xanthogenats herrührt. Die Reaktion:



ist reversibel. Überschüssige Natronlauge zersetzt das Reaktionsprodukt nach folgenden Gleichungen:

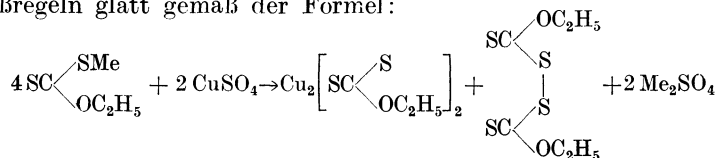


Durch direkte Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natronlauge²⁾ entstehen Nebenprodukte:



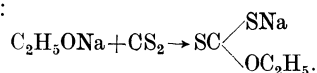
Auf Zusatz von Kupfer zu einer Xanthogenatlösung fällt zunächst ein Gemisch von Trithiokarbonat, Thiokarbonat, Karbonat u. ä. aus. Besonders in schwach saurer Lösung setzen sich die Karbonate dann leicht mit dem vorhandenen Xanthogenat zu unlöslichem gelben Kuproxanthogenat um.

Ragg hat versucht, möglichst reine Produkte durch Einwirkenlassen von Schwefelkohlenstoff auf Metallalkoholate unter Wasserausschluß darzustellen. Bei so gewonnenen Xanthogenaten verläuft die Reaktion unter gewissen Vorichtsmaßregeln glatt gemäß der Formel:



es entsteht Kuproxanthogenat und Dixanthogen, eine ölartige, schwer kristallisierende Verbindung, die verhältnismäßig beständig ist und als Analogon zum Dicyan angesehen werden kann.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Äthylxanthogenats ist von Mor^{o3)} gemessen worden. Er fand, daß in alkoholischer Lösung die Reaktion bimolekular verläuft, entsprechend der Formel:

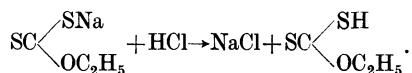


¹⁾ Chem.-Zg. 1908, S. 630, 654, 677; 1910, S. 82.

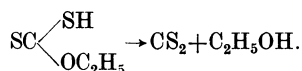
²⁾ Berzelius: Gilberts Ann. Bd. 48, S. 159.

³⁾ Gazz. chim. ital. Bd. 26, I, S. 495.

Aus den Xanthogenaten lassen sich die sehr schwachen Xanthogensäuren durch Mineralsäuren leicht in Freiheit setzen:



Die Azidität der Xanthogensäuren ist geringer als die von Essigsäure, es gelingt mit Hilfe von Essigsäure die Xanthogenate zu zersetzen. Freie Xanthogensäuren sind sehr unbeständig; sie zerfallen leicht in Schwefelkohlenstoff und den Alkohol, z. B.:

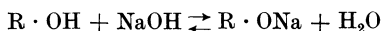


v. Halban¹⁾ hat nachgewiesen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit einer normalen Reaktion erster Ordnung entspricht. Doch übt die Art des Lösungsmittels einen ungewöhnlich großen Einfluß auf die Schnelligkeit des Zerfalls aus, und zwar scheinen die Hydroxylgruppen des Lösungsmittels eine Rolle zu spielen in dem Sinn, daß sie die Reaktion außerordentlich beschleunigen. So wirkt Alkohol als Zersetzungskatalysator. Da die Produkte, die man gewöhnlich in Händen hat, stets Alkohol, zum mindesten Spuren davon enthalten, erklärt sich ohne weiteres ihr spontaner Zerfall. Dagegen wurde eine verhältnismäßig sehr geringe Temperaturempfindlichkeit des Vorgangs festgestellt.

Von vielen höheren Alkoholen sind ebenfalls Xanthogenate dargestellt worden; so hat Dubski²⁾ eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von Propyl-, Butyl-, Amyl-, Cetyl- u. a. Schwermetallxanthogenaten beschrieben. Die Lebhaftigkeit der Reaktion nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht des Alkohols ab. Auch Zyklohexanol, Borneol und Benzylalkohol bilden ohne Schwierigkeit Xanthogenate, nicht dagegen Amylenhydrat und Phenol als tertiäre und auch nicht Glykol als mehrwertiger Alkohol. Löbisch und Loos³⁾ konnten nur durch Behandeln von Natriumglyzerat mit Schwefelkohlenstoff bei 60° unter Druck Glycerin-xanthogenat darstellen, doch geben sowohl Ragg wie Dubski an, keinen Körper erhalten zu können, dessen Analyse auf die gesuchte Verbindung stimmte. Dubski sieht hierin eine Bestätigung der schon von Hans Meyer⁴⁾ ausgesprochenen Regel, daß mehrwertige Alkohole zur Xanthogenatbildung nicht imstande sind.

In letzter Zeit haben E. Berl und J. Bitter⁵⁾ die Xanthogenierung mehrwertiger Alkohole etwas systematischer untersucht und kamen zu folgendem Ergebnis. Glykoldimethyläther reagierte, wie vorauszusehen, überhaupt nicht. Glykolmonomethyläther und Glycerindimethyläther verhielten sich wie Alkohol und werden glatt xanthogeniert. Glykol- und Glycerinmonomethyläther reagierten langsam, Glycerin bei gewöhnlichen Bedingungen nicht, sondern in Einklang mit den Versuchen von Löbisch und Loos erst unter Druck. Eine Vermehrung der Hydroxylgruppen im Molekül gestaltet also die Bedingungen für die Xanthogenatbildung ungünstiger.

Zusatz von Wasser vermindert gemäß der Verschiebung des Alkohol-Alkoholat-Gleichgewichtes:



die Xanthogenatbildung. Wird dagegen zu einem solchen wasserhaltigen System aktive Kohle zugesetzt, wobei insbesondere die Stoffe mit hohem Molekulargewicht adsorbiert werden, aber nur wenig Wasser, so vermehrt sich die Xanthogenatausbeute.

Xanthogenate von Monosacchariden und anderen einfachen Zuckern sind nicht erhalten worden. Um so seltsamer ist es, daß ganz allgemein die Polysaccharide, nachdem sie Alkali aufgenommen haben, mit Schwefelkohlenstoff reagieren.

Es entstehen schleimige, gelb bis rotbraun gefärbte Massen, die sich in Wasser oder verdünntem Alkali kolloid lösen und als Kleister verwendbar sind. Dies

¹⁾ Z. f. phys. Chem. Bd. 82, S. 325.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. 103, S. 109.

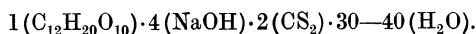
³⁾ Monatsh. f. Chem. Bd. 2, S. 372.

⁴⁾ Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 3. Aufl., S. 474.

⁵⁾ Zellulosechemie Bd. 6, S. 137.

gilt besonders vom Xanthogenat der Stärke¹⁾, das bereits von Cross und Bevan selbst dargestellt worden ist²⁾; genauere Untersuchungen verdankt man Ost und Geßner³⁾. Stärkexanthogenat scheint nicht zur Fadenbildung geeignet zu sein; beim Aufbewahren nimmt seine Viskosität kontinuierlich ab.

Das Zellulose-, Viskoid⁴⁾ von Cross und Bevan wird nach Angabe der Entdecker durch Behandeln gebleichter Baumwolle mit einer 15proz. Lösung von Natronhydrat dargestellt. Man läßt zur Vollendung der Mercerschen Reaktion (Mercerisation) einige Zeit stehen und befreit darauf die Alkalizellulose durch Abpressen von der überschüssigen alkalischen Lösung, von der sie das 3—4fache ihres Gewichts zurückhält. Dann bringt man das Produkt im geschlossenen Gefäße mit der berechneten Menge Schwefelkohlenstoff zusammen, und zwar in folgendem Verhältnis:



Die Masse färbt sich rasch gelb und schwillt an. Nach 3—5stündigem Stehen erhält man bei gewöhnlicher Temperatur das Viskoid, ein Produkt, das bei Behandlung mit Wasser noch beträchtlich weiter quillt und schließlich vollständig kolloid in Lösung geht. Diese Lösung heißt Viskose.

Viskose ist eine immer etwas trübe Lösung, deren Konsistenz etwa der der Melasse vergleichbar ist. Sie ist braungelb gefärbt, und zwar geht die Farbe, die kurz nach der Herstellung leicht einen Stich ins Grünliche hat, mit der Zeit in einen mehr rötlichen Ton über. Deutliche Grünfärbung weist auf fehlerhafte Behandlung der Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff hin; diese Färbung tritt sowohl bei zu langer Sulfidierung als auch bei Anwendung von zu geringer oder zu großer Schwefelkohlenstoffmenge auf; auch die Temperatur der Sulfidierung beeinflußt die Farbe der Lösung; endlich ist der Farbton vom Alkaligehalt abhängig. Fabrikmäßig hergestellte Viskose zeigt eine bedeutend dunklere Farbe, wenn die zur Herstellung verwendeten Eisengeräte noch neu sind, da die Viskose in diesem Falle größere Mengen Schwefeleisen noch in kolloider Lösung enthält.

Wie viele Kolloide ist Viskose nur beschränkte Zeit haltbar. Sie altert und koaguliert schließlich, hierbei trennt sich die Lösung von selbst in einen festen und einen flüssigen Anteil. Der flüssige Teil besteht aus der wässrigen Lösung von Alkalikarbonaten, -sulfiden und -thiokarbonaten. Der feste Teil erweist sich nach dem Auswaschen als Zellulose. Die Haltbarkeit von Viskose ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, in erster Linie von der Lösungs- und Aufbewahrungstemperatur. Bei 80—100° ist sie nur wenige Minuten beständig. Ferner spielt der Alkaligehalt der Lösung eine wichtige Rolle, der im günstigsten Fall 6—9% beträgt⁴⁾. Endlich ist die Art der angewandten Zellulose bzw. ihr Dispersitätsgrad von Einfluß. So beschreibt Westhoff⁴⁾ einen Versuch, bei dem Viskose aus Zellulose hergestellt wurde, die aus Viskose regeneriert worden war, diese Viskose blieb 9 Monate lang flüssig.

Viskose koaguliert als Kolloid unter der Einwirkung von Salzlösungen, und zwar als hydrophiles Kolloid erst auf Zusatz starker Kochsalzlösung⁵⁾.

1) Stern: DRP. 319012; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 101, S. 308.

2) Journ. chem. Soc. Bd. 91, S. 612. 3) Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 382, S. 340.

4) Westhoff: Dissertation. Hannover 1911.

5) Die Koagulation läßt sich wie die aller lyophilen Sole als Löslichkeitserniedrigung deuten, bewirkt durch Veränderung des Elektrolytgehalts im Dispersionsmittel. Wenn also Bernhardt keine lyophoben Reihen findet, so hat dies hierin seine Ursache, daß wir ein lyophiles Sol vor uns haben. Durch Verdünnen der Viskose ist der Charakter des Sols etwas nach lyophob verschoben. Das ausgefallene Viskoid ist wieder löslich, doch muß die Einschränkung gemacht werden, daß ein zu kompaktes Ausfallen, ein Zusammenballen des Gels, ebenso wie das Austrocknen die wiederholte Dispergierung verhindern oder doch erschweren kann.

Die Fällungswirkung der verschiedenen Salze hängt vom Kation sowie vom Anion ab. Von den einwertigen Kationen wirkt das Ammoniumion am stärksten¹⁾.

Die zweiwertigen Ionen Ca, Ba, Sr sowie Mg rufen in geringeren Konzentrationen als die Alkalimetalle deutliche Fällung hervor. Mit Schwermetallsalzen gibt Viskose charakteristisch gefärbte Fällungen. Cross und Bevan erwähnen die mit Zinn und Quecksilber erhaltenen gelben Niederschläge, die orangefarbenen mit Bleisalzen. Seidel²⁾ hat diese Versuche wiederholt und erweitert. Er gibt folgende Farbenskala an:

Bleisalze	karminroter Niederschlag
Zinksalze	weißer Niederschlag
Quecksilbersalze	gelber Niederschlag
Kupfersalze	schokoladenbrauner Niederschlag
Eisensalze	braunroter Niederschlag
	usw.

Seidel führt diese Farben auf Beimengungen der Viskose an „geschwefelten Karbonaten“ zurück, da die Viskose um so hellere und weniger intensiv gefärbte Niederschläge gäbe, je sorgfältiger sie gereinigt sei.

Die Farbenskala der Niederschläge läßt sich auch mit dem gelben Reaktionsprodukt zwischen NaOH und CS₂ erzielen. Die Farben sind also den Schwefelverbindungen, nicht dem Xanthogenat eigentümlich, wie Seidel ja auch vermutet hat (eigene Versuche).

Durch Zusatz von Säuren wird das Alkali neutralisiert und der Lösung somit der „Stabilisator“ entzogen. Die gebildeten Neutralsalze wirken koagulierend, die freien Wasserstoffionen zersetzen außerdem das Xanthogenat und es fällt Hydratzellulose aus.

Bei dem hohen Alkaligehalt der technischen Viskose sind verhältnismäßig starke organische Säuren zur Fällung erforderlich. Die schwach dissoziierten organischen Säuren wie Essigsäure, Milchsäure u. ä. koagulieren und zersetzen die Viskose zwar auch, jedoch langsam. Cross und Bevan waren der Ansicht, daß Essigsäure Viskose überhaupt nicht zersetze, doch hat Westhoff den Gegenbeweis erbracht.

Die Prüfung auf optische Aktivität der Viskose durch L. Vignon³⁾ blieb unentschieden, da es nicht gelang, genügend konzentrierte Lösungen klar zu erhalten.

Die Lichtbrechung der technischen Viskose findet man bei der Untersuchung im Abbeschen Refraktometer zu etwa 1,375. Eine Änderung der Brechung mit der Reife konnte innerhalb der Fehlergrenzen dieses Apparates nicht festgestellt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bereits die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft oder das Verdampfen von Schwefelkohlenstoff deutlich nachweisbare Änderung der Brechung hervorrufen⁴⁾.

Die innere Reibung technischer Viskose ist im absoluten Maß gemessen bei Zimmertemperatur etwa 25—40 („reines“ Glycerin zeigt bei 18° C eine Viskosität von etwa 5, vollständig wasserfrei und dreimal destilliert bis zu 12). Die Viskosität der fertigen Lösung ist im hohen Maß von der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials abhängig. Schon Westhoff hat die Beobachtung gemacht, daß Zellulose, die nach dem Tränken mit Natronlauge vor der Zugabe von Schwe-

1) Alle Ammoniumsalze fallen wegen ihrer Umsetzung mit Natronlauge in ihrer Koagulationswirkung heraus. Außer der Neutralsalzwirkung des entstehenden Natriumsalzes spielt hier die Entziehung des Stabilisators eine Rolle.

2) Mitt. d. k. k. technol. Gewerbemus. i. Wien Bd. 9, S. 35.

3) Bull. soc. chim. Bd. 31, S. 105.

4) Physik. Zeitschr. 1915. Bd. 16, S. 419.

felkohlenstoff noch längere Zeit sich selbst überlassen blieb, dünnflüssige Viskose gab, während aus frisch hergestellter Alkalizellulose sehr zähe Lösungen erhalten wurden. Darüber hinaus ist aber auch jede andere chemische Vorbehandlung der Zellulose vor dem Mercerisieren an einer Abnahme der Viskosität der Lösung zu erkennen. Insbesondere geben die als Hydro- oder Oxyzellulose bezeichneten Produkte außerordentlich dünnflüssige Viskosen, ebenso Zellulose, die bereits einmal in Viskose übergeführt war und aus dieser regeneriert ist. Die Zähigkeitsunterschiede sind so kraß, daß Ost¹⁾, der den Gedanken aussprach, alle diese Zellulosen seien mehr oder weniger depolymerisiert, in der Viskositätsabnahme der Lösung umgekehrt ein Reagens auf Molekülverkleinerung erblicken zu dürfen glaubte. In der Tat kann die Viskosität der Viskose einen Hinweis auf die Teilchengröße geben, wie in dem 1. Abschnitt dieses Buches erwähnt ist. Verringerung der Teilchengröße, wie sie durch chemische Eingriffe auf das Ausgangsmaterial (Zellulose) erzielt wird, hat (vgl. ebenfalls den 1. Abschnitt) eine Mizellverkleinerung der umgesetzten Zellulose (Xanthogenat) zur Folge; man darf aber wegen der variablen Solvatation der Teilchen nicht jede Viskositätsverminderung als Teilchenverkleinerung ansehen wegen der Möglichkeit, daß aus Primär-Sekundärteilchen entstehen, und wegen der „Strukturviskosität“ nicht jede Viskositätserhöhung als Hinweis auf eine Vergrößerung (Wachsen) der Teilchen deuten.

Westhoff hat die Änderung der Viskosität des Sols mit der Reife nach der Ausflußmethode gemessen und gefunden, daß die Viskosität in charakteristischer Weise während der ersten beiden Tage nach der Herstellung der Lösung abnimmt, um dann langsam wieder anzuwachsen, bis die Viskose nach etwa 8 bis 20 Tagen völlig erstarrt. Dies Verhalten steht im genauen Gegensatz zu dem der Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, deren Viskosität beim Stehen und Zutritt von Sauerstoff, beständig abnimmt. Tatsächlich geben nun auch die Untersuchungen, die mit dem Englerschen Viskosimeter ausgeführt worden sind, bei Viskose ein falsches Bild von den Vorgängen. Der Viskositätsanstieg, den Westhoff gefunden hat, entspricht in Wirklichkeit, wie Gaebel²⁾ mit Hilfe des von Couette³⁾ angegebenen Apparats nachgewiesen hat, nicht einer Zunahme an „innerer Reibung“, sondern ist durch eine elastische Gegenkraft verursacht, die die Lösung jedem Versuch einer mechanischen Formänderung entgegengesetzt. Diese Verschiebungselastizität ist etwa am zweiten oder dritten Tage nach der Herstellung nachzuweisen, zunächst leicht wieder zerstörbar, und tritt von da ab immer deutlicher hervor.

Die Trübung der Viskose ist von Bernhardt⁴⁾ als Abscheidung von CS_2 in feinen Tröpfchen gedeutet worden. Dem widerspricht jedoch die Schlierenbildung, die einmal bei zunehmender Reife, andererseits bei Verdünnen mit Wasser außerordentlich zunimmt. Auch die Abhängigkeit der Schlieren vom Zustand der Viskose und die lange Relaxationszeit bei verdünnten Viskosen weisen darauf hin, daß zumindest ein Suspensoid an der Trübung mit teil hat.

Cross und Bevan nahmen an, daß bei der beschriebenen Behandlung die Zellulose eine Verbindung mit dem Natriumhydroxyd und dem Schwefelkohlenstoff eingeht, und versuchten, die Konstitution dieses Zellulosederivats festzustellen. Diese läßt sich ihrer Meinung nach „voraussagen aus den Bedingungen, unter denen es sich bildet“, und aus dem Verhältnis der Zersetzungsprodukte, d. h. Zellulose, Alkali und Schwefelkohlenstoff, bzw. die Verwandlungsprodukte

¹⁾ Liebigs Ann. d. Chem. Bd. 382, S. 340.

²⁾ Diss. Berlin, 1924 u. Koll. Z. Bd. 35, S. 193. 1924.

³⁾ Ann. de chim. et de Phys. 6, Bd. 21, S. 433. 1890.

⁴⁾ Kunstseide Bd. 7, S. 169, 193.

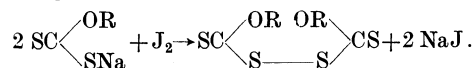
der beiden letzteren¹⁾. Cross und Bevan haben an den Produkten, die durch Ausfällen mit Alkohol bzw. Kochsalzlösung gereinigt waren, das Verhältnis von Zellulose, Schwefel und Natrium zueinander festzustellen versucht und gefunden, daß der Gehalt der Verbindung an Schwefel und Alkali bei wiederholtem Fällen und Lösen in Wasser abnehme, während das Verhältnis von Schwefel und Natron zueinander konstant bleibe. Mitgeteilt werden folgende Analysen in sehr abgerundeten Ziffern:

Verhältnis von	Zellstoff	Na ₂ O	S ₂
Berechnet aus der angewandten Substanzmenge . .	100	38	39
Gefunden in dem einmal mit Alkohol gefällten Produkt	100	19	20
In dem nochmals gelösten und wiedergefällten Produkt	100	4,5	4,5

Aus ihnen wurde folgender Schluß gezogen: „Die in Reaktion tretende Einheit der Zellulose ist nicht konstant, sondern kann bis zu einem Molekül von sehr beträchtlicher Größe anwachsen, mindestens bis viermal C₁₂.“

Da die Isolierung der hypothetischen Verbindung nicht gelang, begnügten sich Cross und Bevan mit dem Hinweis darauf, daß das Produkt wie ein Xanthogenat mit Jod reagiert und daß beim Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Kohlenoxysulfid eine derartige Reaktion nicht eintritt. Es sind also im wesentlichen Analogiegründe, auf die sich die Annahme von Cross und Bevan stützt.

In der zweiten Abhandlung finden sich Angaben über Analysenmethoden. In der rohen, durch Lösen des Viskoids erhaltenen Viskose wurde das Gesamtnatron durch Titration mit normaler Schwefelsäure, das überschüssige, nicht als Xanthogenat vorhandene, durch Titration mit Essigsäure bestimmt unter der Annahme, daß das Xanthogenat selbst durch Essigsäure nicht zerlegt wird und gegen den angewandten Indikator neutral reagiert. Zur Kontrolle diente eine Titration der ausgefällten Produkte mit Jod. Xanthogenate reagieren mit Jod nach folgender Gleichung:

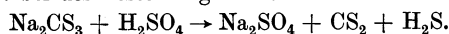


(wo R einen beliebigen Alkoholrest bedeuten möge). Der Jodverbrauch kann daher als Maß für das im Xanthogenat gebundene Alkali benutzt werden. Den Schwefel bestimmten Cross und Bevan durch Oxydation mit Hypobromid und Wägung als Bariumsulfat. Über die Zellulosebestimmung finden sich leider auch hier keine näheren Angaben.

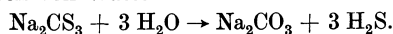
¹⁾ Schwefelkohlenstoff und Natronlauge reagieren ohne die Gegenwart von Zellulose miteinander im wesentlichen nach folgender Gleichung:



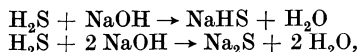
Das Trithiokarbonat gibt bei der Zersetzung mit Säuren wieder Schwefelkohlenstoff:



Trithiokarbonat wird jedoch von Wasser allmählich zersetzt:



Der Schwefelwasserstoff wird von der alkalischen Lösung zunächst als Sulfid bzw. Hydro-sulfid gebunden:



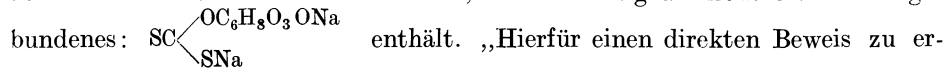
entweicht aber beim Ansäuern.

Mit Hilfe dieser, wie sie selbst sagen, besser durchgearbeiteten Methoden haben nun Cross und Bevan die verschiedenen Altersstadien der Viskose untersucht und gefunden, daß beim Altern ebenso wie beim mehrfachen Fällen und Lösen der Gehalt des ausgefällten Produkts an Schwefel und Alkali immer geringer wird. Sie bringen zwei Analysen, die mit einiger Annäherung auf folgende Verbindungen stimmen:



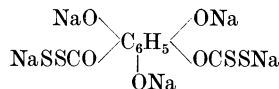
während eine Verbindung (I) $\text{SC} \begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_5\text{O}_4 \\ \text{SNa} \end{cases}$ in der ganz frischen Viskose vorhanden zu sein scheint, sich aber nicht isolieren läßt. Verbindung (II) soll 24 Stunden nach der Herstellung in der Viskose vorhanden sein, Verbindung (III) kurz vor dem Festwerden.

Im übrigen versuchen Cross und Bevan vor allem den Nachweis zu bringen, daß die vorliegende Verbindung außer dem gewöhnlich im Xanthogenat gebundenen Natriumatom noch ein weiteres, alkoholartig am Zellulosemolekül gebundenes:



bringen, ist mit Rücksicht auf die Tatsache sehr schwierig, daß die Alkalizellulosen bei Gegenwart von Wasser sofort in erheblichem Umfange dissoziiert werden.“ Als indirekter Beweis wird die zur Reaktion benötigte Alkalimenge angesehen, die genau das Doppelte von dem zu einer Xanthogenatreaktion gewöhnlich erforderlichen darstellt, und weiter die Analogie in dem Verhalten von Alkalizellulose gegen Benzoylchlorid, durch das bei Anwesenheit eines Alkaliüberschusses zwei Hydroxylgruppen von jedem C₆-Molekül verestert werden. Da sich höchstens ein Xanthogenatrest pro C₆-Molekül nachweisen läßt, nehmen Cross und Bevan dies als Beweis, daß an die zweite reaktionsfähige Hydroxylgruppe Alkali gebunden bleibt.

Die auffällige Erscheinung, daß nach der Theorie von Cross und Bevan nur zwei Hydroxylgruppen eines C₆-Moleküls bei der Xanthogenatbildung beteiligt sind, während bei der Bildung von Zellulosenitrat- und -azetaten stets drei Hydroxylgruppen reagieren, hat Wolfenstein¹⁾ veranlaßt zu versuchen, ob es bei der Benutzung von Azetylzellulose als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Xanthogenaten nicht gelingt, in das Zellulosemolekül eine größere Anzahl von Xanthogenatgruppen als bisher einzuführen. Der Verfasser glaubt, daß ihm auf diesem Wege die Darstellung eines Xanthogenats



gelungen ist, und führt entsprechende Analysen an, die indessen nur angenähert stimmen.

An den Versuchen und Schlüssen von Cross und Bevan üben Ost und Westhoff²⁾ eingehende Kritik. Sie weisen auf die Unexaktheit der Titrationsmethode mit Jod und Essigsäure sowie auf die Ungenauigkeit der zur Schwefelbestimmung angewandten Methode hin, ferner darauf, daß die Viskose entsprechend der ihr von Cross und Bevan gegebenen Formel als Xanthogenat einer Alkalizellulose einen doppelten Zerfall in der Lösung erleiden muß, einmal als Xanthogenat, zweitens als Alkalizellulose. Beide Reaktionen sind voneinander unabhängig. Aber die eigenen besseren analytischen Methoden führen auch nicht zu endgültigen Ergebnissen. Bezüglich der Deutung des Reifungsvorganges weicht Ost dagegen von den englischen Forschern ab. Ost hat die Beobachtung gemacht,

¹⁾ Ber. Bd. 56, S. 785.

²⁾ a. a. O.

daß z. B. nach Girard¹⁾ hergestellte Hydrozellulose von vornherein nur sehr dünnflüssige Viskose liefern. Ebenso gibt, wie bereits erwähnt, längere Zeit der Einwirkung starker Natronlauge ausgesetzte Zellulose dünnflüssigere Xanthogenatlösungen als frischer Zellstoff. Ost schließt daraus, daß Stärke und Zellulose auch durch Alkali eine allmähliche „Molekülverkleinerung“ erleiden. „Diese Molekülverkleinerung ist nicht bis zu den bekannten Hydrozellulosen vorgeschritten; offenbar verläuft der alkalische Abbau überhaupt anders als der saure. Vielleicht liegt nur Depolymerisation vor.“ Ost benutzt die Viskosität von Zelluloselösungen als Reagens auf den Abbau des Ausgangsmaterials. So kommt er zu folgendem Schluß: „Cross und Bevan haben aus ihren nicht einwandfreien Analysen gefolgert, daß eine frisch bereitete Viskose wesentlich ein C_{12} -Xanthogenat, eine alte kurz vor dem Koagulieren ein C_{24} -Xanthogenat enthalte. Sie sehen in dem Vorgang des Reifens einen progressiven Wiederaufbau des Zellulosemoleküls, das durch die Vorbehandlung mit Ätznatron hydratisiert oder partiell hydrolysiert sei. Wir können dieser Ansicht, wenn wir sie recht verstehen, nicht beipflichten. Wir halten die Umwandlung des primären C_6 -Xanthogenats in das C_{24} -Xanthogenat beim Reifen zunächst nur für eine hydrolytische Abspaltung von ONa- und OCS_2Na -Gruppen (d. h. Zerfall als Alkalizellulose und als Xanthogenat). Außerdem findet unabhängig davon durch die Wirkung des Alkalis eine Molekülverkleinerung statt als Ursache des Dünnerwerdens der Viskoselösung. Zuletzt erscheint ein Xanthogenat mit kleineren Molekülen und weniger ONa- und OCS_2Na -Gruppen (pro C_6 -Rest) als das Ursprüngliche.“ Ost nimmt also an, daß von vornherein ein Molekül $(C_6)_x$ auch $x(C_6)$ -Xanthogenatereste enthalte, und daß sich letztere durch Verseifung nach und nach abspalten.

In der Cross- und Bevanschen Hypothese über die Konstitution der Viskose und der Weiterentwicklung oder Umbildung der Anschauungen durch Ost und Westhoff wird also das Reifen als stufenweise Verseifung des Zellulose-Xanthogenats betrachtet. Geschlossen wird dies einzig aus der Tatsache, daß das aus ein und derselben Viskose in verschiedenen Altersstadien ausgefällte Gel eine deutliche Abnahme des Natrium- und Schwefelgehalts mit zunehmendem Alter der Viskose aufweist. Doch stehen Zellulose, Schwefel und Alkali in diesen Fällungen durchaus nicht in molekularem Verhältnis; vielmehr ist der Schwefel- und Natriumgehalt des Gels abhängig:

a) Von der Vorbehandlung der Zellulose:

1. Mit stärkerer Natronlauge mercerisierte Zellulose gibt Produkte mit höherem Schwefel- und Natrongehalt.
2. Kürzer sulfidierte Alkalizellulose gibt Produkte mit geringerem Schwefelgehalt.

b) Von der Behandlung der Viskose:

1. Das beim Sulfidieren der Alkalizellulose erhaltene Produkt weist einen wesentlich höheren Schwefel- und Alkaligehalt auf, als das aus Lösungen sofort gefällte.
2. Durch Wasser läßt sich alles Natriumhydroxyd und aller Schwefel aus dem Gel auswaschen, das Endprodukt beim Auswaschen ist in jedem Fall schwefel- und natronfreie Zellulose.

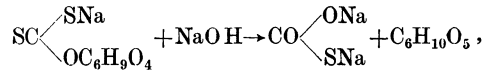
Bei der Zersetzung mit Säuren gibt junge Viskose mehr Schwefelkohlenstoff ab, reife mehr Schwefelwasserstoff.

Es läßt sich zeigen, daß die Xanthogenatbildung sowohl mit geringerer Natriummenge als auch mit etwa zwei Drittel der von Cross und Bevan geforderten

¹⁾ Girard: Ann. chim. phys. 5, Bd. 24, S. 342. 1881; Schwalbe (1911). S. 211.

Menge Schwefelkohlenstoff glatt verläuft. Dies beweist schon eindeutig die Unsicherheit der Anschauung, daß Schwefel, Alkali und Zellulose in jenem molekularen Verhältnissen miteinander eine chemische Verbindung eingehen. Die Tatsache, daß man mit etwa 30% Schwefelkohlenstoff (auf trockene Zellulose berechnet) beim Sulfidieren auskommt, ist in der Technik schon lange bekannt und verwendet. Das Verhältnis $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 1\text{CS}_2$ erfordert jedoch nur 23,4% CS_2 vom angewandten Zellstoff.

Die Verseifung des Zellulosexanthogenats müßte nach den Arbeiten von Ragg über die Einwirkung von Natronlauge auf Xanthogenate etwa nach folgender Formel vor sich gehen:



das Gleichgewicht demnach umso stärker nach rechts verschoben sein, je mehr Natronlauge der Lösung zugesetzt wird. Eigenartig ist jedoch, wie schon Westhoff fand, daß eine Viskose mit 6—9% Natronlauge am längsten flüssig bleibt, sich hier also ein „Optimum“ zeigt.

Die Unterschiede in den Anschauungen von Cross und Bevan einerseits und Ost und Westhoff andererseits beruhen in der Hauptsache darin, daß erstere einen „progressiven Wiederaufbau des Zellulosemoleküls“ beim Reifen annehmen, Ost eine stetige „Molekülverkleinerung“.

In den letzten Jahren ist die Frage nach der Natur der Viskose und ihrer Reifung von verschiedenen Seiten bearbeitet worden¹⁾. Man kann das Problem nicht dadurch klären, daß man es auf die Formel bringt: organische oder kolloidchemische Veränderungen? Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß in der Viskose beim Reifen chemische Veränderungen vor sich gehen, und ebensowenig darüber, daß physikalische Prozesse stattfinden. Welcher Art die ersteren sind, ist noch immer nicht völlig aufgeklärt, ebensowenig wie die verschiedenartigen physikalischen Umwandlungen gedeutet sind. Die letzte Frage, die nach dem Zusammenhang zwischen chemischer und physikalischer Veränderung, kann auch erst an letzter Stelle gelöst werden. Nur eine schrittweise qualitative Auseinandersetzung und quantitative Vergleichung der Einzelvorgänge kann zur Klarstellung führen.

Man kann sich zur Zeit etwa folgendes Bild über die Vorgänge bei der Viskosebildung und -reifung machen.

¹⁾ Leuchs, K.: Chemiker-Ztg. Bd. 47, S. 801. 1923. Kunstseide 1925, S. 286. — Zart und Mönkemeyer: Chemiker-Ztg. Bd. 48, S. 192. 1924. — Rassow, B., und M. Wadewitz: Zeitschr. f. prakt. Chem. Bd. 106, S. 266. 1923. — Herzog, R. O., R. Gaebel und K. Hegel: Kolloid-Zeitschr. Bd. 35, S. 196. 1924. — Bernhardt, R.: Kunstseide 1925, S. 169, 193; 1926, S. 173, 211, 257, 314. — Atsuki, K.: J. Soc. Chem. Ind. Japan. Bd. 28, S. 1257. 1925. — Katayama, T.: Mitt. chem.-techn. Vers.-Anst. Osaka. Bd. 6, Nr. 1. 1925. — Fukushima, J., S. Haruki und E. Takamathu: J. Soc. chem. Ind. Japan. Bd. 28, S. 842. 1925. — Numa, S.: J. Cell.-Ind. Tokio. Bd. 1, S. 87. 1925. — Fukushima, J., und R. Tanaka: J. Soc. chem. Ind. Japan. Bd. 28, S. 1339. 1925. — Kita, G., R. Tomihisa und Iwasaki: J. Cell.-Inst. Tokio. Bd. 1, S. 9. 1925, vgl. Cell.-Ch. Bd. 6, S. 167. 1925. — Kita, G., R. Tomihisa und H. Ichikawa: Kunstseide 1926, S. 221, 266, 338, 401, 444. — de Wyss: J. Ind. Eng. Chem. Bd. 17, S. 1043. 1925. — Herzog, R. O.: Kolloid-Zeitschr. Bd. 39, S. 252. 1926. — Ders.: Papierfabrikant, Fest- u. Auslandsheft 1925, S. 115. — D'Ans, J., und A. Jaeger: Kunstseide. Bd. 8, S. 17, 43, 57, 82, 110. 1926. — Heuser, E., und M. Schuster: Cell.-Ch. Bd. 7, S. 17. — Karrer, P. und Lieser: Cell.-Ch. Bd. 7, S. 148. — Berl, E., und J. Bitter: Cell.-Ch. Bd. 7, S. 137. — Berl, E., und A. Lange: Cell.-Ch. Bd. 7, S. 145.

Bei der Behandlung mit Natronlauge von der Mercerisationskonzentration reagiert die Zellulose chemisch mit NaOH, dem Reaktionsprodukt kommt wahrscheinlich die Formel $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ zu. Stets ist für die Entstehung eine Konzentration der Lauge nötig, die in der Faser eine NaOH-Menge liefert, welche höher ist als $C_{12}H_{20}O_{10} : NaOH$ entspricht. Ob das Zellulose-NaOH-Produkt auch Wasser chemisch gebunden enthält, ist unbekannt. Es reagiert wie ein Na-Alkoholat.

Mit der Aufnahme von NaOH tritt gleichzeitig eine physikalische Veränderung der Zellulose, Quellung, ein. Es entsteht infolge der Umwandlung der elektrisch nicht geladenen Zellulosebausteine in die elektrisch geladene NaOH-Verbindung ein elektrisches Feld, in dem sich der Dipol Wasser anreichert, vorhandene Spalten zwischen den Mizellen erweitert, wohl auch neue bildet und so eine Volumsvergrößerung der Faser bewirkt.

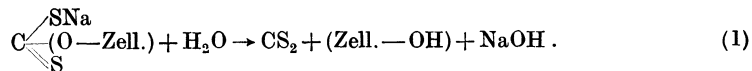
Man preßt den Überschuß an Natronlauge ab und läßt die Zellulose-Natriumhydroxydverbindung lagern (Vorreife). Hierbei vollzieht sich eine mäßige Verkleinerung der Mizellen. Das Produkt, das schon durch die Mercerisation „permeabler“ geworden ist, gewinnt weiter an „innerer Oberfläche“, wird noch reaktionsfähiger.

So wirkt der CS_2 relativ leicht darauf ein. Es ist wahrscheinlich, daß zunächst nur eine Adsorption des Dampfes stattfindet. Vielleicht vollzieht sich auch der Umsatz zum Xanthogenat über ein Zwischenprodukt. Die Formel des dispergierten Xanthogenates — insofern es überhaupt ein Xanthogenat ist — steht nicht fest.

Das Reaktionsprodukt wird in verdünnter NaOH dispergiert. In diesem Sol — der Viskose — spielen sich nun wieder sowohl chemische wie physikalische Vorgänge ab, die man als Reifen bezeichnet.

Chemische Vorgänge:

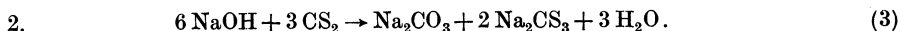
1. Hydrolyse des Xanthogenats



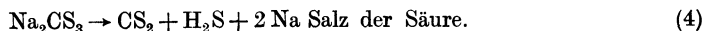
Hierbei ist das Gleichgewicht



bzw. die Konzentration von NaOH für die Stabilität des Na-Xanthogenats wichtig. Bei geringem NaOH-Gehalt vollzieht sich die Reaktion (1) schneller.



Bei Gegenwart von Säure:



Kolloidchemische Vorgänge:

1. Das Sol wandelt sich um: hydrophil \rightarrow hydrophob. Hiermit hängt die leichtere Ausfällbarkeit zusammen.

Nach Heuser und Schuster wirken die entstandenen Elektrolyten (Trithiocarbonat usw.) „aussalzend“.

2. Die Primärteilchen aggregieren zu Sekundärteilchen. Parallel nimmt die Strukturviskosität zu¹⁾.

¹⁾ Nach J. D'Ans und Jäger bewirkt der Zusatz von organischen Verbindungen (Gelatine, Tannin, Glycerin, Zucker) eine scheinbar höhere Chlorammonreife und parallel eine Beschleunigung der Gerinnungsdauer.

Allgemeine Beschreibung der Viskoseherstellung und der Prüfungsmethode.

Als Ausgangsmaterial zur Viskoseherstellung dient heute ausschließlich für diesen Zweck besonders sorgfältig hergestellter Holzzellstoff, und zwar Sulfitzellstoff. Durch die Verwendung von Zellstoff an Stelle der bei den anderen Kunstseideverfahren als unumgänglich notwendig angesehenen Baumwollinters gewann die Viskose-Industrie einen sehr wesentlichen wirtschaftlichen Vorsprung.

Inwiefern chemische Gründe (Beimengungen) oder solche physikalischer Natur es sind, die die Brauchbarkeit des Zellstoffs zur Kunstseideherstellung beeinflussen, ist noch ungeklärt. Als bester Zellstoff galt eine Zeitlang schwedischer. Jetzt wird sowohl in Deutschland wie in anderen Ländern gleichwertiger „Edelzellstoff“ speziell für die Viskoseindustrie hergestellt. In Deutschland scheint man überall den Zellstoff vor dem Tauchen auf einige Prozent Wasser zu trocknen. Bezogen wird der Zellstoff meist mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 7—11% Wasser, selten mehr.

Im Betriebslaboratorium wird der Zellstoff einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Im Nachfolgenden sind nur die einzelnen gebräuchlichen Prüfungsmethoden kurz angegeben; eine ausführliche Besprechung und Kritik der einzelnen Bestimmungen hat Schwalbe als Referate der Faserstoffanalysekommision unter dem Titel „Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe“ zusammengestellt¹⁾.

1. Zur Unterscheidung von Natron- und Sulfitzellstoff — nur bei ganz außergewöhnlichen Fällen dürfte allerdings heutzutage ein Zweifel bestehen — benutzt man am besten die Methode von Schwalbe, die auf der Anwesenheit größerer Harzmengen im Sulfitzellstoff gegenüber dem Natronzellstoff beruht. Man tränkt den Zellstoff mit Chloroform, erhitzt zum Sieden, fügt dann $\frac{1}{2}$ ccm Essigsäureanhydrid hinzu und versetzt tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei Sulfitzellstoff tritt zunächst eine schwach rötliche Färbung auf, die schnell vergeht, um bei weiterem Zusatz einem grünen Farbton Platz zu machen. Bei Natronzellstoff entsteht höchstens ein schmutziges Gelb.

2. Feuchtigkeit bestimmt man durch Trocknen einer Probe (5—10 g, es ist auf eine gute Durchschnittsprobenahme Gewicht zu legen) bei 100—105° im elektrisch geheizten Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht. Lufttrockener Zellstoff enthält gewöhnlich 6—10% hygroskopisches Wasser.

3. Aschengehalt: Veraschen der getrockneten Probe und Glühen bis zur Gewichtskonstanz; eventuell nach Befeuchten mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Asche wird auf Ca untersucht.

Wichtig ist bei Sulfitzellstoff die Abwesenheit von Kalk, da sonst in der stark sodahaltigen Spinnlösung unangenehme Fällungen entstehen. Ein hoher Ca-Gehalt erschwert auch die Sulfidierung.

4. Eine besondere Harzbestimmung dürfte sich in den meisten Fällen erübrigen.

5. Die Bestimmung der in 17 proz. Natronlauge unlöslichen α -Zellulose und der löslichen Anteile — β - und γ -Zellulose (lösliche Hydratzellulose, Hemizellulosen, Holzgummi) usw. — ist zur Beurteilung der „Ausbeute“ von Wichtigkeit. Es zeigt sich nämlich, daß nicht der ganze zur Viskoseherstellung verwandte Zellstoff aus der Lösung regeneriert werden kann, vielmehr lassen sich meist nur bis höchstens 90%

¹⁾ Vgl. auch Schwalbe und Sieber: Die Betriebskontrolle in d. Zellstoff- u. Papierindustrie, 1922; ferner Jentgen: Laboratoriumsbuch f. d. Kunstseidenindustrie. 1923.

des Ausgangsmaterials (Spezialzellstoffe für Kunstseide zwischen 82 und ca. 90%) in Form von Fäden zurückgewinnen. Diesen wiedergewinnbaren Anteil bezeichnet man als α -Zellulose (oder resistente Zellulose). Jentgen¹⁾ versteht unter α -Zellulose denjenigen Teil, der beim Behandeln mit Merzerisierlauge übrig bleibt, während die β -Zellulose aus dem alkalischen Filtrat mit konzentrierter Essigsäure wieder fällbar ist²⁾, und die γ -Zellulose stets in Lösung bleibt. Es handelt sich bei dieser Bestimmung natürlich nicht um die Differenzierung unveränderter chemischer Individuen, sondern um eine Bestimmung von lediglich empirischem Vergleichswert. Bei erneuter Behandlung mit Natronlauge gibt α -Zellulose wieder Lösliches an sie ab. Da der auf diese Weise in einem Zellstoff bestimmte Prozentsatz an α -Zellulose³⁾ tatsächlich etwa dem entspricht, was aus der Viskose bei der Fällung mit Säure wiedererhalten wird (anscheinend verursacht wirklich nur die Merzerisation einen wesentlichen Verlust an Zellstoff), so hat sich diese Methode zur Bestimmung der Ausbeute in den Kunstseidefabriken weitgehend eingebürgert. Man verfährt meist wie folgt: 10 g Zellstoff werden mit 50 ccm Natronlauge von 17—18% geknetet (es ist wesentlich, die Konzentrationsverhältnisse der Praxis einigermaßen innezuhalten); nach 30 Minuten mit 50 ccm Wasser verrieben (besser auf 150—200 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt) und in einem Büchnertrichter auf einem Baumwollfilter abgenutscht. Der Rückstand wird 10—12mal mit 50 ccm kaltem Wasser gewaschen, dann mit heißer verdünnter Essigsäure durchtränkt, mit heißem Wasser 6—8mal nachgewaschen, getrocknet und gewogen.

6⁴⁾. Zur Bestimmung der β -Zellulose wird dem alkalischen Filtrat konzentrierte Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zugesetzt. Zur besseren Koagulation des Niederschlags wird auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Dann filtriert man durch ein feines Baumwollfilter, wäscht 6—8mal mit heißem Wasser, trocknet und wägt.

7⁵⁾. Die γ -Zellulose wird aus der Differenz bestimmt; und zwar findet man den Gesamtbetrag an α -, β - und γ -Zellulose durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure unter Kochen und Rücktitration mit Ferroammonsulfatlösung unter Benutzung von Ferrozyan-kalium als Indikator. Diese Tüpfelmethode ist in Mohrs Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethoden eingehend beschrieben.

8. Endlich bestimmt man die Schwalbesche Kupferzahl, um einen Gehalt an Hydro- oder Oxydzellulose festzustellen. Man behandelt zu diesem Zweck 5 g Zellstoff mit 100 ccm Fehlingscher Lösung unter Zusatz von 200 ccm Wasser. Das Ganze bringt man am Rückflußkühler unter Rühren zum Kochen. Das gebildete Kupferoxydul schlägt sich auf der Zellulose nieder; man filtriert, wäscht gründlich aus und löst dann das Kupferoxydul in einer Salpeter-Schwefelsäuremischung. Aus dieser fällt man das Kupfer am einfachsten elektrolytisch aus. Guter Zellstoff soll nicht mehr als 2—2,5 g Kupfer auf 100 g Zellulose geben.

Zellstoff adsorbiert schon in der Kälte eine gewisse Menge Fehlingscher Lösung, die sich nicht wieder auswaschen läßt. Da hierdurch die Kupferzahl etwas

¹⁾ Kunststoffe. Bd. 1, S. 165.

²⁾ Das Fällungsprodukt ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge von Hydro- und Oxyzellulose, Pektinstoffen und anderen Verunreinigungen, außerdem Kochsalz.

³⁾ Waentig schlägt vor, sie merzerisierte Zellulose zu nennen und die Bezeichnung β -Zellulose fallen zu lassen, denn β -Zellulose sei entweder keine Zellulose oder α -Zellulose. — Faserst. Bd. 3, S. 133. 1922; Textile Forsch. Bd. 3, S. 202. 1922; Zellst. u. Papier. Bd. 2, S. 225.

⁴⁾ Schwalbe, C.: Ber. Bd. 40, S. 1347.

⁵⁾ Die Bestimmungen 4. u. 5. kommen praktisch kaum in Frage. Schwalbe und Sieber: D. chem. Betriebskontrolle in d. Zellstoff- und Papierindustrie. 1922, S. 223.

zu hoch gefunden wird, ist diese Menge bei korrektem Arbeiten gesondert zu bestimmen und in Abzug zu bringen. Diese sog. „Zellulosezahl“ stellt nach Schwalbe ein Maß für den Quellgrad des Zellstoffes dar¹⁾.

9. Neben der chemischen Analyse ist häufig noch eine mikroskopische Untersuchung von Vorteil²⁾. Haller³⁾ hat darauf hingewiesen, daß Zellulose um so weniger gut einige basische Farbstoffe, wie Methylenblau oder Rutheniumrot aufnimmt, je vollständiger sie von Lignin, Pektin und ähnlichen Verunreinigungen befreit ist, vorausgesetzt, daß der reine Zellstoff nicht etwa durch Merzerisation oder sonstige Eingriffe eine bedeutend vergrößerte Oberfläche erhalten hat. Ähnlich wie basische Farbstoffe verhalten sich andere färbende Agenzien, z. B. Jodjodkaliumlösung.

Die angeführten Reaktionen sind empirisch ausprobiert. Es ist zu betonen, daß man mit Hilfe keiner von ihnen imstande ist, den Grad der Brauchbarkeit eines Zellstoffes zur Kunstseidenherstellung mit Sicherheit festzustellen.

Das Kauen des Zellstoffes, die Ribflächen und -kanten, die Art des Knitterns und dann die Durchsicht können mitunter gute Anhaltspunkte geben. Oft wird die Saughöhe von Tauchlauge oder Wasser bestimmt, ferner das Aufnahmevermögen von Natronlauge (Prozente der zurückgehaltenen Natronlauge, wenn man den Zellstoff einige Zeit trinkt und dann eine bestimmte Zeit unter immer gleichen Bedingungen abtropfen läßt).

Das für die Herstellung der Alkalizellulose nötige Ätznatron prüft man zweckmäßig auf seine Stärke und seinen Sodagehalt durch Titration mit Normal-säure unter Zusatz von Phenolphthalein und Methylorange als Indikatoren. Die Bestimmung des Wassergehaltes kann mitunter von Interesse sein. Die Lauge soll möglichst von mechanischen Verunreinigungen frei sein, da diese sich im weiteren Arbeitsgange nur schwer entfernen lassen; auch ist auf möglichst geringen Gehalt an Kieselsäure und Karbonaten Gewicht zu legen.

Auch die Qualität des verwendeten Wassers ist von entscheidender Wichtigkeit. Es soll frei sein von mechanischen Beimengungen und keinen Geruch aufweisen; es darf keine freie Säure und auch kein Alkali enthalten. Ebenso schließt die Anwesenheit von salpetriger Säure, Ammoniak und Mangan die Verwendung eines Wassers aus. Die Gegenwart von Eisen bedingt ebenso wie das Vorhandensein größerer Wasserhärte (etwa über 6 deutsche Härtegrade) eine sorgfältige Reinigung des Wassers, da diese Beimengungen in der alkalischen und stets karbonathaltigen Spinnlösung zu unangenehmen Ausscheidungen Anlaß geben und das Bleichen der Seide erschweren.

Das von Cross und Bevan angegebene Verhältnis, $1C_6 : 2NaOH$, muß in der Merzerisierlauge nur annähernd innegehalten werden; betreffs des Wassergehaltes der Mischung weicht man weitgehend von jener Vorschrift ab. Cross und Bevan schreiben vor, auf ein $C_6H_{10}O_5$ 30—40 Mol Wasser anzuwenden. Um eine solche Alkalizellulose zu erhalten, müßte man 100 g Zellstoff mit etwa 450 g 12,5 proz. Natronlauge durchkneten. Ein solches Produkt ist für die technische Verarbeitung zu feucht und läßt sich schwer sulfidieren. Man verwendet vielmehr auf 100 g Zellstoff 300 g 17—18 proz. Natronlauge (24° Bé), oder man taucht den Zellstoff in einen Überschuß 18 proz. Lauge und preßt ab, bis ein Ge-

¹⁾ Die Kupferzahl gibt immerhin ein Mittel, um Zellstoffe miteinander zu vergleichen. Bei der Verarbeitung ist jedoch die Farbe der Gelb- und Schwarzlaugen beim Tauchen ein besseres Unterscheidungsmerkmal: je gelber (heller) die Gelb- und je durchsichtiger die Schwarzlauge, desto besser der Zellstoff.

²⁾ Zur Betriebskontrolle findet sie wohl kaum Anwendung.

³⁾ Z. f. Farben u. Textilchem. Bd. 6, S. 127.

wichtsteil Zellstoff nur noch 2 Gewichtsteile Lauge zurückhält. Der Gehalt an Natriumhydroxyd in der abgepreßten Lauge ist geringer als der der angewandten Tunklaue; der Zellstoff bindet so viel Natriumhydroxyd, daß auch in diesem Fall das Verhältnis von $1C_6$ zu etwa $1,75NaOH$ erreicht wird.

Der Prozeß wird bei Zimmertemperatur vorgenommen und dauert beim Tauchverfahren gewöhnlich 2—3 Stunden; es genügt übrigens einstündiges Einwirken der Lauge bei genügend niedriger Temperatur auf den Zellstoff durchaus, um ein Produkt zu erhalten, das sich mit Schwefelkohlenstoff glatt zu Viskose umsetzen läßt.

Es ist nichts Näheres darüber bekannt, ob der Grund für die ausschließliche Verwendung von Natronlauge gegenüber der Kalilauge nur in dem geringeren Preis des ersteren liegt. Im Laboratorium wird die Beobachtung gemacht, daß mit Kalilauge hergestellte Viskose ein inhomogenes griesiges Produkt liefert.

Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Alkalizellulose wird meist nicht sofort weiterverarbeitet, sondern noch etwa 2—3 Tage lagern, „vorreifen“ gelassen. Der Einfluß der Lagerung macht sich deutlich an der Abnahme der Viskosität der fertigen Spinnlösung bemerkbar. Je höher die Temperatur bei der Vorreife, desto eher ist der Einfluß der Vorreife an der Viskose erkennbar. Westhoff hat festgestellt, daß schon 24stündiges Stehen die Viskosität „um die Hälfte“ vermindert. Es drängt sich der Vergleich mit dem Verfahren zur Herstellung von Kunstseide aus Nitrozellulose auf. Die mit wasserfreier Säure nitrierte Zellulose ist bekanntlich fast vollständig unlöslich. Um in Ätheralkohol lösliche Produkte für die Kollodiumherstellung zu erhalten, nitriert man mit geringem Wasserzusatz.

Für jede C_6 -Gruppe verlangt die Reaktion nach Cross und Bevan $1CS_2$ oder 47% Schwefelkohlenstoff (auf trockene Zellulose berechnet). Technisch wendet man jedoch nur etwa 31% Schwefelkohlenstoff an. Man rechnet sogar nur mit einer Absorption von etwa 29%. Man kommt mit um so weniger Schwefelkohlenstoff aus, je kürzer die Vorreife gedauert hat, d. h. je kürzer die Alkalizellulose gelagert hat. Der verwendete Schwefelkohlenstoff soll rein und wasserhell sein und darf nicht am Licht aufbewahrt werden, da er sich hier leicht polymerisiert. Man prüft seinen K.-P., Geruch und ob er ohne Rückstand verdampfbar ist.

Das Reaktionsprodukt färbt sich zunächst nach Verlauf von etwa einer Stunde hellgelb; die Färbung wird allmählich immer dunkler, die Alkalizellulose verliert ihre faserige Struktur, und wenn man sie dann noch länger unter der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs stehen läßt, so fällt sie zu einer mehr oder weniger gequollenen Masse zusammen. Der reguläre Prozeß dauert etwa 3—5 Stunden, bis die Masse eine dunkelorange gelbe Farbe angenommen hat. Färbung und Konsistenz sind je nach Dauer, Merzerisation und Mengenverhältnissen verschieden und dienen empirisch zur Beurteilung des Endpunkts der Reaktion.

Die Sulfidierung ist stark temperaturabhängig; sie schreitet unterhalb 15° kaum merklich vorwärts. Oberhalb 25° ist die Geschwindigkeit für die Zwecke der Technik bereits zu groß; man erhält dann grünliche Produkte. Auch macht sich der bei diesen Temperaturen bereits beträchtliche Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bemerkbar.

Die äußeren Eigenschaften des fertigen Produkts sind je nach dem bisher eingeschlagenen Wege verschieden. Je nach größerem oder geringerem Wassergehalt, längerer oder kürzerer Vorreife usw. schwankt seine Konsistenz zwischen der von geriebenem Käse und von Glaserkitt.

Das fertige Sulfidierungsprodukt wird nun in 3—4% Natronlauge bei nicht zu hoher Temperatur gelöst. Meist findet hierbei die aus dem merzerisierten Produkt abgepreßte Lauge wieder Verwendung. Die Konzentration der Lauge wird so eingestellt, daß die fertige Spinnlösung etwa 5—8% Zellulose und 6 bis 8% Ätznatron enthält. Dieser Überschuß an Alkali in der Viskose ist notwendig, um die Lösung etwas haltbar zu machen. Alkalifrei gemachte, annähernd neutrale „gereinigte“ Lösung hat einen grünlichen Ton und gerinnt nach wenigen Stunden. Auch läßt sie sich nicht auf 5—8% Zellulosegehalt anreichern. Zu reichliche Mengen Alkali setzt man schon aus ökonomischen Gründen nicht zu, zumal man den Überschuß nur wieder durch eine größere Fällbadmenge neutralisieren müßte; außerdem wird die Festigkeit des fertigen Fadens ungünstig beeinflusst¹⁾.

Der Alkaliegehalt der fertigen Spinnlösung wird durch Rücktitrieren einer abgewogenen, verdünnten und zersetzten Probe bei Siedehitze ermittelt.

Zur Zellulosebestimmung läßt man eine gewogene Probe auf einer Glasplatte antrocknen, fällt mit schwachem Fällbad, wäscht gründlich und trocknet das Häutchen bei 100°.

Die fertige Lösung wird nicht sogleich versponnen, sondern zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage aufbewahrt, um zu „reifen“. Unbekümmert um die chemische oder physikalische Theorie der Vorgänge hat man eine Anzahl praktischer Erfahrungen gesammelt, die das Innehalten einer gewissen Reifezeit erforderlich erscheinen lassen. Der Reifungszustand des Kolloids muß dem Fällbad angepaßt sein; andernfalls erhält man brüchige und blinde Gespinste. Die Innehaltung der gleichen Reifezeit ist für das Verspinnen auch deswegen wichtig, weil die Viskosität der Lösung mit dem Reifegrad sich ändert. Das Verspinnen einer Lösung stets gleicher Viskosität ist jedoch Vorbedingung für die Gleichmäßigkeit des fertigen Erzeugnisses.

Der Grund, warum nur Lösungen von gewisser Viskosität zur Fadenbildung überhaupt geeignet sind, liegt in Folgendem: Jede Flüssigkeit hat infolge der Oberflächenspannung das Bestreben, Kugelgestalt anzunehmen, sobald ihre Oberflächenform nicht mehr durch die Gestalt des Gefäßes bestimmt wird, in dem sie sich zufällig befindet. Ein aus einer Öffnung austretender Flüssigkeitsstrahl wird sich also mit einer Geschwindigkeit in einzelne Kugeln auflösen, die abhängig ist einmal von der Größe der Oberflächenspannung und zweitens von der Kohäsion des Flüssigkeitsfadens. Höhere Viskosität gewährleistet unter sonst gleichen Bedingungen eine bessere Spinnbarkeit, andererseits ist allzu große Zähflüssigkeit unerwünscht, da zu hohe Drucke zum Transport der Lösung und zum Auspressen aus den sehr feinen Spinnöffnungen erforderlich sind. Dies ist beispielsweise ein starker Nachteil des alten Nitrozelluloseverfahrens.

Ein zu hoher Gehalt (etwa über 10% Zellulose) gestattet, wie schon erwähnt, wegen zu großer Viskosität nur schwierig einwandfreie Filtration; andererseits tritt bei zu geringer Konzentration (etwa unterhalb 4%) wegen mangelnden Zusammenhalts leicht Fadenbruch ein. Indes ist die Ziehfähigkeit der Lösungen nicht durch ihre Viskosität allein gegeben.

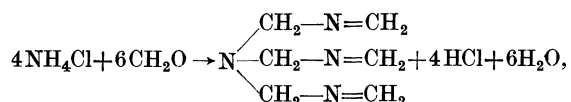
Man untersucht die Viskosität entweder mit Hilfe einer Kugel, die man durch eine Viskoseschicht von bekannter Dicke hindurchfallen läßt, und Messen der Fallzeit mit einer Stoppuhr — sog. Fallkugelviskosimeter — oder durch Ausfließenlassen einer abgewogenen Menge Viskose aus einer empirisch geeichten Kapillaren und Messen der Ausflußzeit

¹⁾ Von extremen Fällen abgesehen, läßt sich die Viskosität (die besonders für die Filtration von Bedeutung ist) und die Reife durch Temperaturänderungen bei der Herstellung der Viskose, die Dicke des Fadens durch die Einstellung der Spinnpumpe bestimmen.

(Englersches Viskosimeter). Es sind noch verschiedene andere Methoden gebräuchlich. Z. B. das Viskosimeter von Coelius, bei dem die Zeit gemessen wird, die eine Luftblase zum Aufsteigen in der Flüssigkeit gebraucht. Alle bestimmen nicht die wahre innere Reibung; das Ergebnis ist vielmehr stets durch die elastischen Eigenschaften des Sols mehr oder weniger gefälscht. Immerhin geben die relativen Zahlen ein Bild von der Verwendbarkeit der Spinnlösung in praktischen Betrieben.

Neben diesen Viskositätsmessungen ermittelt man den Reifegrad der Viskose nach dem Verfahren von Hottenroth¹⁾, der festgestellt hat, daß die zur Koagulation nötige Menge von Fällungsmitteln vom Alter der Viskose abhängig ist. Um sofortige Koagulation hervorzurufen, ist eine mit zunehmendem Alter der Viskose immer geringer werdende Menge Koagulationsmittel erforderlich. Durch Messen dieser Menge hat man ein Maß für den Reifezustand der Lösung. Als energisch wirkender Koagulator dient 10⁰/₀ Ammoniumchloridlösung. Die Bestimmung gestaltet sich folgendermaßen: 20 g Viskose (es genügt das Abwägen auf einer gewöhnlichen Laboratoriumswage) werden mit 30 ccm Wasser verdünnt und mit 10proz. Ammonchloridlösung tropfenweise bis zum Gerinnen titriert.

Die Einstellung und Kontrolle der Ammonchloridlösung kann erfolgen durch Zusatz von Formaldehyd. Es bildet sich Hexamethylentetramin, und die äquivalente Säuremenge wird frei,



die man mit starker Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Unreife Viskose verbraucht etwa 14—15 ccm Ammonchloridlösung bei der angegebenen Titration; sie hat also die „Reife“ 14—15. Der Reifegrad, bei dem versponnen wird, ist in den verschiedenen Fabriken verschieden. Meist spinnst man bei einer Reife von etwa 7—10. Bei dieser Reife sind auch die elastischen Eigenschaften des Sols zur Fadenbildung günstig.

Eine chemische Methode zur Bestimmung der Viskosereife, die auf die oben angeführte, von Cross u. Bevan angegebene zwischen Jod und Natrium-Zellulosexanthogenat beruht, findet sich bei Jentgen²⁾. Nach O. Faust, E. Graumann u. E. Fischer³⁾ ist sie aber in der dort beschriebenen Form wegen der Empfindlichkeit des Xanthogenats gegen Wasserstoffionen unbrauchbar und sie geben selbst folgende Vorschrift. 23 g Viskose werden mit destilliertem Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Hiervon werden 25 ccm mit 2 Liter Wasser verdünnt und sodann, wegen des schnellen Fortschrittes der Reife bei verdünnten Viskoselösungen, schnell 1/1 n. Essigsäure in geringem Überschuß (1 Tropfen über den Neutralpunkt) und sofort hinterher ein Überschuß von 1/10 n. Jodlösung zugegeben. Die hierzu notwendige Zeit muß bei allen Bestimmungen gleich lang, beispielsweise 5 oder 10 Sek. sein. Nach 30 Min. wird das überschüssige Jod mit 1/10 n. Thiosulfat zurücktitriert. Parallel zu dieser abgeänderten Essigsäurezersetzung wird die Zersetzung mit Schwefelsäure vorgenommen und aus der Differenz der beiden Ergebnisse nach Jentgen der Reifegrad der Viskose berechnet. Diese Arbeitsweise liefert gut übereinstimmende Werte, gestattet den Reifegrad der Viskose und den Gehalt an Trithiocarbonat ohne weiteres festzustellen und ist zur Betriebskontrolle, auch was die Zeitdauer der Ausführung anbetrifft, durchaus geeignet.

Die spinnfertige Viskose wird aus feinen Öffnungen in ein geeignetes fallendes Medium ausgepreßt und der austretende Faden auf Walzen aufgewickelt oder an

¹⁾ Chem.-Zg. 1915, S. 119.

²⁾ Laboratoriumsbuch I. c. S. 55 56.

³⁾ Cell.-Chem. Bd. 7, S. 165. 1926.

die Wand einer Spinnzentrifuge geschleudert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen oder Zentrifugen ist so bemessen, daß der Faden beim Austritt aus der Düse einem nicht unbeträchtlichen Zuge unterworfen wird.

O. N. Witt¹⁾ nahm an, daß die Fadenbildung auf folgende Weise vor sich gehe: Die zunächst gebildete äußere Fadenhaut soll durch den Zug in lauter einzelne Ringe zerreißen, zwischen denen der noch flüssige Fadeninhalt hervorquillt, der wieder an seiner Oberfläche erstarrt, und so fort, bis der Faden den erforderlichen Durchmesser erreicht hat oder bis völliges Erstarren dem weiteren Strecken ein Ziel setzt. Demgegenüber wies schon Becker²⁾ mit Recht darauf hin, daß ein Faden beim Ziehen in seinem am wenigsten festen Teil, also da, wo er flüssig aus der Kapillare tritt, zuerst nachgeben müsse. Eine einwandfreie Antwort auf die viel erörterte Frage, wo das Strecken eigentlich erfolgt, hat Ost durch Projektion des spinnenden Fadens gegeben³⁾. Die Versuche sind mit Kupferoxydammoniaklösungen und den hierfür üblichen Fällbädern angestellt, doch gelten die Ausführungen mutatis mutandis auch für Viskose oder jede andere Art der künstlichen Fadenerzeugung. Aus den erhaltenen Bildern ist klar ersichtlich, daß die Fäden schon an der Mündung der Kapillare ihren endgültigen Durchmesser besitzen. Im Fällbad erfolgt keine Streckung mehr. Dagegen ist der Faden innerhalb der Kapillaren und unmittelbar an deren Mündung so nachgiebig, daß er hier leicht bis auf weniger als den halben Durchmesser verjüngt werden kann und dann die Kapillare nicht mehr vollständig ausfüllt. Dafür tritt Fällflüssigkeit in diese ein und verfestigt den Faden schon innerhalb der Kapillaren so weit, daß er an deren Mündung seinen endgültigen Querschnitt erreicht hat. Anders liegen die Verhältnisse beim Streckspinnverfahren, wo eine allmähliche Koagulation erzielt wird.

Als geeignete Fällflüssigkeit verwendet man für Viskose verdünnte Mineralsäure mit und ohne Salzzusatz, und zwar kommt für die Praxis nur die Verwendung von Schwefelsäure in Frage. Salzsäure würde infolge ihrer Flüchtigkeit die Eisenteile der Apparaturen in kurzer Zeit zerstören.

Der Vorgang spielt sich in zwei Phasen ab, die sich schon äußerlich durch die verschiedene Farbe des Fällprodukts unterscheiden. Zunächst ist der Faden noch hellgelb und durchsichtig, erst durch längere Einwirkung des Fällbades wird er weiß und undurchsichtig (milchig trüb). Die erste Phase besteht in der Koagulation, hervorgerufen durch die Neutralisation der Natronlauge, durch das dabei gebildete Natriumsulfat und die Wasserstoffionen der Säure. Der Überschuß an Säure usw. zersetzt dann die Schwefelverbindungen, wobei der Faden milchig trüb, d. h. weiß wird. Beide Prozesse sind nur insofern getrennt, als einmal durch die Bildung des Koagulums die Ausbreitung der freien Säure nach dem Fadeninnern nur durch Diffusion möglich ist, und dann die Säuremenge, die zur Zersetzung nötig ist, erst einen bestimmten Wert erreichen muß. Diese untere Zersetzungsgrenze ist natürlich nur zeitlich vorgetäuscht. Nach Hottenroth ist die Koagulationsgeschwindigkeit der Viskose abhängig von ihrer Reife. Die Zersetzung hat keine Bedeutung für die Fadenbildung, nur für die Ausbildung des fertigen Produkts.

Bei junger Viskose ist die Koagulationsgeschwindigkeit zu klein, so daß nur die Fadenhaut momentan koaguliert; unter dem Zug reißt sie, deshalb die häufig beobachtete zersprengte Membran, der blinde brüchige Faden. Um hier eine gleichmäßige Koagulation des ganzen Fadens herbeizuführen, muß die Konzentration der Säure niedriger sein, wie die Erfahrungen beweisen. Beide Prozesse überschneiden sich. Die Koagulation erzeugt den Faden, für sie ist die Zersetzung schädlich, weil formzerstörend; um aber den Faden irreversibel auszufällen (wegen des Abspulens), muß die Zersetzung vor dem Aufspulen bzw. Zentrifugieren einen gewissen Grad erreicht haben.

Sehr reife Viskose ist schnell koaguliert. Um hier ebenfalls den Prozeß durch den ganzen Faden hindurch möglichst gleichzeitig verlaufen zu lassen,

1) Witt, O. N.: Die künstl. Seiden. Votr. Berlin 1909.

2) Becker: Die Kunstseide, S. 20. Halle 1912. 3) Z. angew. Chem. Bd. 31, S. 141.

muß die Konzentration des Fällbades höher sein (die Diffusionsgeschwindigkeit wird erhöht). Ist das nicht der Fall, so ist der Faden äußerlich zu fest, ehe die inneren Partien zersetzt sind, dann kann es vorkommen, daß der entstehende H_2S die Oberfläche sprengt. Gestützt wird diese Auffassung durch die Querschnittsbilder, die in dem ersten Falle eine geschlitzte Randpartie, im zweiten eine blasig aufgetriebene zerfetzte Kontour zeigen.

Sehr reife Viskose zeigt also die Eigentümlichkeit, zur Fällung mehr Säure zu brauchen als jüngere. Für die Praxis ergibt sich daraus — abgesehen von der Fadenqualität — die Folgerung, mit dem Verspinnen der Viskose nicht bis zu den letzten Reifegraden zu warten, um an Fällbadsäure zu sparen.

Säure- und Salzkonzentration im Fällbad sind somit weitgehend vom Reifezustand der Viskose, die versponnen werden soll, abhängig. Die Säurekonzentration darf einerseits nur so hoch sein, daß es möglich ist, den Faden durch Streckung zu verfeinern, ohne ihn zu schädigen (junge Viskose). Auch ist es praktisch nicht möglich, über 30% bei kalter und 20% warmer Schwefelsäure zu gehen, da sonst die Spinner wegen Augenerkrankungen und Fingerverletzungen versagen. Andererseits darf sie nicht zu niedrig sein, damit die Zersetzung vor dem Aufspulen schon so weit vor sich gegangen ist, daß die Fäden nicht mehr miteinander verkleben. Diese Bemerkungen beziehen sich fast nur auf das Säurespinnverfahren. Alle anderen Verfahren zerlegen mehr oder minder deutlich die schon angedeuteten zwei Prozesse.

Bronner¹⁾ hat angegeben, daß auch die gewünschte Fadendicke bei der Wahl der Säurekonzentration zu berücksichtigen ist; und zwar läßt sich die zur Erzeugung dünner Fäden nötige Säuremenge unter sonst gleichen Bedingungen nach folgender Formel berechnen

$x = a \sqrt{\frac{D}{d}}$ wobei a die zum Spinnen einer Denierszahl D nötige Säurekonzentration darstellt, d die gewünschte neue Denierzahl und x die hierzu erforderliche Säurekonzentration (Quadratwurzelgesetz); mit anderen Worten: die Säurekonzentration muß um so höher sein, je dünnere Fäden versponnen werden sollen.

Die Dicke eines Fadens wird als Titer bezeichnet und in Deniers angegeben (Denier = altes ital. Gewicht); und zwar ist die Denierzahl die Anzahl Gramm, die 9000 m des betreffenden Fadens wiegen. Da das spez. Gewicht bekannt ist, ist mit dieser Angabe also die Dicke (Durchmesser) des runden Fadens festgelegt.

Erhöhung der Temperatur macht die Viskose reifer, die Koagulationsgeschwindigkeit wird erhöht, erreicht aber nie die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, so daß der Temperatureinfluß auf die Fadenbildung kein sehr hoher ist (die chemische Zersetzung erfolgt ja ohnehin momentan). Bei 50° im Säurebad gesponnene Fäden erweisen sich beim Austritt aus dem Fällbad bereits als vollständig zersetzt (weiße Farbe der regenerierten Zellulose), während man bei 15° unter denselben Bedingungen gelblich durchscheinende Fäden erhält, die erst auf der Bobine allmählich eine weißliche Färbung annehmen.

Über die Dauer des Fällprozesses lassen sich keine bestimmten Angaben machen. Bei der üblichen Abzugsgeschwindigkeit von ungefähr 40 m pro Minute und einer Fällstrecke von 15 cm befindet sich der Faden etwa $\frac{1}{4}$ Sekunde im Fällbad; doch dauert die Einwirkung des Fällbades länger, da nicht unbeträchtliche Mengen Fällbad mitgerissen werden und bis auf die Bobine bzw. in die Zentrifuge gelangen.

Die Art der Fällung beeinflußt die Eigenschaften des fertigen Fadens so sehr, daß aus ihnen rückwärts auf die Fällmethode geschlossen werden kann.

Am wenigsten charakteristisch ist die Reißfestigkeit des trockenen Fadens (etwa 1,2—1,5 g pro Denier); nur grobe Fehler, wie sehr unreife

¹⁾ Journ. of soc. of Dyers and colorists. Bd. 22, S. 153.

Viskose usw. machen sich hier beim fertigen Produkt bemerkbar. Die Festigkeit im nassen Zustand ist u. a. abhängig vom Zellstoff, von der Vorgeschichte der Viskose usw. Je länger das Alkali auf die Zellulose einwirkt, um so geringer ist die Wasserfestigkeit des erhaltenen Gespinnstes. Gewöhnliche Viskoseseide, deren Herstellung etwa 9 Tage dauert, hat im nassen Zustande ungefähr 40% ihrer Trockenfestigkeit, doch werden auch Fäden hergestellt, die diesen Wert um die Hälfte übertreffen.

Die Enddehnung ist neben der Streckung bei der Bildung des Fadens eindeutig von der Reife der versponnenen Zellulose abhängig, dergestalt, daß Fäden aus älterer Viskose eine geringere Dehnung zeigen als solche aus junger¹⁾. Einigen Aufschluß über die Entstehungsgeschichte des Fadens gibt die mikroskopische Betrachtung seines Querschnitts.

Die Herstellung von Querschnittsbildern beschreibt A. Herzog²⁾ in folgender Weise: 3—4 Stück höchstens 5 cm lange Enden der zu untersuchenden Fäden werden in lufttrockenem Zustande in eben geschmolzenes Paraffin von möglichst hohem Schmelzpunkt (etwa 60°) wiederholt eingetaucht. Das Paraffin erstarrt außerhalb des Schmelztiegels rasch an den Fäden, durch mehrmaliges Eintauchen erreicht man leicht die zum Schneiden nötige Dicke. Man läßt dann durch Abkühlen völlig erstarren, beschneidet den erhaltenen länglichen Paraffinblock und kittet ihn dann durch Erwärmen auf einen Holzklötz. Diesen spannt man in die Fassung eines Mikrotoms. Bei einiger Übung kann man auch ohne dieses Hilfsmittel mit einem Rasiermesser die Schnitte anfertigen.

Zweckmäßig macht man die Schnittfläche des Präparats möglichst klein und schneidet dann mit einem keilförmigen oder einseitig hohlgeschliffenen sog. mittelharten oder harten Messer bei einer Schnittdicke von 5—10 μ mit mäßiger Geschwindigkeit. Die Schnitte werden mit einem kleinen Pinsel auf den Objektträger überführt. Das Weglösen des Einbettungsparaffins geschieht durch einen Tropfen Xylol. Man kann das Lösen durch gelindes Erwärmen befördern. Man wählt 200—800 fache Vergrößerung. Die beschriebene Methode hat den Vorteil, daß man in etwa 20 Minuten einen Fadenquerschnitt erhalten kann. Natürlich ist auch jede andere Methode der Einbettung (z. B. in glyzerinhaltige Gummilösung, Zelloidin o. ä.) geeignet.

Ganz junge Viskose liefert beim Spinnen im sog. Müllerbad Fäden, deren Wandung stark geschlitz ist. Die Fäden erscheinen demzufolge rauh und sind brüchig. Späterhin, bei älterer Viskose, ist der Rand regelmäßiger und ohne Unterbrechungen.

Aus dem Querschnittsbild (s. den I. Beitrag dieses Bandes) kann man auf die Säurekonzentration des angewandten Fällbades innerhalb gewisser Grenzen schließen. Bei den mit schwächeren Säuren und Salz gefällten Fäden ist der Querschnitt oft bohnenförmig. Die bohnenförmigen Querschnitte kommen nicht dadurch zustande, daß der Faden in noch bildsamem Zustand auf die Bobine gelangt und durch die darunter und darüber liegenden Fadenschichten vor dem Erstarren flachgedrückt wird; denn ein Schnitt durch einen Spinnkuchen (Zentrifugenverfahren) zeigt ganz verschiedene Lagen. Dagegen ist die oft beobachtete eckige, bausteinähnliche Form eine Folge der Bildsamkeit des Zellulosegels. Der geschrunpfte Rand kann auch durch Säure hervorgerufen werden.

Endlich macht sich ein sehr starker Salzgehalt des Fällbades dadurch kenntlich, daß der Fadenrand gezähnt und vielfach eingebuchtet ist. Die Wirkung des Salzes ist erst deutlich, wenn mehr Glaubersalz als Schwefelsäure (auf molekulare Mengen berechnet) im Fällbad vorhanden ist. Die anerkannt günstige Wirkung der Glukose oder der Zink- und Magnesiumsalze, dann die Ablagerung von Schwefel und Schwermetallsulfiden auf der Oberfläche der Fäden dürfte in kolloidchemischen Zusammenhängen zu suchen sein. Alle Erklärungsversuche in dieser Hinsicht sind bis jetzt als problematisch anzusehen.

¹⁾ Hegel: Diss., Berlin 1923.

²⁾ Dt. Faserstoffe u. Spinnpl. Bd. 1, S. 205.— Die mikroskopische Untersuchung der Seide und der Kunstseide 1924. S. 21.

Unklar sind vorläufig auch noch die Gesetzmäßigkeiten, die den Glanz der Fäden bedingen. Sicher ist jedenfalls, daß eine möglichst wenig defekte Fadenoberfläche Vorbedingung für guten Glanz der Kunstseide ist. Darüber hinaus sind jedoch noch weitere Faktoren für diese den Verkaufswert des Erzeugnisses weitgehend bestimmende Eigenschaft maßgebend. So ist die Freiheit von Luftkanälen und Bläschen sowie anderen optischen Verunreinigungen, ferner eine gewisse Spannung der Seide beim Trocknen zur Erzielung guten Glanzes erforderlich. Manche Viskosefäden wieder glänzen schon ohne Spannung und verlieren bei der Spannung etwas an Glanz.

Ebenso schwer zu definieren ist jene Eigenschaft, die man als „Griff“ bezeichnet. Auch hier kennt man einige empirisch gefundene Faktoren (z. B. Einfluß des Trocknens unter Spannung, Nachbehandlung wie Seifen u. a.), die indes nicht erschöpfend bekannt sind und deshalb jedesmal ausprobiert werden müssen. Viskose-Kunstseide fühlt sich meist etwas holzig an; diese Eigenschaft verliert sich aber oft weitgehend bei feineren Fäden.

Technisches Verfahren.

Das im folgenden gegebene Verfahren soll eine Norm sein, an Hand der man sich in der Viskose-Industrie zurechtfinden kann. Es dürfte selbstverständlich sein, daß wegen der Fülle der vorhandenen Konstruktionen Einzelheiten nicht gegeben werden können und daß die Abbildungen nur Typen darstellen. Jede Kunstseidefabrik hat ihre eigenen Maschinen, die sich vielfach in ihrem Aufbau ähneln, aber in Einzelheiten unterscheiden und die durch das Verfahren oder Anlage und die Gebäude maßgebend beeinflußt sind.

Der zur Viskoseherstellung verwendete Zellstoff ist heute, wie erwähnt, fast ausschließlich Spezialsulfitzellstoff.

Die Vorbehandlung des Zellstoffs zur Kunstseideherstellung hat seit dem Bestehen dieser Industrie die denkbar größten Wandlungen durchgemacht. Anfangs hielt man eine Vorbehandlung des Zellstoffs (Baumwolle) mit Säuren oder Alkalien unbedingt für erforderlich, einesteils um das Material zu reinigen, andererseits um eine vermehrte Löslichkeit zu erreichen. Zu diesem Zweck bediente man sich verdünnter Mineralsäure¹⁾. Diese zerstört jedoch weitgehend die natürliche Zellulosestruktur unter Bildung von Hydrozellulose. Die hieraus erhältliche Kunstseide ist spröde und brüchig. Infolgedessen wandte man sich der mildereren Behandlung mit verdünnter Alkalilauge zu²⁾. Zumal in der älteren Literatur³⁾ kann man Angaben finden, daß der Zellstoff mit etwa 2% kohlen-sauren Schwefel- oder Ätzalkalien mit oder ohne Druck längere oder kürzere Zeit vorzubehandeln sei. Meist wurde noch eine darauffolgende Bleiche empfohlen. Diese Vorschriften entbehrten so lange nicht ganz der Berechtigung, als die Zellstoffabriken in der Hauptsache ihren Zellstoff den Bedürfnissen der Papierfabrikanten anpaßten.

Man hat inzwischen erkannt, daß in den bei der Kunstseideherstellung sich abspielenden Prozessen neben den rein chemischen die kolloidchemischen Vorgänge nicht minder wesentlich sind; mit anderen Worten, daß es auf den Zerteilungszustand des Ausgangsmaterials sehr erheblich ankommt. Man ist daher von einer Vorbehandlung des Zellstoffs weitgehend abgekommen und legt nur Wert auf stets möglichst gleichmäßige Eigenschaften des Materials, vor allem auf Wassergehalt, der durch Trocknen des entsprechend blattförmig zugeschnittenen Zell-

1) D.R.P. 92590. 2) D.R.P. 219085.

3) Z. B.: Becker: Die Kunstseide; Beltzer: Kunststoffe, Bd. 2, S. 42; Hottenroth in Ullmann: Bd. 7, S. 309 usw.

stoffs bei 35—45° in Trockenkammern erreicht wird. Man unterscheidet ferner den Gehalt an α -Zellulose usw. (s. S. 147). Um zu vermeiden, daß die einzelnen Chargen der im Betrieb hergestellten Viskose verschiedene Eigenschaften zeigen, ist es unbedingt notwendig, den zur Verarbeitung bestimmten Zellstoff mehreren Lieferungen zu entnehmen, da das Material je nach Alter und sonstigen Eigen-

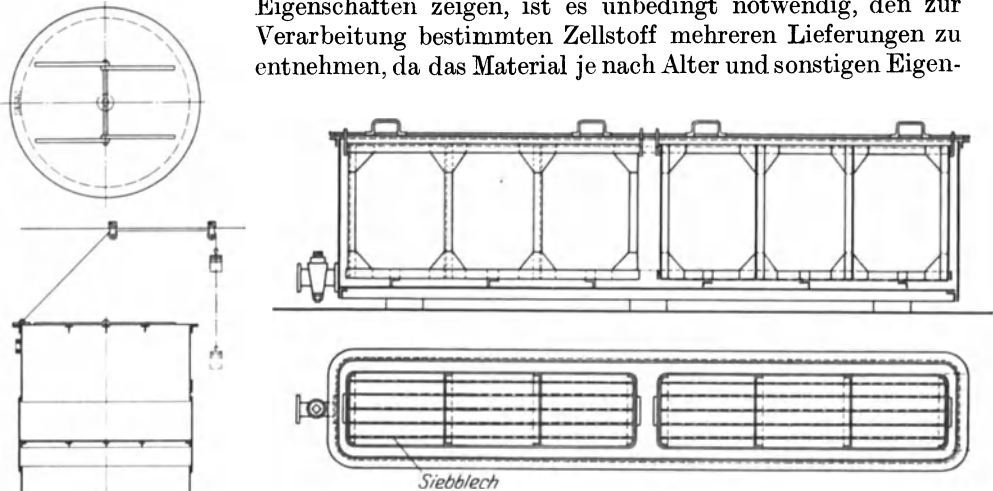


Abb. 3. Tauchapparate. Inhalt pro Einheit etwa 1—2 cbm. (Maschinenbauanstalt Pirna-Dresden.)

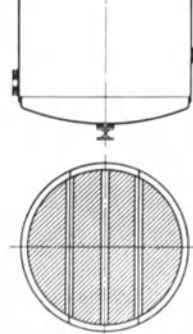


Abb. 1. Lösekessel für Ätznatron mit Zwischenboden. (Maschinenbauanstalt Pirna-Dresden.)

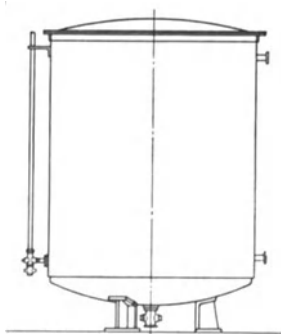


Abb. 2. Dekantierkessel für Natronlauge. (Maschinenbauanstalt G. m. b. H., Pirna-Dresden.)

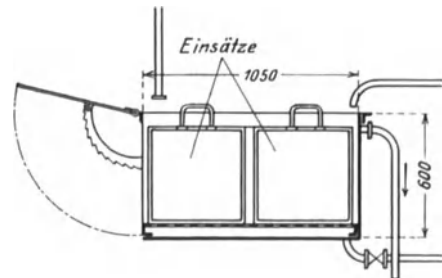


Abb. 4. Tauchwanne, Querschnitt, mit den Zuläufen, dem Ablauf und dem Überlauf für die Natronlauge. (Aus J. Eggert: Herstellung der Viskose.) In den Einsätzen, die aus starkem Drahtgeflecht oder gelochtem Blech bestehen, befindet sich der Zellstoff in aufrecht stehenden Platten.

schaften des verwendeten Holzes, Koch- und Bleichdauer usw. in seiner Qualität schwankt. Wiederholt werden in der Praxis die Lieferungen verschiedener Zellstofffabriken gemischt.

Der plattenförmige (70—90 cm im Quadrat) Zellstoff wird in etwa 18proz. Lauge (gewichtsprozentisch) bei gewöhnlicher Temperatur 2—2½ Stunden eingetaucht. Die meisten Kunstseidefabriken beziehen das Ätznatron fertig und stellen die Tauchlauge durch Auflösen des Alkalis in der genügenden Wassermenge her. Auflösekessel (Abb. 1) sind nicht mehr allgemein in Betrieb.

Die Lauge wird, bevor man sie zum Tunken verwendet, wegen der Kieselsäure und den ausgeschiedenen Karbonaten erst in Dekantierkesseln (Abb. 2) zum Absetzen gebracht und dann womöglich auch filtriert (Laugenvorratskessel).

Abb. 3, 4 zeigen Tauchapparate. Der Zellstoff wird heute von den Zellstofffabriken an die Kunstseidefabrik auf Bestellung nach der Dimension

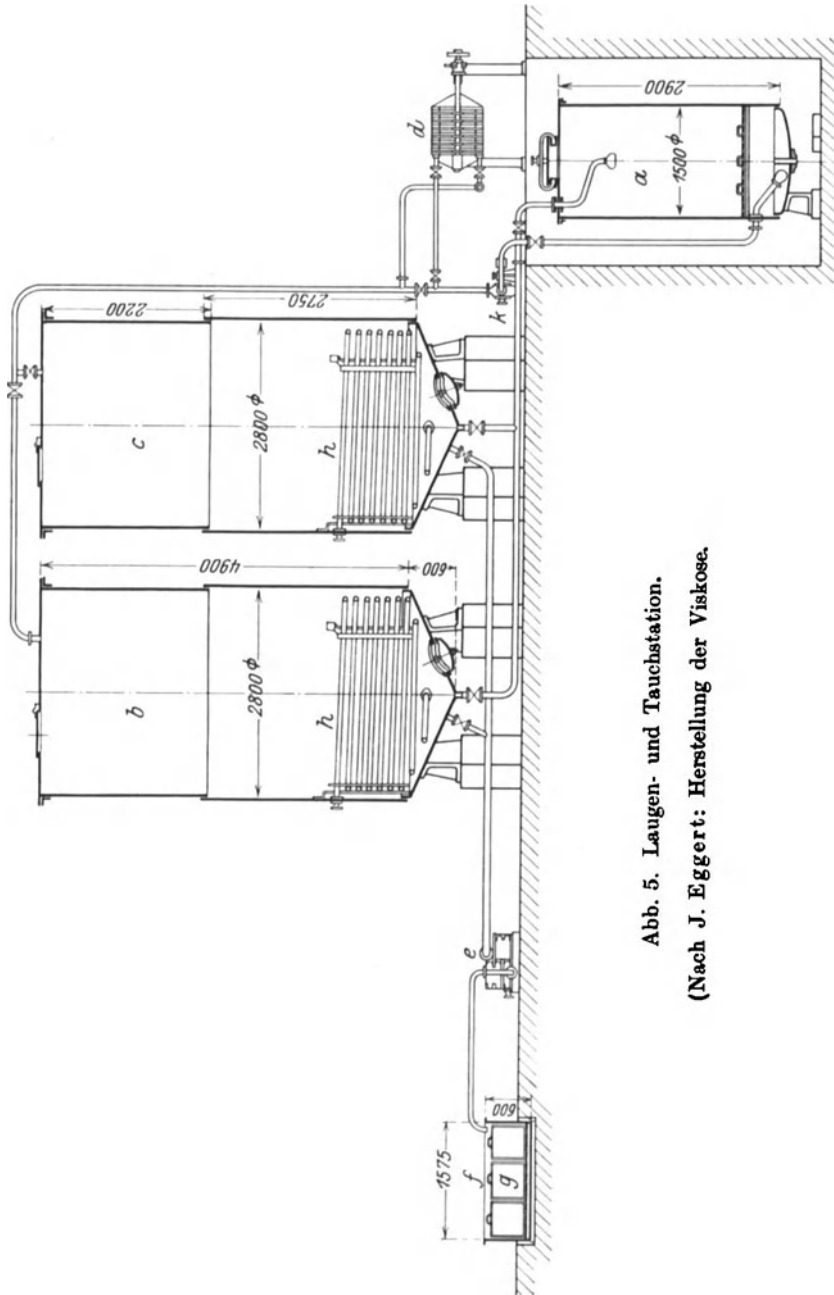


Abb. 5. Laugen- und Tauchstation.
(Nach J. Eggert: Herstellung der Viskose.)

der Tauchkästen geliefert, in früherer Zeit mußten die gelieferten Pappbogen erst auf die gewünschte Größe in Schneideapparaten zugeschnitten werden. Die Zellstoffplatten werden senkrecht in Körbe oder Gestelle aus

Blech oder Drahtgeflecht eingestellt und diese in die Tauchbottiche eingesenkt. In moderneren Betrieben benutzt man jetzt Tauchpressen.

Abb. 5 zeigt eine Laugen- und Tauchstation. Das feste Atznatron wird in den versenkten Kessel *a* geworfen und durch Umpumpen von Wasser mittelst der Pumpe *k* aufgelöst. Ist die Auflösung vollständig, so wird die Lauge mit Hilfe derselben Pumpe durch die Filterpresse *d* in die Vorrats- und Absatzbehälter *b* und *c* gedrückt. Die Heizschlangen gestatten, die Lauge auf die richtige Temperatur zu bringen. Von hier wird die Lauge dann über das Meßgefäß *e* in die Tauchwannen *f* gefüllt, in denen sich die mit dem Zellstoff beschickten Einsätze *g* befinden.

Sämtliche zur Viskosebereitung dienenden Apparate sind aus Eisen, das, besonders wenn es einige Zeit in Betrieb ist, von Natronlauge und Viskose kaum mehr angegriffen wird. Die mit Natronlauge vollgesogene Zellstoffpappe wird so weit abgepreßt (etwa 100 Atm.), eventuell vorher mittels Zentrifugen abgeschleudert, daß die Masse das dreifache Gewicht des angewandten Zellstoffs besitzt (Abb. 7 a und 7 b).

Während die Zentrifuge sich im Betrieb befindet, wird das dünnbreiige Fasergut mittels Stützen durch die im Gehäusedeckel befindliche Öffnung eingefüllt. Durch geeignete Form der Haube wird eine gleichmäßige Verteilung des Schleudergutes innerhalb der Trommel erreicht. Die überschüssige Lauge wird abgeschleudert, tritt durch die Lochung der Trommel nach außen, gelangt in die Auffangmulde und wird mittels Auslauf weitergeleitet. Nachdem die durch die jeweilige Beschaffenheit des Schleudergutes bedingte Schleuderdauer erreicht ist, wird die Zentrifuge abgebremst und gelangt in kurzer Zeit zum Stillstand. Die Haube, welche die großen Entleerungsöffnungen im Trommelboden abdeckt, wird aus der Trommel gehoben und in eine erhöhte Stellung gebracht, so daß sie den Arbeiter nicht behindert. Die abgeschleuderte Füllung wird von Hand über den schrägen Trommelboden und weiter durch den unterhalb der Zentrifuge befindlichen Ausfallschacht nach unten entleert.

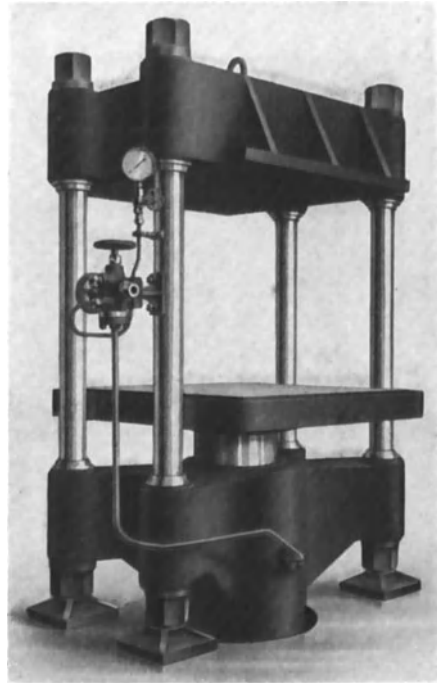


Abb. 6. Hydraulische Presse.
(Wegelin & Hübner, Halle a. S.)

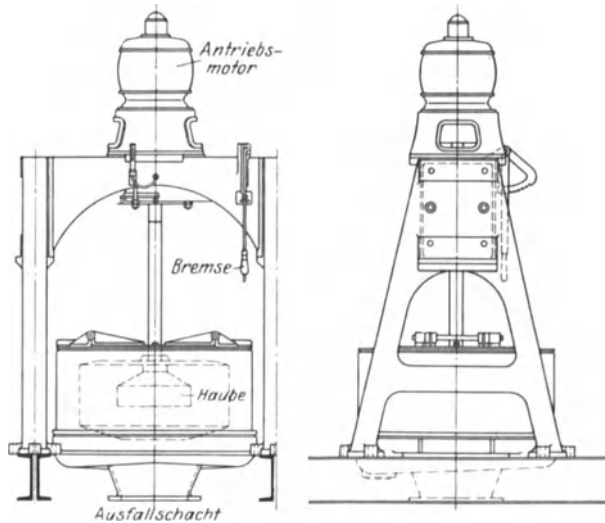


Abb. 7a.

Abb. 7b.

Abb. 7a und 7b. Schleuderzentrifuge für Alkalizellulose,
Durchm. 1—1,5 m.

Abb. 6 zeigt das Bild einer hydraulischen Presse, wie sie früher ganz allgemein in Verwendung waren. Gegen das Spritzen der Natronlauge schützt ein Blechmantel, der auf der Abbildung nicht wiedergegeben ist. Die Bedienung dieser Pressen ist umständlich und zeitraubend.

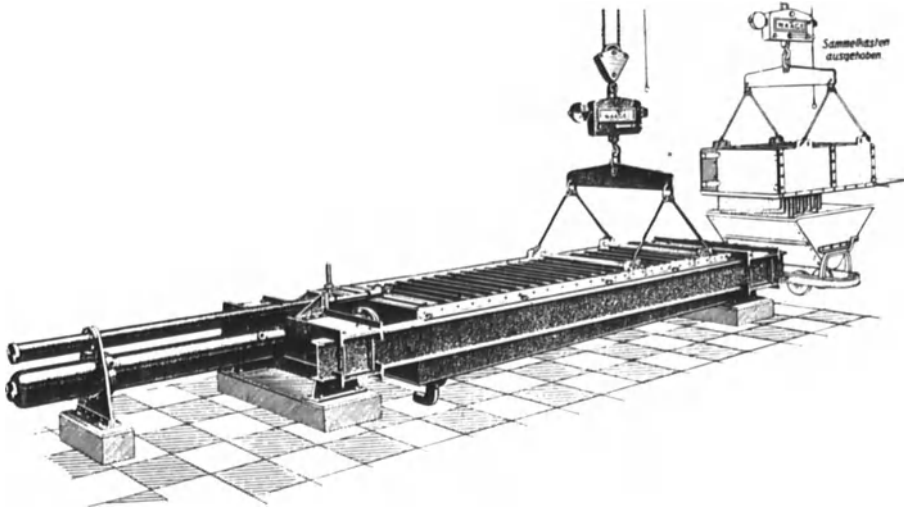


Abb. 8. Tauchpresse (Merzerisationspresse). Zellstoffzufuhr mittels Kran.
(M. Häusser, Neustadt a. d. Haardt.)

Die Tauch- oder Merzerisierungspressen vereinigen den Arbeitsgang des Tauchens mit dem des Abpressens; sie werden nunmehr so ausgeführt, daß die Arbeit sehr schnell, gefahrlos (ohne Laugenätzung) und mit wenig Arbeitskräften erfolgt. Abb. 8 zeigt eine solche Tauch-

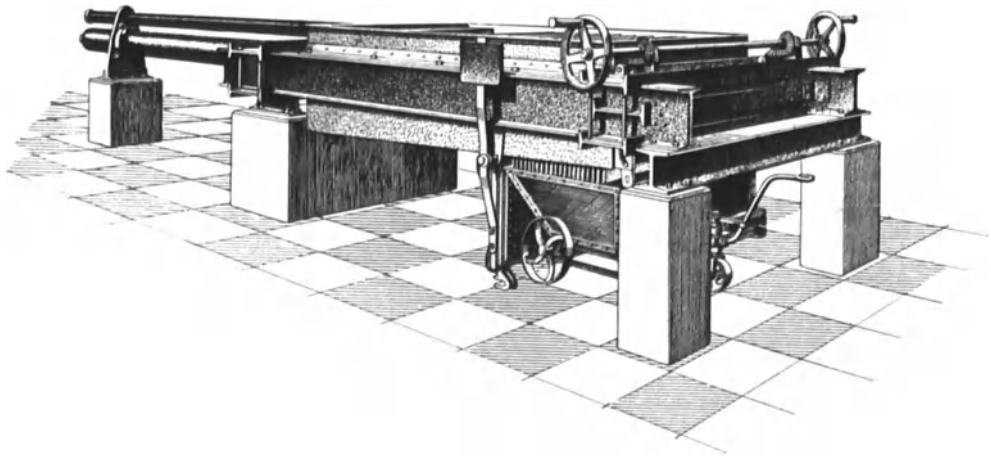


Abb. 9. Tauchpresse. Ausstoßöffnung im Boden. (M. Häusser, Neustadt a. d. Haardt.)

presse. Zur Entfernung der merzerisierten Zellulose ist am Kopfende der Wanne ein herausnehmbarer Sammelkorb angebracht. Beim Pressen schiebt der Pressenstempel die Zellulose samt den Zwischenblechen in den Sammelkorb. Dann wird der Druck gelöst, der Sammelkorb mittelst Kran gehoben, gewogen, zum Transportwagen, Schacht usw. gerollt und der Boden ausgezogen, so daß die Zellulose herausfällt, während die Bleche, auf den

Führungen hängend, im Korb verbleiben. Abb. 9 zeigt eine andere Ausführungsform. Hier liegt die durch eine Klappe verschließbare Ausstoßöffnung im Boden der Tauchwanne.

Die Alkalizellulose hat gewöhnlich folgende Zusammensetzungen: 15% Alkali, 30% Zellulose, Rest: Wasser; d. h. 1,75—2 NaOH auf $1C_6H_{10}O_5$. Die Lauge vor der Pressung heißt Gelblauge, ebenso der hellere, klare, bei der Pressung abfallende Teil, der letzte abgepreßte dunklere Anteil heißt Schwarzlauge. Die abfallende Gelblauge wird größtenteils beim Auflösen der mit Schwefelkohlenstoff behandelten Masse verwandt, zum Teil wird sie mit neuer Lauge vermischt wieder zum Tauchen verwandt. Es ist ein wichtiges Problem, die gewaltigen Mengen Ab-laugen zu regenerieren.

An Stelle des eben skizzierten Verfahrens wurde früher das Merzerisieren auf Kollergängen mit Sandsteinläufern vorgenommen, da hierbei kein Überschuß an Natronlauge notwendig ist und es leichter ist, ein Produkt von genau der gewünschten gewichtsprozentischen Zusammensetzung zu erhalten. Es ist jedoch bei diesem Verfahren leicht möglich, daß der Zellstoff nicht in allen Teilen gleichmäßig von der Natronlauge durchgefuechtet wird; auch bietet die Masse der Luft hierbei eine große Oberfläche dar. Die Masse nimmt also unverhältnismäßig viel Kohlensäure auf. Man ist von diesem Verfahren wieder abgekommen.

Der abgepreßte Zellstoff wird in einem Zerfaserer gelockert, bis er eine vollständig gleichmäßige, leicht flockige Beschaffenheit zeigt. Diese Operation besorgen Apparate, die im wesentlichen den Werner-Pfleidererschen Knet- und Mischmaschinen analog gebaut sind (siehe Abb. 10 und 11). Der Antrieb erfolgt mit Hilfe eines sog. Dreischiebenwendegetriebes, das gestattet, während des Zerkleinerns den Gang der Schaufeln umzukehren, um eine möglichst intensive Auflockerung der Masse zu erreichen.

Der Trog der Maschine bildet unten zwei Halbzyylinder, durch deren Zusammenstoßen in der Mitte ein Sattel entsteht. Dieser Sattel ist mit einer Zahnung versehen. Die beiden Knetflügel besitzen gleicherweise gezahnte Auflagen. Der mit Umkehrvorrichtung versehene Antrieb gestattet ein zeitweiliges Auseinanderlaufen der Knetflügel. Durch den Zerfaserer werden in ca. 3 Stunden die von der Tauchpresse kommenden Alkalizellulose-

Technologie der Textilfasern: Kunstseide.

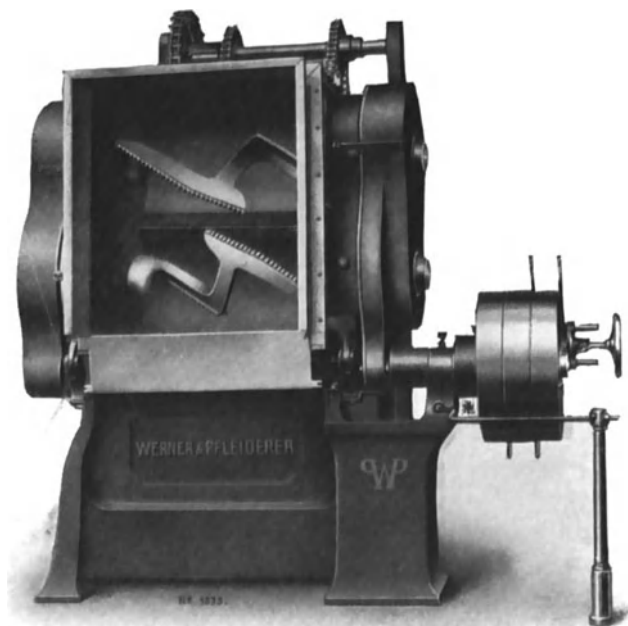


Abb. 10. Zerfaserer zum Zerkleinern der Alkalizellulose, zur Entleerung hochgeklappter Trog, rechts das Dreischiebenwendegetriebe. (Werner & Pfeleiderer, Cannstatt.)

blätter zerfasert und in feinen wolligen Zustand übergeführt. Die Entleerung erfolgt durch Kippen des Troges.

Man kann auch die Sulfidierung direkt in der Knetmaschine vornehmen. Bei diesem Prozeß steigt nach 1—2 Stunden die Temperatur von 20—30° C. Deshalb sind die Apparate mit Kühleinrichtung versehen, um die Temperatur nicht über 23° steigen zu lassen. Damit ist aber der Übelstand verbunden, daß sich an der Kühlung Wasserdampf kondensiert, wodurch der Alkalizellstoff feucht und klumpig wird. Um auch dies zu verhindern, müssen die Zerfaserer verschließbar sein.

Der zerfaserte Zellstoff wird in verschließbaren Kesseln¹⁾ je nach den speziellen Bedingungen (z. B. 36—72 Stunden bei 24°) aufgehoben, „reifen“ gelassen.

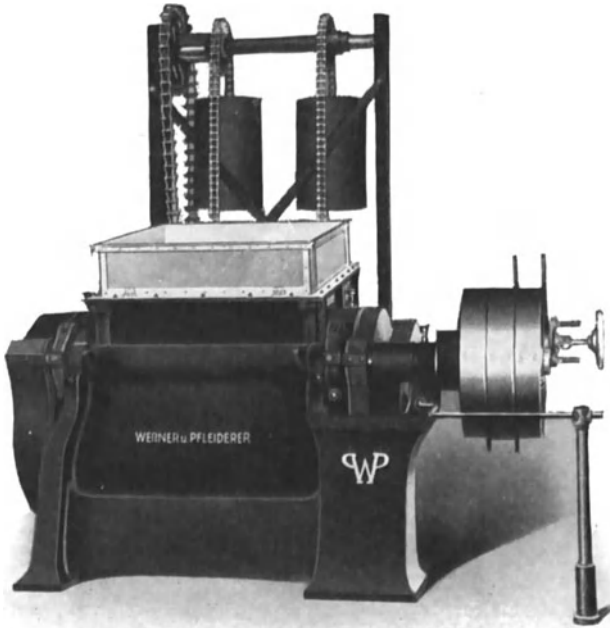


Abb. 11. Zerfaserer in Arbeitsstellung. Die sichtbaren Gegengewichte erleichtern das Umkippen des Troges. (Werner & Pfeleiderer, Cannstatt.)

Es empfiehlt sich nicht, die Temperatur höher zu wählen (meistens arbeitet man kühler), weil in diesem Falle eine Seide von geringerer Qualität resultiert. Die Heizeinrichtung für die Reifekammer muß genau regulierbar bzw. konstant zu erhalten sein, denn dieser Vorreifeprozess ist in hohem Maß temperaturempfindlich.

Die fertig gereifte Alkalizellulose wird in geeigneten, dichtschießenden Apparaten mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht und so sulfidiert; und zwar hat die Praxis ergeben, daß man mit etwa 30—32% Schwefelkohlenstoff, auf die angewandt trockene

Zellulose berechnet, auskommt. Es werden nur 29—30% absorbiert, der Rest wird nachträglich abgeblasen.

Die enorm leichte Entzündlichkeit des Schwefelkohlenstoffes verlangt natürlich besondere Vorsichtsmaßregeln gegen Feuergefahr. Oft überschichtet man den Schwefelkohlenstoff noch mit einer Wasserschicht. An dieser Stelle seien die Einrichtungen erwähnt, wie sie für die Lagerung und die Leitung des höchst feuergefährlichen Schwefelkohlenstoffes dienen (Anlage der Apparatebaugesellschaft Hermann Hoffmann, Frankfurt a. M.). Abb. 12 stellt eine Tankanlage dar.

Die Förderleitungen sind aus doppelwandigen Mannesmann-Stahlröhren hergestellt. Der Hohlraum zwischen beiden Röhren steht mit dem Kesselhohlraum in Verbindung und ist ständig mit Schutzgas gefüllt. Dadurch ist bei Undichtwerden des Rohres ein Füllen automatisch verhindert. Das Zapfventil 3 ist, als Hebel-Selbstschlußventil ausgebaut

¹⁾ Man benutzt kleine Gefäße von 60—100 l Inhalt.

und mit einer Einrichtung versehen, welche nach beendeter Zapfung die Flüssigkeit in den Lagertank zurückfallen läßt, so daß sämtliche Rohrleitungen der Anlage in der Ruhelage flüssigkeitsleer, dagegen mit Schutzgas gefüllt sind; 4 das Einfüllventil, 5 das Gaspendelventil, 8 der Inhaltsanzeiger, welcher den jeweiligen Kesselinhalt anzeigt und gleich-

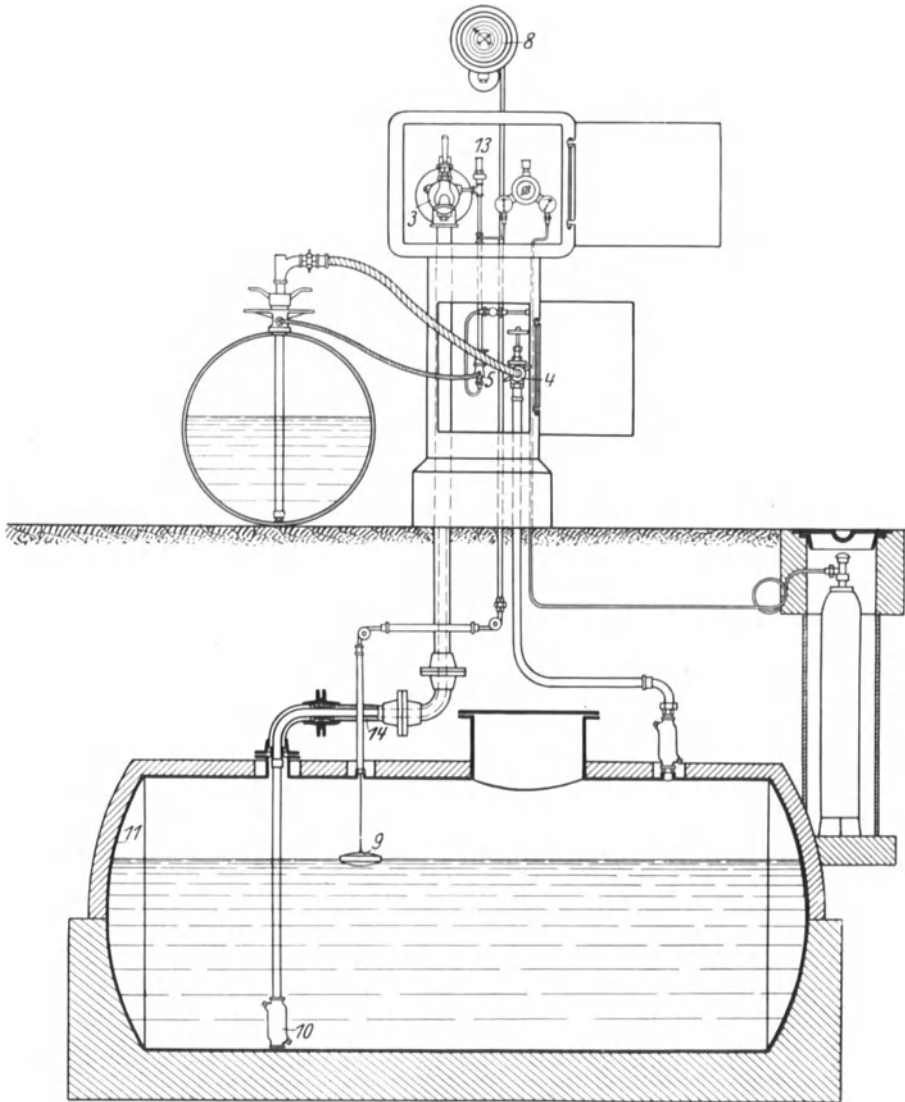


Abb. 12. Tankanlage für Schwefelkohlenstoff. (Hermann Hoffmann, Apparatebau-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M.)

zeitig als Kontrollappart dient für eingefüllte sowie entnommene Flüssigkeitsmengen; 9 Schwimmer des Inhaltsanzeigers, 10 die Diffusionsverschlüsse zur Verhinderung des Luftzutritts in den Kessel sowie Dampfaustritt aus letzterem, 11 der Lagerbehälter mit 1 m Erddeckung eingebaut, 13 das Sicherheitsventil; 14 der Röhrenbündelkühler wirkt im Prinzip als verbessertes Davysches Sicherheitsnetz und verhütet das Eindringen einer bei etwaiger Explosion über Erde auftretenden Stichflamme in den Lagerkessel.

Das Einfüllen erfolgt durch Heberwirkung nach dem Gaspindelverfahren. Die Flüssigkeit lagert unter Druckschutzgas, das wie bei anderen Typen gleichzeitig die automatische Förderung der Flüssigkeit nach Öffnen des Zapfventiles übernimmt. Zapf-, Gas- und Einfüllapparaturen mit allen Sicherheitsvorkehrungen werden in einem außer mit Dornverschluß gleichzeitig mit besonderem Sicherheitsschloß versehenen eisernen Schutzkasten eingebaut. Die Einfüllung aus Eisenbahn-Kesselwagen erfolgt im allgemeinen an hierfür besonders vorzusehender Einfüllstelle, in einen Erdschacht nächst dem Gleisanschluß verlegt, wobei

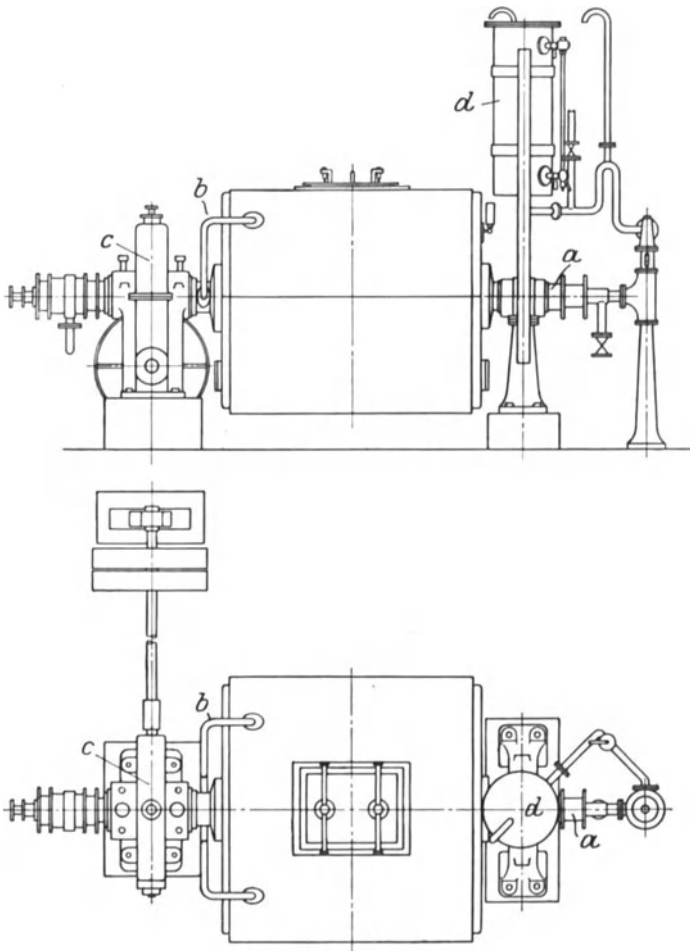


Abb. 13. Sulfidiertrommel. *a* = Hohlwelle (Einlaß für Schwefelkohlenstoff und Absaugung), *b* = Kühlwasser-Ein- und -Austritt, *c* = Schneckenradantrieb, *d* = Meßgefäß für Schwefelkohlenstoff. (Maschinenbauanstalt Pirna-Dresden.)

oder sechseckiger Form von etwa 1 m Durchmesser und $1\frac{1}{2}$ m Länge. Jede Sulfidierungstrommel ist mit einem Schwefelkohlenstoffmeßgefäß (rechts von den Trommeln) ausgestattet. Die Meßgefäße besitzen dichtschießende Deckel mit einem Abzugsrohr, das über das Dach des Gebäudes hinausgeleitet wird. Der Schwefelkohlenstoff wird durch Kohlensäure oder andere Schutzgase von außerhalb des Gebäudes liegenden Sammelbehältern auf die Meßgefäße übergedrückt. Der Trommelmantel der Sulfidiergefäße ist doppelwandig, um eine genaue Temperaturregulierung zu ermöglichen. Die Kon-

sich die Flüssigkeit unter eigenem Gefälle nach dem unterirdischen Lagerbehälter bewegt und das dort verdrängte Gas durch die Gaspendelleitung spannungslos in den Zisternenwagen hinübergeleitet wird, diesen dadurch gleichzeitig sichernd. Von dem jeweils im Betrieb befindlichen Kessel gelangt sie alsdann unter dem Druck des Schutzgases zu den für veränderliche Dosierung eingerichteten Meßgefäßen, von welchen aus sie den Sulfidiertrommeln zugeführt wird.

Zur Herstellung von Schutzgasen werden mitunter die Auspuffgase eines Explosionsmotors, bestehend aus Kohlensäure, Wasserdampf — der sich zu Wasser kondensiert und ausfällt — und Stickstoff, verwendet, die durch einen Kompressor auf die Gebrauchsspannung verdichtet werden, nachdem sie zuvor in einem Reinigerkessel von übelriechenden Gasen und Rußkörperchen ausgespült wurden.

Die Sulfidierung wird zweckmäßig in einem isolierten Gebäude vorgenommen, das sich jedoch in nächster Nähe des Reiferaumes befindensoll, um unnötige Transportarbeit zu vermeiden. Die Sulfidierungsgefäße, auch „Baratten“ genannt, (Abb. 13 und 14) sind liegende Trommeln runder

trolle geschieht durch ein von außen zugängliches, in die Stirnwand der Trommel eingeschraubtes Thermometer. Bei der Zugabe des Schwefelkohlen-

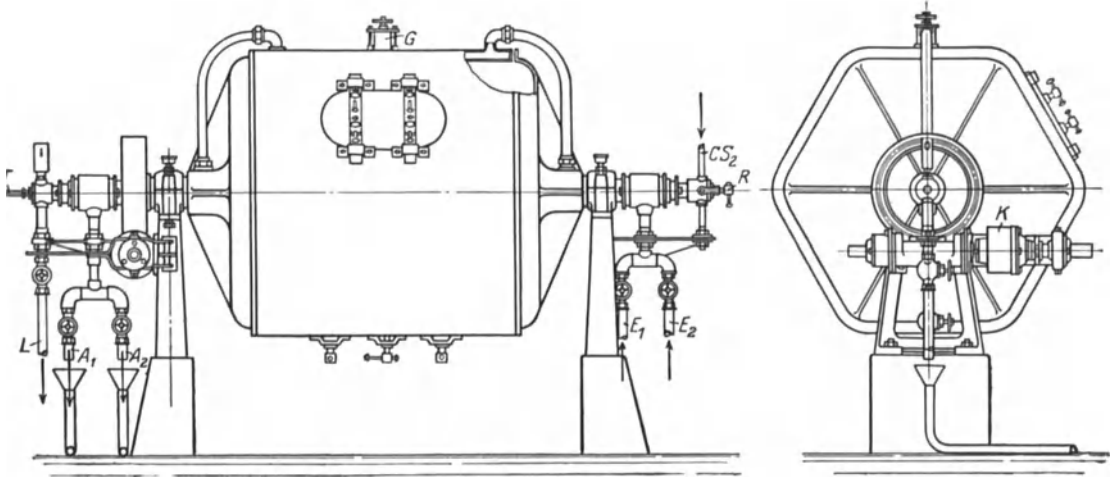


Abb. 14. Sulfidiertrommel. Ansicht. (Maurer, Breslau.)

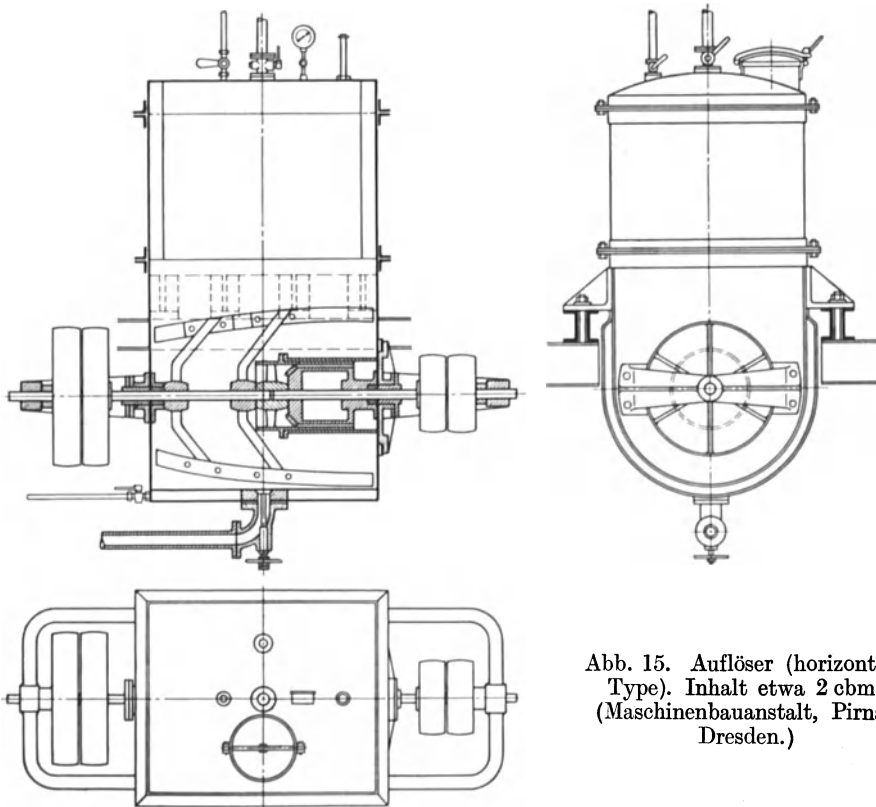


Abb. 15. Auflöser (horizontale Type). Inhalt etwa 2 cbm. (Maschinenbauanstalt, Pirna-Dresden.)

stoffs tritt eine geringe Erwärmung ein, die durch Kühlung kompensiert werden muß. Man nimmt die Xanthogenierung zweckmäßig bei 20—25° C vor. Sie dauert dann etwa 3 Stunden. Die Trommeln besitzen ferner ein Schauglas,

das den Fortgang des Prozesses zu verfolgen gestattet. (Der Antrieb der Trommel erfolgt z. B. zweckmäßig mit Hilfe einer unter dem Fußboden des Raumes liegenden durchgehenden Transmission). Es genügt vollständig, wenn die Trommeln etwa 2—3 Umdrehungen pro Minute machen.

In Abb. 14 bedeutet: $CS 2$ den Eintritt des Schwefelkohlenstoffs vom Meßgefäß her, R das Eintrittsventil, E_1 bzw. E_2 den Einlaß für warmes und kaltes Wasser zur Heizung bzw. Kühlung der Trommel, die mit doppeltem Mantel versehen ist. A_1 bzw. A_2 die ent-

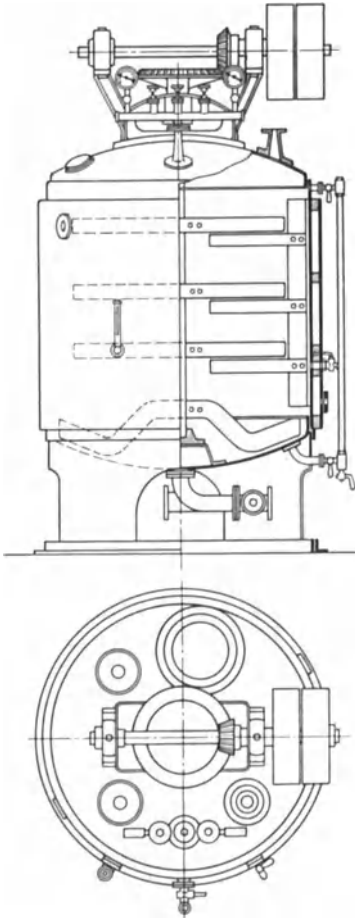


Abb. 16. Auflöser (vertikale Type). Inhalt etwa 2,5 cbm, auch als Mischer benutzt.

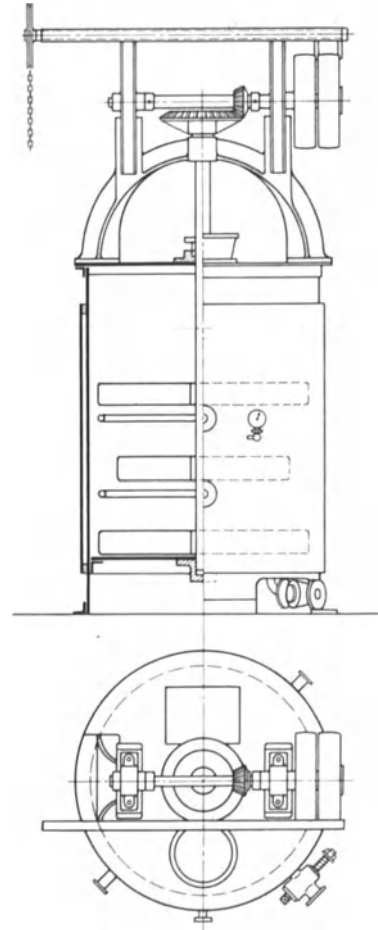


Abb. 17. Mischkessel. Inhalt 4—6 cbm. (Maschinebauanstalt, Pirna-Dresden.)

sprechenden Auslässe, L den Anschluß für die Vakuumleitung zum Absaugen des Schwefelkohlenstoffs, T ein Stutzen zum Einsetzen eines Thermometers und endlich G das Schauglas. Auf der Seitenansicht ist k die Kupplung zum Ein- und Ausrücken der Drehbewegung.

Wenn der Prozeß beendet ist, so wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff mittels Preßluft abgeblasen oder noch zweckmäßiger mit Vakuum abgesaugt. Zum Absaugen verwendet man allseitig geschlossene Kapselgebläse.

Der Inhalt der Sulfidierungstrommel wird in Auflösern (Abb. 15 und 16) mit Wasser und Natronlauge verrührt, daß die fertige Lösung 6—8% Alkali, 7—8% Zellulose enthält. Hierbei findet gewöhnlich die beim Herstellen der

Alkalizellulose abfallende Lauge nach Verdünnen Verwendung. Mitunter wird auch dieser Löseprozeß im Werner-Pfleiderer vorgenommen.

Die Viskose-Zerreibmaschinen der Maschinenfabrik A. Neidig, Mannheim, weichen von dem Prinzip der bisher zur Homogenisierung knolliger Lösungen verwendeten Misch- und Knetmaschinen grundsätzlich ab, sie besitzen im Innern mehrere abwechselnd rotierende und stillstehende Mahlscheiben mit stufenweise abgesetzten, verschieden großen Lochungen. Die knollige Lösung wird mittels einer besonderen Zahnradpumpe zugeführt und muß die gelochten Mahlscheiben passieren. Dadurch, daß die Scheiben sich aneinander vorbeibewegen, tritt ein häufig sich wiederholendes Zerschneiden der Knollen ein, so daß die Lösung die Maschine in einem vollständig knollenfreien, homogenen Zustande verläßt. Besonders unterstützt wird dies noch dadurch, daß die Lösung nach dem Passieren des Mahlscheibensystems noch durch einen engen Ringspalt durchtreten muß, der durch eine ringförmige Auflage und einen darauf gepreßten Teller entsteht.

Meist sieht man jedoch für die Auflösung besondere mit Rührwerk versehene Mischkesselauflöser vor (vgl. Abb. 15, 16).

In manchen Anlagen werden verschiedene Chargen erst vor der Verwendung gemischt, um höhere Gleichmäßigkeit zu erzielen. Hierfür verwendet man Kessel mit Rührwerk, die eigentlichen Mischer wie Abb. 17.

Abb. 18 zeigt eine Anlage zur Herstellung der Viskose (Viskosestation). Die vorgereifte Alkalizellulose wird durch den Deckel *d* in die Sulfidiertrummel *a* gefüllt und diese dann in Rotation versetzt. Dann wird der in *b* abgemessene Schwefelkohlenstoff zugegeben. Nach beendeter Sulfidierung wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff durch die Hohlwelle *c* abgesaugt und das fertige Xanthat durch den Trichter *e* in die Auflöser *f* geschüttet. Die abgemessenen Mengen von Wasser und Natronlauge werden aus den neben der Sulfidiertrummel stehenden Kesseln zugegeben und nach beendeter Auflösung die nunmehr fertige Viskose nach Filtration zur Nachreife in die Kessel *g* und *h* gedrückt.

Es folgt das Filtrieren der Viskose. Beim Umsetzen der Alkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff bleiben stets kleine Fäserchen unangegriffen, die sich infolgedessen beim Durchrühren der filtrierte Masse mit verdünnter Natronlauge darin nicht lösen und die Spinddüsen verstopfen würden. Ferner enthält Viskose

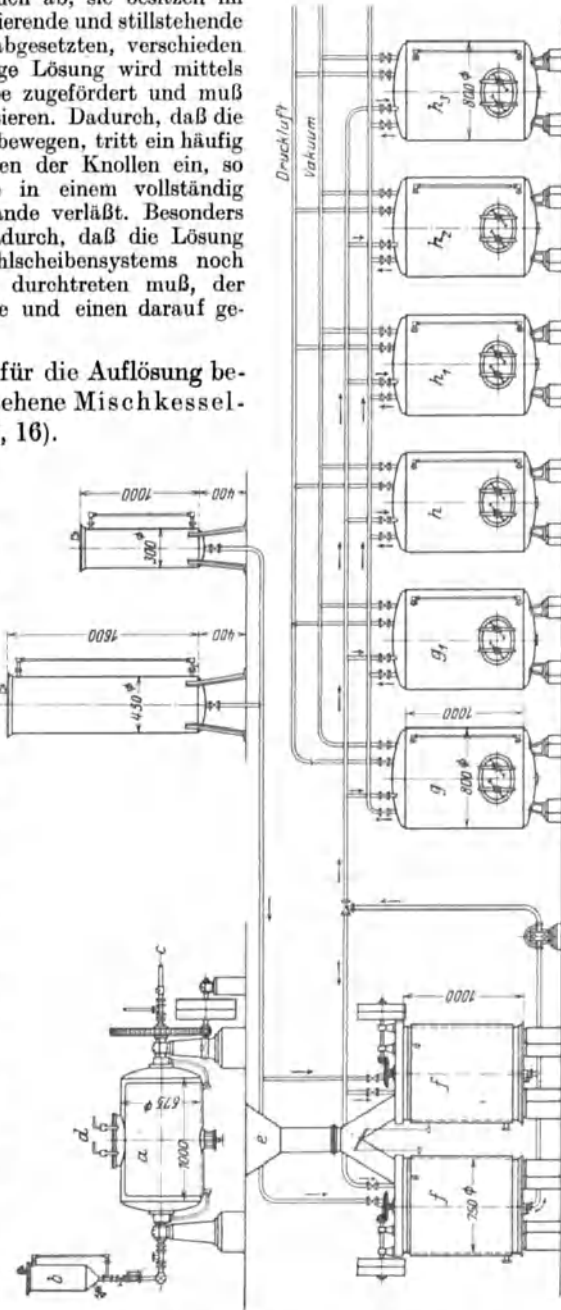


Abb. 18. Anlage zur Herstellung der Viskose. (Nach J. Eggert; Herstellung der Viskose.)

stets mechanische Verunreinigungen, abgesplitterte Teilchen aus der Rohrleitung oder sonstiger Gefäße, mit denen sie in Berührung gekommen ist. Von sorgfältigem Filtrieren hängt daher sehr wesentlich die Güte und Gleichmäßigkeit des fertigen Fabrikats ab. Man filtert mit Hilfe der üblichen Filterpresse (Abb. 19) unter Verwendung von geeigneten Tüchern (meist Barchent oder Leinwand) gewöhnlich mindestens zweimal: einmal vor dem Reifekessel und nochmals unmittelbar vor dem Verspinnen; besser wird das Filtrieren wiederholt, im ganzen bis zu 4mal.

Schließlich gelangt dann die Viskose in die Reifekessel, die vorteilhaft noch mit Rührwerk versehen sind. In diesem Kessel sorgt man durch mäßiges Vakuum dafür, die Viskose möglichst luftfrei zu bekommen. Man hält während des Reifens möglichst gleichmäßige niedere Temperatur inne.

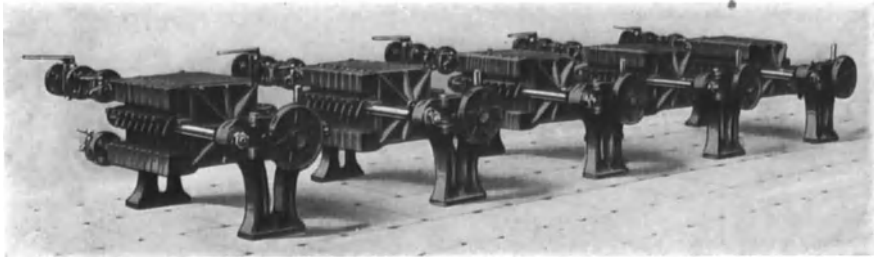


Abb. 19. Filterpressen. (Maschinenfabrik Sangerhausen A.-G., Sangerhausen.)

Ist schließlich der gewünschte Reifegrad erreicht, so wird die Viskose in den Druckluftkessel gebracht, um von hier den Spinnmaschinen zugeführt zu werden.

Die Spinnmaschinen, seien es Spulen- oder Topfspinnmaschinen, sind so gebaut, daß eine große Anzahl von Spinnereinheiten (oder Spindeln) — zwischen 24 und 60 — zu einem einheitlichen Komplex mit gemeinsamem Antrieb vereinigt sind. Die Spinnmaschinen sind serienweise in Reihen im Spinnsaal so aufgestellt, daß sie von beiden Seiten bequem zugänglich sind. Der Antrieb erfolgt gewöhnlich für alle Maschinen gemeinsam durch eine an der Wand des Spinnsaals entlanglaufende Transmission. Sehr wichtig für den Betrieb ist eine gute Ventilation des Spinnsaals, da die beim Spinnprozeß entstehenden Abgase (hauptsächlich Schwefelwasserstoff) für die Arbeiter sehr schädlich sind und besonders leicht gefährliche Augenentzündungen hervorrufen. Über den Spinntischen sind daher gewöhnlich weite Abzugstrichter aus lackiertem Blech angebracht, die die Abgase mit Hilfe eines kräftigen Ventilators absaugen. Die Abgase werden entweder direkt mit Hilfe einer genügend hohen Esse ins Freie geleitet oder unter die Feuerung geschickt. Versuche zur Wiedergewinnung des CS_2 aus den Abgasen (oder der ersten Waschwässer der Seide) mittels Absorptionskohlen oder Waschflüssigkeiten haben noch keinen vollen Erfolg verzeichnen können. (Die Schwefelkohlenstoffwiedergewinnung ist nur dann wirtschaftlich, wenn ganz junge Viskose versponnen wird, da nur dann die Konzentration an CS_2 genügend hoch ist¹⁾).

Die Viskose gelangt mittels Druckluft von etwa 1,5—3 Atm. vom Reifekessel zum Spinnsaal und wird hier durch Rohrverzweigungen auf die einzelnen Spinntische verteilt. Zunächst passiert nun die Lösung eine Vorrichtung, die den Zu-

¹⁾ Vgl. Weißenberger: Dtsch. Faserst. u. Spinnpfl. Bd. 5, S. 65.

fluß der Viskosemenge genau reguliert, so daß in gleichen Zeitabschnitten stets gleiche Mengen Spinnflüssigkeit der Düse eingeführt werden, um damit (gleichmäßige Konzentration der Spinnlösung vorausgesetzt) stets einen absolut gleichmäßigen Faden zu erzielen. Für diesen Zweck sind die verschiedensten Fördereinrichtungen vorgeschlagen worden¹⁾, angewandt werden heute in der Technik eigentlich ausschließlich Regulierpumpen. Den einen Typ bilden die Zahnradpumpen (Abb. 20 und 21). Bei ihnen wird die Viskose durch zwei sich gegen-

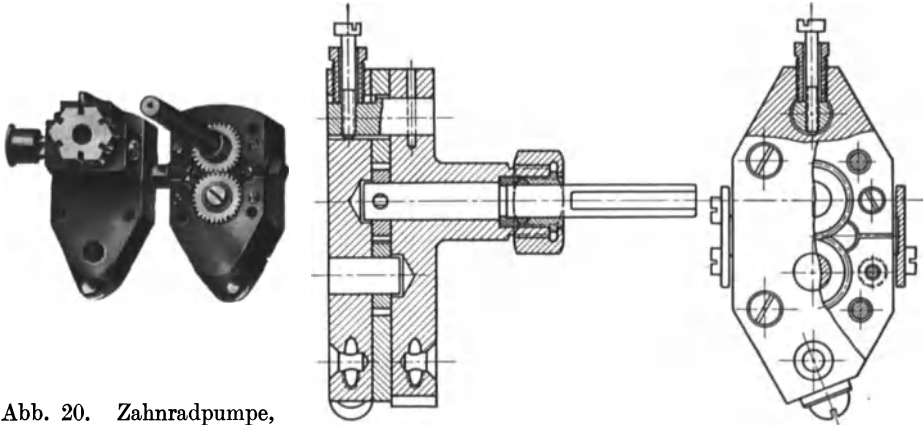


Abb. 20. Zahnradpumpe,
Ansicht.

(Arendt & Weicher, Berlin.) Abb. 21. Verstellbare Spinnpumpe. (Fr. A. Neidig, Mannheim.)

einander drehende Zahnräder mitgenommen. In neuerer Zeit werden z. B. von Neidig auch verstellbare Zahnradpumpen hergestellt.

Die zweite Pumpenart, die Kolbenpumpen, z. B. des brit. Patents 1787/07 (Abb. 22), wirken so, daß durch Drehung eines schiefen Zylinders

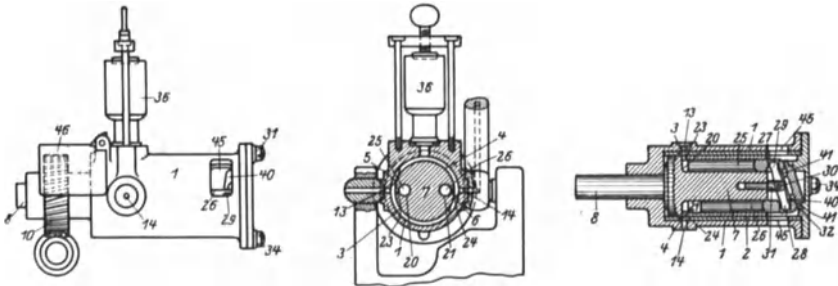


Abb. 22. Zweikolben-Spinnpumpe (mit Druckausgleichsgefäß).

die Viskose in zwei Hohlräume dauernd angesaugt und wieder weitergepreßt wird (die neueren Pumpen haben mehrere Kolben). Alle anderen Fördereinrichtungen haben heute kaum mehr als historisches Interesse.

Abb. 22 links ist die Ansicht von der Seite, in der Mitte ein Querschnitt und rechts ein Längsschnitt von einer Pumpe (oder Zuflußregelungsapparat) mit 2 Zylindern und 2 Kolben.

1 ist das Gehäuse der Apparatur, das innen zylindrisch ist und in dem sich ein Einsatz befindet, in welchem die Zuflußöffnung 3 und die Abflußöffnung 4 angebracht sind; diese beiden Öffnungen sind Teile eines Kreises, dessen Unterbrechungen die Teile 5 und 6 der

¹⁾ Z. B. Topham: D.R.P. 138 507.

Gehäusewandung sind. Der zylindrische Bolzen 7 paßt genau in den Einsatz, ist durch eine Spindel 8 verlängert und wird durch das entsprechende Zahnrad 10 in Bewegung gesetzt. In der Gehäusewandung, in Verbindung mit der Zuflußöffnung 3, befindet sich die Öffnung 13, an der die Viskose in die Apparatur eintreten soll, ebenso, aber in Verbindung mit der Abflußöffnung 4, befindet sich in der Gehäusewand die Öffnung 14, an der die Viskose ausfließen soll.

In dem obengenannten zylindrischen Bolzen 7 sind zwei zylindrische Höhlungen 20 und 21, mit Öffnungen 23 und 24, die zu den Zufluß- bzw. Ausflußöffnungen 3 und 4 führen. In jedem von diesen Zylindern befindet sich ein Kolben 25 bzw. 26, diese liegen bei 27 und 28 auf dem Hebel 29 auf, der im Punkt 30 an dem Zapfen 31 aufgehängt ist, dieser Zapfen 31 ist an dem Bolzen 7 befestigt. Dadurch können die Kolben 25 bzw. 26 sich in den Zylindern hin und her bewegen. Die genannten Kolben 25, 26 werden angetrieben durch die Scheibe 32, die an dem Deckel des Gehäuses 1 angebracht ist. Die Antriebscheibe 32 ist so angelegt, daß die damit bewegten Kolben 25 und 26 angezogen werden — also Saugwirkung ausüben —, wenn die Öffnungen 23 und 24 mit der Zuflußöffnung 3 verbunden sind und daß die Kolben in stoßende Bewegung versetzt werden — also Druckwirkung ausüben, wenn die Öffnungen 23 und 24 mit der Abflußöffnung 4 in Verbindung stehen. Um das Abfließen möglichst zu regulieren, kann man an den Abfluß 4 ein Gefäß anschließen, am besten eine Glasflasche 36, deren Öffnung von einer Schraube fest angepreßt wird.

Wenn der Apparat in Betrieb ist, kommen durch die Rotation des zylindrischen Bolzens 7 die Öffnungen 23 und 24 nacheinander in Verbindung mit der Zuflußöffnung; gleichzeitig machen die entsprechenden Kolben saugende Bewegung, dann passieren sie die Abflußöffnung 4, während die Antriebscheibe 32 auf die betreffenden Kolben die drückende Bewegung überträgt. Dadurch zieht also jeder Kolben nacheinander die Viskose in den Zylinder ein und stößt sie wieder aus.

Derartige Vorrichtungen komplizieren natürlich den Betrieb nicht unwesentlich, da sie an jeder einzelnen Zapfstelle angebracht werden müssen. Sie sind nur notwendig, weil es nicht gelingt, Viskose von stets der gleichen Viskosität herzustellen und den Druck in allen Teilen der Spinnapparatur stets gleich zu halten.

Da auf dem Wege durch die Rohrleitungen immer noch Gelegenheit vorhanden ist, daß Verunreinigungen in Gestalt von Partikelchen angegriffener Rohrleitung oder Reste alter Spinnlösungen in die Viskose gelangen, die die Düse verstopfen würden, so befindet sich unmittelbar vor der Spinnöffnung nochmals ein Filter. Hinter diesen kommt die Viskose nur noch mit Glas oder Hartgummi u. ä. bzw. dem Düsenmaterial in Berührung, so daß eine neuerliche Verschmutzung unmöglich ist. Das Filter selbst besteht aus Hartgummi oder einem ähnlichen Material, das nur wenig unter dem Einfluß der Viskose quillt, aber jedenfalls nichts an sie abgibt. Hierfür kommen entweder runde oder ovale Plattenfilter (c in Abb. 27) in Betracht, oder die „Filterkerze“ von Ch. F. Topham, D.R.P. 125947 (Abb. 23). Fast überall hat man die Kerzenfilter anfänglich probiert, dann aber zum Teil aufgegeben, da sie den Betrieb zu sehr komplizieren.

Die Spinnlösung tritt durch einen Mittelkanal in die eigentliche Kerze ein, und durch einen seitlichen Kanal an die Oberfläche der Kerze, die mit zahlreichen Längs- und Querrillen versehen und mit Filtrierleinwand und Batist fest umwunden ist. Dahinter kommen meist Bleirohre (Glas und Hartgummimaterial sind sehr kostspielig).

Die Spinnlösung verbreitet sich in den Rillen auf der Kerzenoberfläche, dringt durch das Filtermaterial in den Hohlraum der die Kerze umgebenden Hülse und von da durch das Rohr der Düse, wie Abb. 23 veranschaulicht.

Abb. 24 zeigt die Befestigung der Spinndüse an die Glaszuleitung mittels Hartgummi (Spinnpfeife).

Die Düse hat ebenfalls im Laufe der Zeit eine Reihe von Wandlungen durchgemacht. Da das Ziel der Fabrikation ein seidenartiges Produkt ist, so muß man zunächst einmal den Faden annähernd ebenso dünn machen wie natürliche Seide. Ein solcher Faden hat jedoch eine so geringe absolute Festigkeit, daß es unmöglich wäre, ihn für sich aufzuspulen und weiterzuverarbeiten. Man ist daher gezwungen, eine größere Zahl von Einzelfäden zu einem Bündel zusammenzufassen. Anfangs spannt man jeden Einzelfaden aus einer besonderen

Glaskapillare. Die für ein Bündel (Hauptfaden) bestimmten Einzeldüsen wurden an einem gemeinsamen Rohr mit seitlichen Ansätzen, einem sog. „Spinnkamm“, befestigt. Demgegenüber bedeutete es einen großen Fortschritt, als man auf den Gedanken kam, einen Hauptfaden aus einer einzigen sog. Gruppendüse (Abb. 25) zu spinnen, die so viel Öffnungen besitzt, als der Hauptfaden Einzel-fädenerhalten soll. Diese Gruppendüsen werden mittels einer Verschraubung (z. B. Hartgummi) an dem Viskosezuführungsrohr befestigt. Meist legt man zur letzten Filtration der Spinnlösung noch ein passend zugeschnittenes Batistläppchen hinein. Diese Unterteilung des Hauptfadens in Einzelfäden hat folgenden Vorteil. Weil der einzelne Kunstseidenfaden glasartig durchsichtig ist, besitzt er keine Deckkraft. Erst durch die Vergrößerung der Oberfläche infolge der Teilung in Einzelfäden wird die Lichtreflexion und damit die Deckkraft stark vermehrt. Allerdings muß der so zerlegte Faden, um seine Weiterverarbeitung überhaupt zu ermöglichen, erst wieder zu einem festen Zwirn zusammengedreht werden. Je mehr man den Faden unterteilt, um so bessere Deckkraft zeigt er also, um so diffiziler ist allerdings auch die Fabrikation. Zurzeit sind folgende Fadenzahlen üblich (Turiner Titer: Gramm pro 9000 m).

Deniers	Fadenzahl
90	14
120	18
150	24
180	50
220	
240	
240	
300	

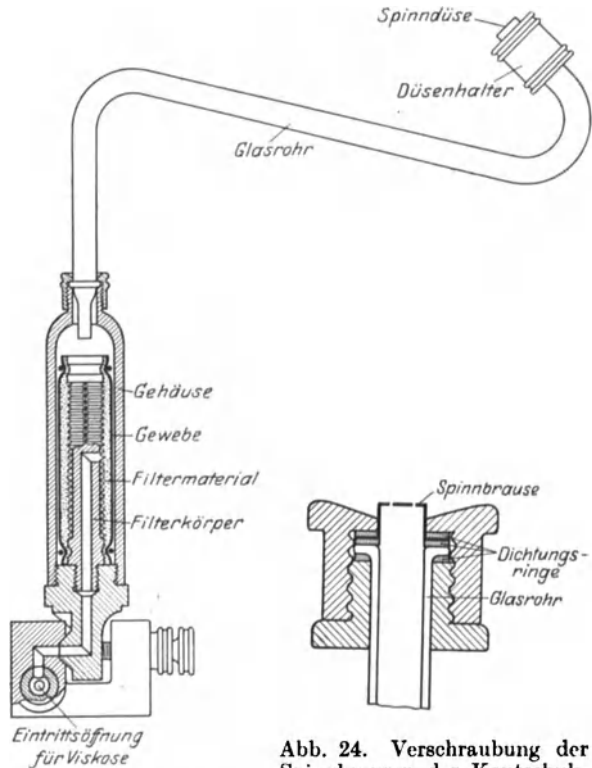


Abb. 23. Filterkerze. (Traun, Harburg.)

Abb. 24. Verschraubung der Spinnbräusen der Kautschukwerke. (Dr. Heinr. Traun u. Söhne, Hamburg.)

Die Gruppendüsen haben den Nachteil, daß man, wenn sich ein oder mehrere Löcher verstopft haben, den ganzen Hauptfaden abreißen muß; denn da die Fördergeschwindigkeit konstant ist, tritt mehr Viskose durch die offenen Löcher und diese Einzelfäden werden dicker. Die Vereinfachung des ganzen Spinnbetriebes ist aber so groß, daß dieser Nachteil ihrer allgemeinen Verbreitung nicht hindernd im Wege stehen konnte.

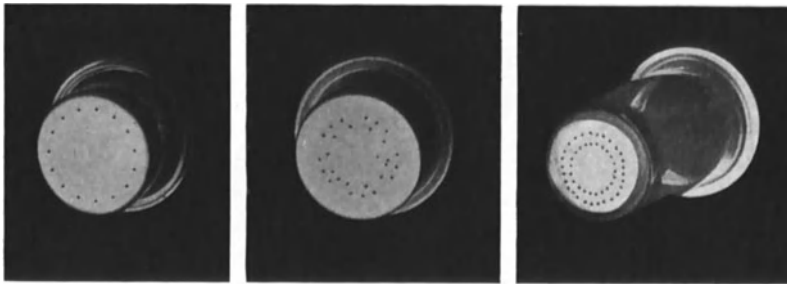
Als Material für diese Gruppendüsen kam vor dem Kriege eigentlich nur Platin, am besten mit Gold legiert, in Betracht. Dieses Material wird weder von der Säure des Fällbads noch vom Schwefelalkali der Viskose angegriffen und läßt sich leicht durch Ausglühen reinigen. Es verbiegt sich, wenn es mit Gold legiert ist, nicht so leicht wie reines Platin. Ferner lassen sich infolge seiner Härteeigenschaften die Spinnöffnungen leicht einbohren, die man gewöhnlich 0,1 mm weit macht. Als Ersatz für Platingold kommen nur andere Legierungen mit Gold

(z. B. Goldpalladium) oder Porzellan in Betracht. Für manche Zwecke (aber nicht immer) lassen sich auch Düsen aus Glas verwenden (Dr. Geißler, Bonn).

Die erforderlichen Öffnungen stellt man z. B. nach dem D. R. P. 96060 durch Einschmelzen entsprechend dimensionierter Metalldrähte her, die nachher durch Säuren herausgelöst werden.

Glasdüsen besitzen ja nun zwar ebenso große chemische Widerstandsfähigkeit wie Platindüsen; auch mechanisch sind sie, abgesehen von ihrer Zerbrechlichkeit, vorzüglich geeignet; aber sie haben wie alle genannten Düsen, gegenüber denen aus Edelmetall, außer der Dicke der durchbohrten Platte, die einen höheren Druck auf die Spinnlösung erfordert, den Nachteil, daß sie sich viel schwerer reinigen lassen als Platindüsen; diese werden einfach kurze Zeit mit heißer Schwefelsäure behandelt, abgewaschen, ausgeglüht und sind dann für den Betrieb wieder brauchbar.

Ein sehr wesentlicher Punkt ist noch die präzise, gratfreie Bohrung der Löcher, wie sie sich auch nur in dünnen Metallscheiben erzielen läßt. Zur Kontrolle durchleuchtet man sie mit einer Bogenlampe, die auf einem Projektionsschirm ein vergrößertes Bild entwirft, und bohrt mit einer entsprechend feinen Nadel nach.



Platin

Bronze

Glas

Abb. 25. Spinndüsen.

In Gemeinschaft mit der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau a. M., hat die Firma E. Leitz in Wetzlar neuerdings einen Spinndüsen-Prüfapparat (Abb. 26) gebaut, welcher gestattet, die feinen Löcher in den Spinndüsen aus Edelmetall rasch und genau zu prüfen.

Auf einer optischen Bank sind montiert: der Beleuchtungsapparat, ein Zentralstativ, welches die Optik und die zu untersuchenden Düsen trägt, und dahinter ein Spiegel, der das Bild auf eine senkrecht zur optischen Achse unmitttelbar vor dem Prüfer montierte Mattscheibe wirft. Dies hat den Vorteil, daß der Prüfer das Bild beobachten und gleichzeitig den Apparat bedienen kann. Die Düsen werden in einen, auf dem Zentralstativ angebrachten drehbaren Halter gesetzt; durch eine Teilung des Lichtwegs wird erreicht, daß gleichzeitig jedes Loch von oben durchleuchtet und der Düsenboden von unten her beleuchtet wird.

Der Prüfer dreht die Düse mit der rechten Hand, bis Loch auf Loch in 130—150facher Vergrößerung auf der Mattscheibe erscheint, während gleichzeitig seine linke Hand mit Hilfe der Feinstellschraube die scharfe Einstellung auf der Mattscheibe bewirkt. Bei einiger Übung und Erfahrung kann man ohne Ermüdung des Auges bequem 5—8000 Löcher in acht Stunden auf Rundung und Sauberkeit nachprüfen.

Alle komplizierten Verbesserungen, die man an den Düsen hat anbringen wollen, haben sich nicht in der Praxis einzuführen vermocht. So haben Bernstein und andere¹⁾ Düsen mit in ihrer Größe veränderlichen Spinnöffnungen angegeben. Hömberg²⁾ will nicht kreisrunde, sondern unregelmäßig geformte Düsenlöcher verwandt wissen, um durch die größere Oberfläche ein besonderes Glitzern der Seide zu erzielen.

Die Société Linkmeyer umgibt nach D.R.P. 168830 jede Einzeldüse mit einem kleinen Behälter, durch welchen das Fällmittel zugeleitet wird, so daß der aus der Düse austretende Viskosestrahl jedesmal von frischem Fällbad umhüllt ist, das ihn mitführt.

¹⁾ D.R.P. 216391, 221572.

²⁾ Blg. Patent 168556.

Die Erfindung, die noch am ehesten lebensfähig sein könnte, ist die Strehlenertsche Idee¹⁾, den Düsenkopf rotieren zu lassen, um so den Faden in einem Arbeitsgang zu spinnen und gleich zu verzwirren. Aber selbst dieser Vorteil hat nicht genügt, um die Fabriken ihre Bedenken gegen eine neuerliche Komplikation der Spinnmaschinen überwinden zu lassen.

Für die Art der Fadenführung im Bad gibt es gleichfalls eine Reihe von Patenten, die in der Praxis nicht oder kaum beachtet worden sind. Gewöhnlich spinnst man in senkrechter Richtung (siehe Abb. 27) von unten nach oben. Um zu verhindern, daß abgerissene Einzeläden den Anschluß an den Hauptfaden nicht wiederfinden, hat man vorgeschlagen, die Spinnrichtung anfänglich umzukehren, d. h. zunächst von oben nach unten zu spinnen, wobei dann allerdings später die Fadenrichtung durch Leitwalzen oder Knierohre wieder umgekehrt werden muß, oder bei horizontalem Spinnbad diesem eine starke Strömung zu erteilen. Derartige Vorrichtungen beanspruchen jedoch in jedem Fall den frischen Faden im Augenblick seines Entstehens zu stark.

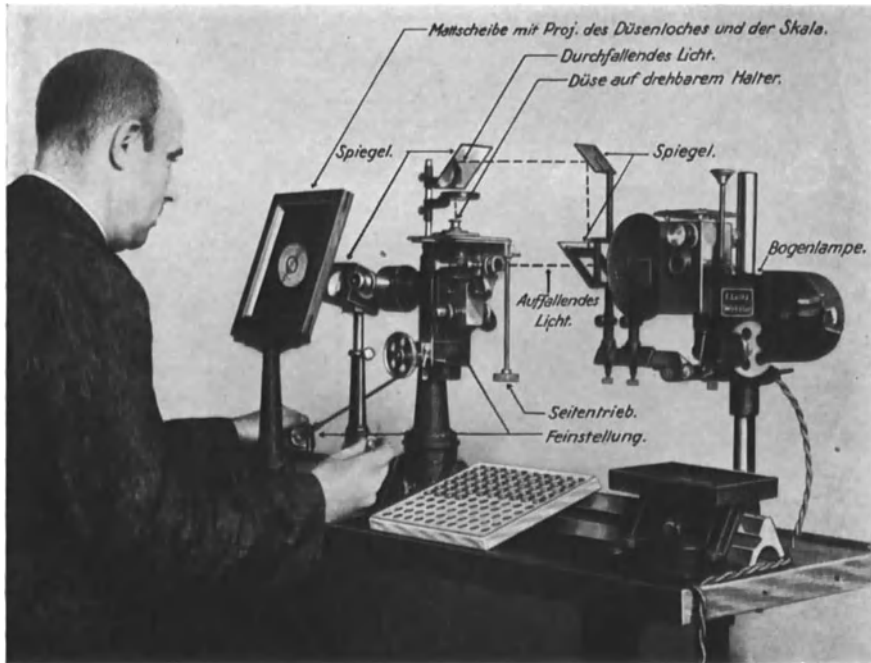


Abb. 26. Projektionsapparat zum Messen und Prüfen der Löcher in Metall-Spinndüsen.
(E. Leitz, Wetzlar und W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau a. M.)

Notwendig ist eine dauernde Erneuerung des Fällbads. Im allgemeinen pumpt man es mit Hilfe von Säurepumpen in langsamem Tempo durch Sammelbehälter, in denen es durch Zugabe neuer Säure regeneriert und gleichzeitig durch inliegende Bleischlangen auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Für den Transport der Spinnbäder dienen Zentrifugalpumpen aus Blei. Die Strecke, die der Faden im Fällbad zurücklegt, ist verschieden, beträgt aber meist etwa 10 cm, dann wird er mit Hilfe gläserner Fadenführer (*h* und *i* in Abb. 27), der Aufwickelvorrichtung zugeführt.

Es gibt 2 Maschinentypen, die um den Vorrang streiten, die Spulen- und die Zentrifugenspinnmaschine. Beide unterscheiden sich nur in der Art, den gefällten Faden aufzuwickeln. Bei den Spulenspinnmaschinen (Abb. 27) besteht die Aufwickelvorrichtung aus Walzen *l* verschiedensten

¹⁾ D.R.P. 96208, 101844, 101573.

Materials und der verschiedensten Größen. Der letzte unmittelbar vor der Spule befindliche Fadenführer *i* erhält eine hin- und hergehende Bewegung, um eine gleichmäßige Bewicklung der Spule zu bewirken. Der Antrieb dieser Fadenführer erfolgt häufig mittels herzförmiger Exzenter *r*. Man bewerkstelligt diese Umsteuerung auch mit einem sog. Planetengetriebe, das auf den Umkehrpunkten den schnellsten und zwischen ihnen den langsamsten Gang hat.

Die Viskoselösung tritt durch ein nahtloses Mannesmannrohr *a* in die Maschine ein, geht dann durch die sog. Pumpenbrücke zur Zahnradpumpe *b*. An Steile dieser Zahnradpumpen werden Zwei- oder Mehrkolbenspinnpumpen verwendet. Die Pumpe wird mit einer solchen Tourenzahl angetrieben, daß eine dem erstrebten Denier entsprechende Menge an Viskose gefördert wird. Von der Pumpe geht die Viskoselösung zum Filter *c*. Die Viskoselösung geht dann durch das Viskoseglasleitungsrohr *d* zum Hartgummidüsenhalter *e*. In diesem ist die Spinddüse eingeschraubt. Während des Spinnprozesses

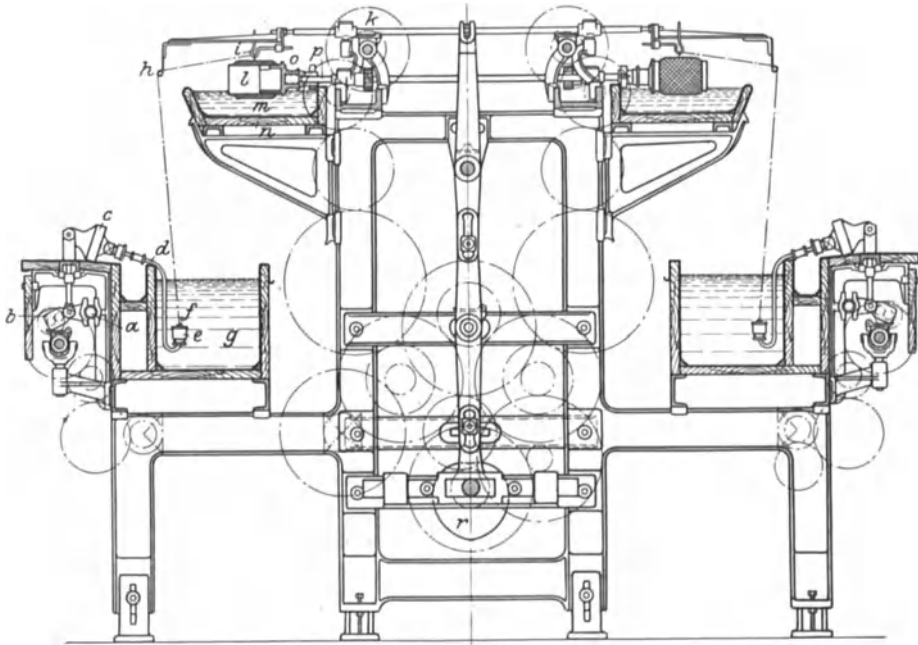


Abb. 27. Spulenspinnmaschine. (O. Kohorn & Co., Chemnitz.)

aucht diese Düse in das Spinnbad *g*. Die durch die Löcher der Düse *f* austretende Flüssigkeitsmenge wird durch das Spinnbad *g* koaguliert und in Form eines endlosen parallelen Fadenbündels abgezogen. Dieses läuft über die Fadenführer *h* zum Fadenführer *i*, welcher durch den Antrieb *k* eine hin- und hergehende Bewegung ausführt und die Seide in Form einer Kreuzspule auf der Spinnspule *l* aufwickelt. Die Spinnspule *l* rotiert im oberen Spinnbad *m*, welches sich im ebenfalls verbleiten Trog *n* befindet. Die Spinnspule *l* steckt auf dem Spulenhalter *o*, welcher von *p* aus angetrieben wird. Für jede Düse gehören 2 Spulenhalter, einer rechts- und einer linksgehend.

Die Leistungsfähigkeit einer solchen Maschine pro 24 Stunden bei 40 m Abzugsgeschwindigkeit, basiert auf einem Denier von 150, beträgt etwa 800 g pro Düse.

Notwendiger Kraftbedarf einer Maschine mit 100 Düsen, doppelseitig, 50 auf jeder Seite: 4 PS.

Die Geschwindigkeit des Fadenführers im Verhältnis zur Umdrehungsgeschwindigkeit der Spule stellt man vorteilhaft so ein, daß die Fäden sich unter möglichst großen Winkeln kreuzen (etwa ein Hin- und Hergang während dreier Umdrehungen). Die Fäden kleben dann weniger leicht aneinander, lassen sich infolgedessen besser abspulen und leichter auswaschen. Als Material für die

Spulen verwandte man Glas, auch Zelluloid, lackierte Pappe, lackiertes Aluminium u. ä. ist im Gebrauch. Doch blättern die lackierten Spulen den Lack leicht ab und werden unbrauchbar.

Zur Erleichterung des Auswaschens werden die Spulen häufig perforiert (s. Abb. 36). Längsgewellte Spulen nach dem Vorschlag der Gocher Ölmühle¹⁾ geben dem Faden ungleichmäßige Spannung. Der Spulendurchmesser beträgt beispielsweise 7 cm, ihre Länge 15 cm. Ihre Umdrehungsgeschwindigkeit richtet man so ein, daß der Faden mit einer Geschwindigkeit von ca. 40 m/min. abgezogen wird. Die Spulen werden gewöhnlich über einen Metall-, Porzellan- oder Glaskonus *o* aufgesteckt, der seinerseits von einer zentralen Welle *p* gedreht wird. Auf eine solche Spule kann man etwa 1000 bis höchstens 1700 m Faden (etwa 20 g) spinnen. An jedem Spinntisch befindet sich daher eine zweite Reihe von Spulen; auf ein Glockenzeichen legt der Arbeiter den Faden auf die frische Spule um und legt die vollgesponnene auf das Spulenaschgestell. Erfindungen, die auch das Umlegen mechanisch bewerkstelligen wollen, haben sich nicht einführen können.

Der Umstand, daß man auf diese Spulen nur verhältnismäßig wenig Faden aufspinnen kann, daß die Abzugsgeschwindigkeit infolge der Umfangsvergrößerung während des Spinnens rasch zunimmt und daß der Faden schließlich in vielen Lagen übereinander liegt, die beim Trocknen je nach ihrer Entfernung von der Spulenzwand ganz verschiedenem Zug ausgesetzt sind, dies alles hat dazu geführt, auch wesentlich größere Spulen zu verwenden. Diese sind gewöhnlich aus Glas (s. Abb. 37) und laufen auf Friktionsrollen. Zu diesem Zweck besitzen sie wulstartig verdickte Ränder. Sie zeigen zwar nicht die obenerwähnten Nachteile, sind jedoch teurer bei der Anschaffung und unhandlicher, besonders nachher beim Zwirnen.

Mit dem Spulverfahren konkurriert das Topfverfahren, das Einspinnen in schnell rotierende Spinntöpfe (Abb. 28), sog. „Spinnzentrifugen“ (Abb. 29 bis 32). Im Auslande, besonders in Amerika, ist dieses Verfahren z. T. das allein gebräuchliche. Es hat den Vorteil, die Zwirnerei mit den teuren Zwirnmaschinen und dem Mehraufwand an Arbeitslohn zu sparen; auch das Waschen der Seide ist bedeutend vereinfacht. Die schlechten Erfahrungen, die man z. T. mit diesem System gemacht hat, sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß nicht immer das geeignete Material für die Töpfe zur Verfügung stand und auch die Konstruktion nicht genug vervollkommen war. Infolgedessen ereignete es sich z. B., daß die mit großer Geschwindigkeit (etwa 5000 Touren pro Minute!) rotierenden Spinntöpfe von der Spindel absprangen oder in dem Topf der Faden durch schlechte Fadenführung nicht sauber an die Wand angelegt ist. Diese Übelstände lassen sich jedoch durch genügend sorgfältige Bauart auf ein Minimum reduzieren. Schwerwiegender ist der andere Nachteil, daß man kein völlig ideales Material für die Zentrifugen und den Antrieb hat, welches der dauernden Säurewirkung des Fällbades gewachsen wäre. Gut bewährt hat sich Aluminium von sehr hohem Reinheitsgrad, das mit Hartgummi ausgekleidet ist, weniger säurefeste Bronze. Die Gesamtansicht einer Zentrifugenmaschine gibt Abb. 29.

Die Viskoselösung tritt durch ein nahtloses Mannesmannrohr *VR* in die Maschine ein, geht durch die Pumpenbrücke zur Spinnpumpe *P*, deren Umlaufgeschwindigkeit auf den

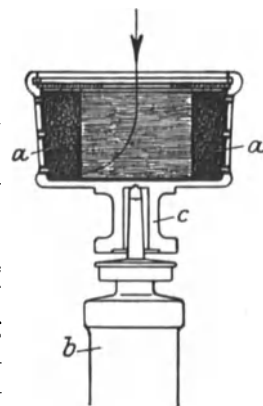


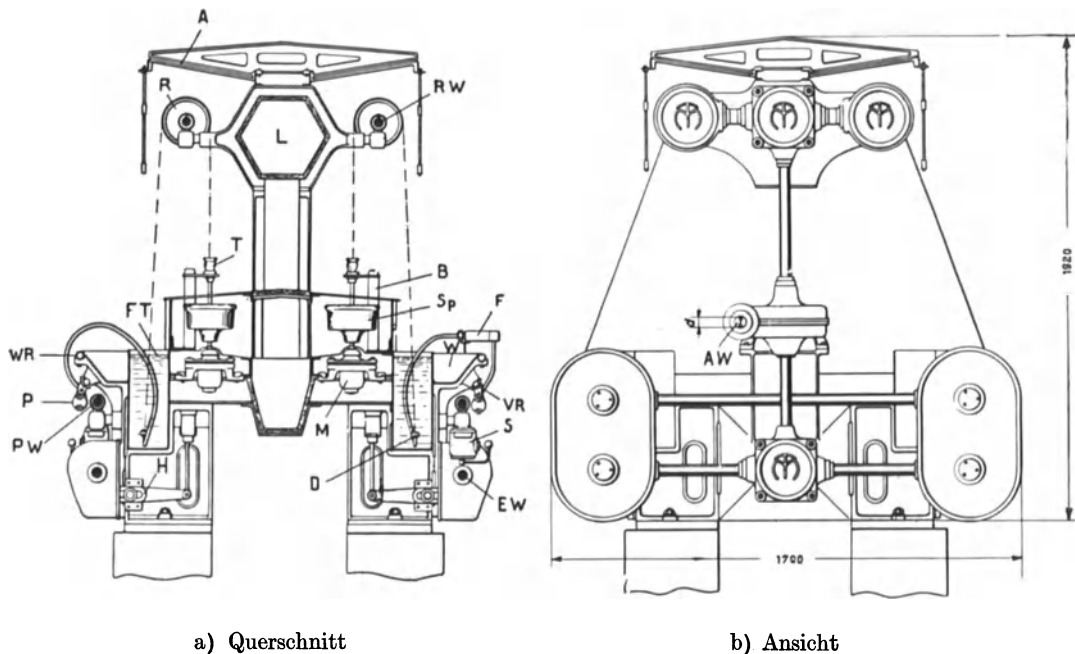
Abb. 28. Spinntopf.
Schnitt.

a Spinnkuchen,
b Zentrifugenmotor,
c Spinntopf.

¹⁾ D.R.P. 188910.

gewünschten Titer der Seide eingestellt ist, von *P* (ev. durch ein Filter *F*) zum Düsenhalter *D*. In diesen Düsenhalter ist die Spinddüse eingeschraubt. Dieser Düsenhalter taucht in das Spinnbad *FT*. Dieses Spinnbad befindet sich in einem verbleiten Troge. Es kann durch eine Heizschlange auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Der Faden läuft zur Rolle *R* („Galette“). Der Faden geht jetzt vertikal nach abwärts und kommt in den Trichter *T*. Dieser Trichter wird durch die Changiervorrichtung *B* und *H* vertikal auf- und abbewegt. Dadurch wird der Faden im Topfe *Sp* in Form eines Kreuzkuchens abgelegt. Der Topf macht etwa 5000—6000 Touren pro Minute. Der Topf wird durch Einzelmotoren in Umdrehung gesetzt.

Die beim Spinnprozeß auftretenden lästigen Gase werden durch den horizontalen Kanal *L* durch einen Ventilator entfernt. Sobald im Topf die gewünschte Fadenmenge vorhanden ist, wird der Trichter hochgeklappt, der Topf von der Spindel abgezogen, der volle Topf durch Umstülpen auf eine Holzform seines Kuchens entleert und der Spinnprozeß mit dem jetzt leeren Topfe wieder fortgesetzt. Der umgestülpte Kuchen kommt nun auf eine Seidenweife und wird daselbst in Strangform umgehaspelt.



a) Querschnitt

b) Ansicht

Abb. 29. Zentrifugenspinnmaschine (elektrischer Einzelantrieb der Spinntöpfe, durchgehende Abzugswelle). (Maschinenfabrik Maurer, Breslau.)

Kraftverbrauch der Maschine: ca. $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ PS pro Zentrifugen-Aggregat.

Leistungsfähigkeit pro Spinnaggregat bei 50 m Abzugsgeschwindigkeit pro Minute auf Grund eines Seidentiters von 150 Denier ca. 1 kg Trockenware in 24 Stunden.

Die hohe Umlaufgeschwindigkeit der Zentrifugen bedingt besonders solide Aufstellung, um ein Schleudern zu vermeiden. Die Maschinenkonsole erhalten daher an den Auflagestellen starke Gummipuffer. Der aus den Düsen austretende Faden wird zunächst über Glasrollen geführt, deren Umlauf die Abzugsgeschwindigkeit des Fadens bestimmt, und wird dann von oben durch einen Trichter dem Zentrifugentopf zugeführt. Hier wird er zu einem sog. Spinnkuchen aufgewickelt. Das Verhältnis der Umfangsgeschwindigkeit der Glasrollen zur Umlaufgeschwindigkeit der Zentrifugen ergibt den Drall des Fadens, d. h. die Anzahl der Drehungen, die der Faden pro laufende Meter enthält. Die Glasrichter sitzen an auf und nieder gehenden

Changierungsbalken, sie übernehmen somit die Rolle des hin und her gehenden Fadenführers an den Spulenmaschinen. Der schwierigste Punkt an einer Zentrifugenmaschine ist der Antrieb der Spinttöpfe. Zum Beispiel erfolgt der Antrieb durch Schneckenradgetriebe. Die einzelnen Antriebe sind miteinander verbunden. Durch einen Handgriff lassen sie sich ausdrücken, um die vollgesponnenen Töpfe durch frische ersetzen zu können. Außer dieser Art des Antriebs hat man noch eine Anzahl anderer versucht, wie Zahnradübertragung und die durch einen an allen Zentrifugen gemeinsam vorbeistreichenden Riemen oder den Antrieb der Zentrifugen mit Wasserturbinen, wie Abb. 30 und 31 zeigt. Die vorteilhafteste, allerdings in der Anschaffung auch die teuerste Art des Antriebs dürfte wohl der Einzelantrieb jedes Topfes durch einen besonderen Elektromotor sein (Abb. 33 und 34).

Die aus den vollgesponnenen Töpfen durch Umstürzen entleerten Spinnkuchen setzt man auf kleine Holzbrettchen (die ev. in der Mitte eine wulstartige Erhöhung haben, um zu verhindern, daß die Kuchen während des Transportes herunterfallen). Die Kuchen mitsamt den Holzbrettchen werden dann auf die Haspelmaschinen gesetzt und abgehaspelt.

Die Spinnkuchen werden auf Spulenbänken vorgelegt, der Faden wird abgezogen über Bremsstäbe nach oben geführt und durch einen Fadenführer mit Changierbewegung auf die Haspel gelegt, welche aufwindet (Abb. 40). Jede Krone ist einzeln abstellbar durch Auslegen eines Hebels, der eine Ringscheibe abhebt und die Haspel durch ein Bremsband gleichzeitig zum Stillstand bringt. Die Haspeln bestehen aus 6 polierten Hartholzleisten, von denen je eine bzw. zwei in Richtung der Achse umgelegt werden können, um die gehaspelten Strähnen bequem abzunehmen. Zur genauen Erzielung der gewünschten Fadenlänge pro Strähne besitzt jede Haspel ein Zählwerk, welches durch Schnecke und Schneckenrad angetrieben wird; die Länge kann hierbei als Faden- oder Meterzahl abgelesen werden.

Das Abhaspeln muß sofort erfolgen, weil sonst das Fällbad an den Fäden eintrocknet und auskristallisiert. Dies schädigt natürlich den Faden in hohem Maß.

Im Gegensatz hierzu wird beim Spulenverfahren die gesponnene Seide zunächst gewaschen. Das Waschen der Seide geschieht entweder in großen mit Zu- und Ablauf versehenen Behältern, in denen die Spulen 2—6 Tage ruhig stehen bleiben, oder auf Gestellen, in welchen sie mit Wasser berieselt werden.

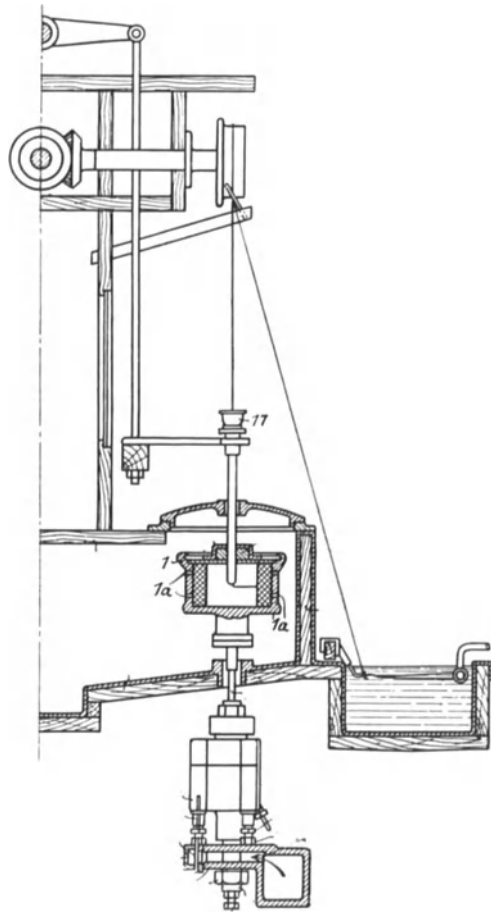


Abb. 30. Zentrifugenspinnmaschine mit Druckwasser- (Turbinen)antrieb. 17 der auf- und abgehende trichterförmige Fadenführer. 1 Spinttopf mit den Löchern 1a zum Entweichen der von den Fäden abgeschleuderten Spinnflüssigkeit.

Sehr zweckmäßig ist die Vorrichtung nach Fremery und Urban¹⁾ (D.R.P. 111409) (Abb. 35). Die Spulen werden derart in das Gestell gesetzt,

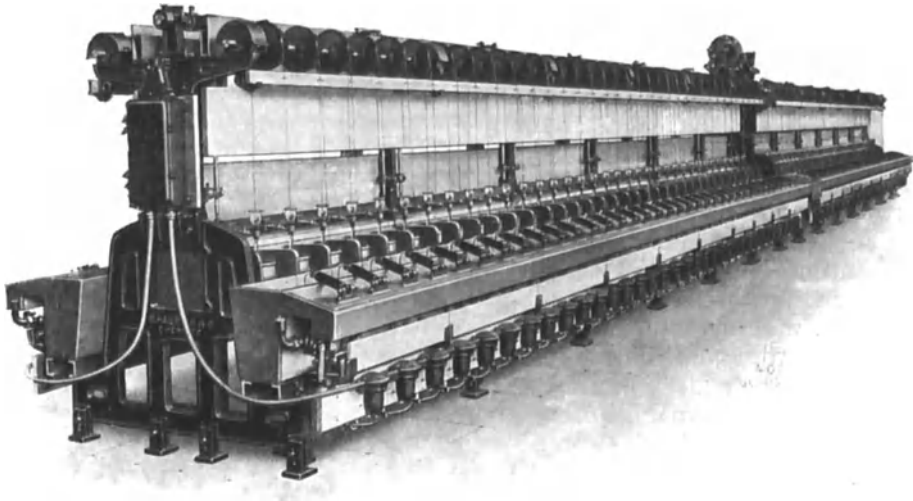


Abb. 31. Kunstseidentopfspinmaschine. (C. G. Haubold A.-G., Chemnitz.)

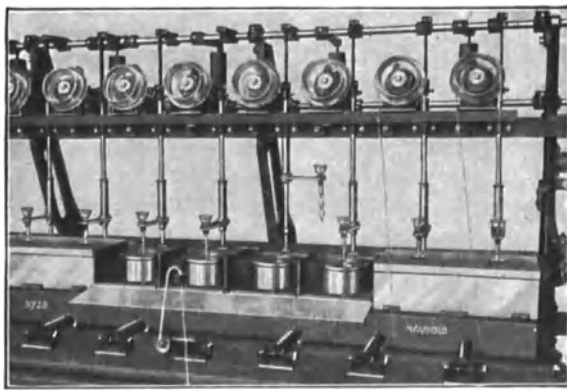


Abb. 32. Topfspinmaschine (Haubold). Ansicht von vorn. Bei der dritten Spinnstelle von links ist die Düse gerade herausgenommen und der Fadenführertrichter hochgeklappt, um den Spintopf auszuwechseln.

daß stets die am wenigsten ausgewaschene zu unterst zu liegen kommt. Hierbei genügen 4—6 Stunden zum vollständigen Auswaschen. Nach dem D.R.P. 404404 werden die Spulen auf übereinanderliegenden Stäben aufgesteckt. Von oben fließt Wasser auf die Spulen, die Stäbe samt den Spulen werden von unten nach oben geführt. Das Gegenstrom-

¹⁾ D.R.P. 111409.

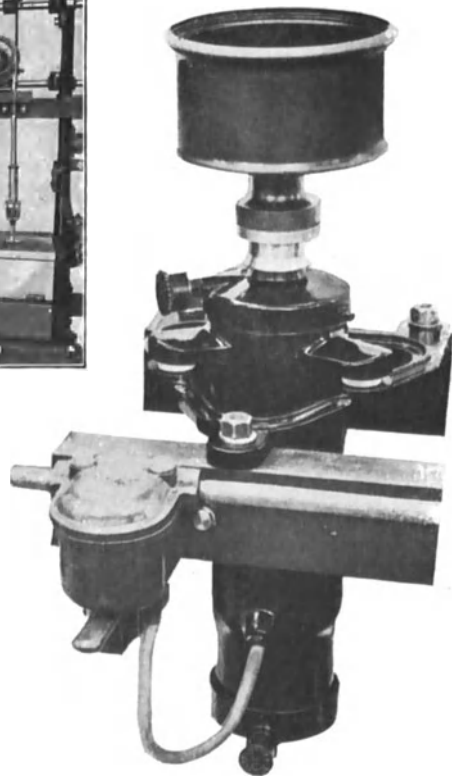


Abb. 33. Zentrifugentopf mit elektrischem Antrieb. Ansicht. (Berlin-Karlsruher Industrierwerke A.-G.)

prinzip gewährleistet, daß das am meisten angereicherte Wasser auf die trübe, säurehaltige Spule tropft.

Eine neuere Waschmaschine für Bobinen zeigt Abb. 36. Die Seide wird auf durchlöchernte Bobinen aufgesponnen und diese dann auf der Waschmaschine gegeneinander und gegen die Wand abgedichtet (mit Hilfe des Hebels 6). Dann wird Wasser entweder von innen unter Druck oder von außen her bei innerem Vakuum durch die Seidenschicht geschickt. Es soll dadurch Wasser und dann Arbeitszeit gespart werden. (Man kann mit einer Bobinenwäsche von 24 Stunden bei gutem Wasserumlauf rechnen und man braucht, sofern man nicht umspult, gegen 100 bis 150 Bobinen pro Spinnstelle.) Abkürzung der Waschzeit bedeutet also Wasserersparnis, Arbeitersparnis, Verminderung der Bobinenzahl pro Spinnstelle. Da der Wascheffekt aber nicht in dem Maße gefördert wird, um die Kosten einer Waschmaschine aufzuwiegen, ist man noch nicht zu einer allgemeinen Maschinenwäsche bei der Bobinenseide übergegangen.

Das Waschen erfolgt zweckmäßig in nächster Nähe der Spinnmaschinen. Komplizierte Waschorrichtungen mit Spulenbewegung, wie sie auch vorgeschlagen worden sind¹⁾, haben sich nicht einführen können. Eine Wiedergewinnung der ausgewaschenen Chemikalien kommt infolge ihres geringen Wertes und der niedrigen Konzentration nicht in Betracht. Dagegen kann es mitunter notwendig sein, sie unschädlich zu machen.

Abwässer von Viskosefabriken sind teils sauer (etwa $\frac{1}{2}$ g H_2SO_4 pro Liter), milchig von ausgeschiedenem Schwefel und enthalten freien H_2S , teils sind sie alkalisch und enthalten dann etwa $\frac{1}{2}$ g $NaOH$ bzw. Schwefelalkali pro Liter. Das Abwasser entsteht hauptsächlich bei der Nachbehandlung. Das Vorhandensein dieses Abwassers kann sehr unangenehm werden für Färbereien oder ähnliche chemische Fabriken in größerer Nähe an demselben Flußlauf. In solchem Fall müssen die Abwässer der Kunstseidenfabriken gefällt und großen Klärbassins zugeführt werden.

Wird Stapelfaser erzeugt, so schneidet man die Kunstseide gleich nach dem Spinnen oder nach dem Spülen mit warmem Wasser sofort von der Spule ab. Die Fäden werden hierbei dann entschwefelt, gewaschen, gebleicht, gesäuert, gespült und ohne Spannung getrocknet.

Bei dem beschriebenen Spulenverfahren wird die genügend gewaschene Seide (man prüft die gewaschenen Spulen mit Methylorange; sie dürfen dann



Abb. 34. Spinntopfmotor der Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H. 2 Hauptleitung, 5 Schaltergehäuse, 6 Schalthebel, 7 Motorzuleitung, 8 Aufsatzstück für den Spinntopf, 9 Schutzhaube, 11 Gummipuffer, 13 Motorgehäuse.

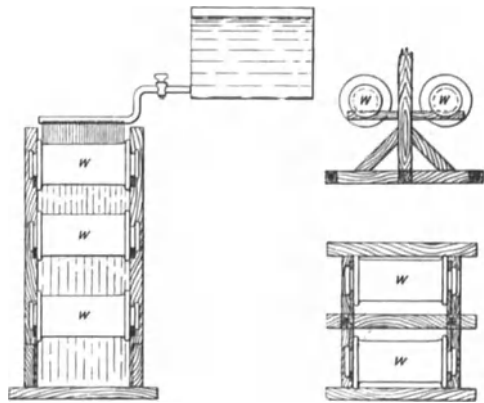


Abb. 35. Spulenwaschvorrichtung. w Walzen oder Bobinen.

¹⁾ Z. B. D.R.P. 165577.

nicht mehr rot werden) in Kammern oder Trockenschränken bei milder Temperatur (etwa 60°) getrocknet. Vorher (mitunter erst nach dem Ent-

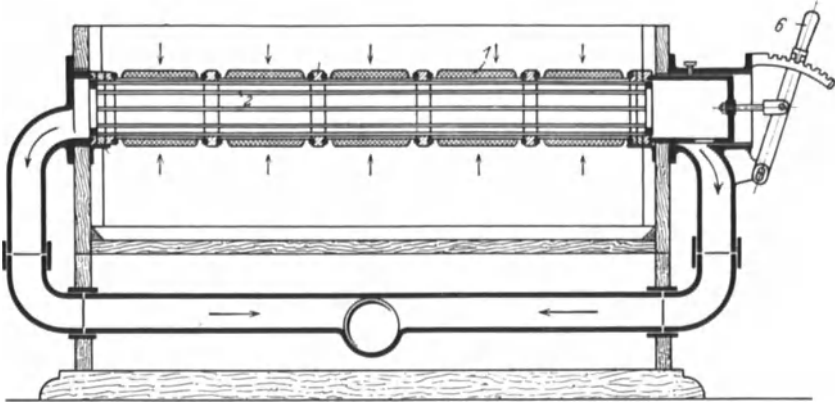


Abb. 36. Spulenzwaschmaschine. (O. Kohorn & Co.)

schwefeln, es wird dann beides auf den Spulen vorgenommen) wird die Seide vielfach noch auf den Spinnspulen geseift, indem man sie etwa $\frac{1}{3}$ Std.

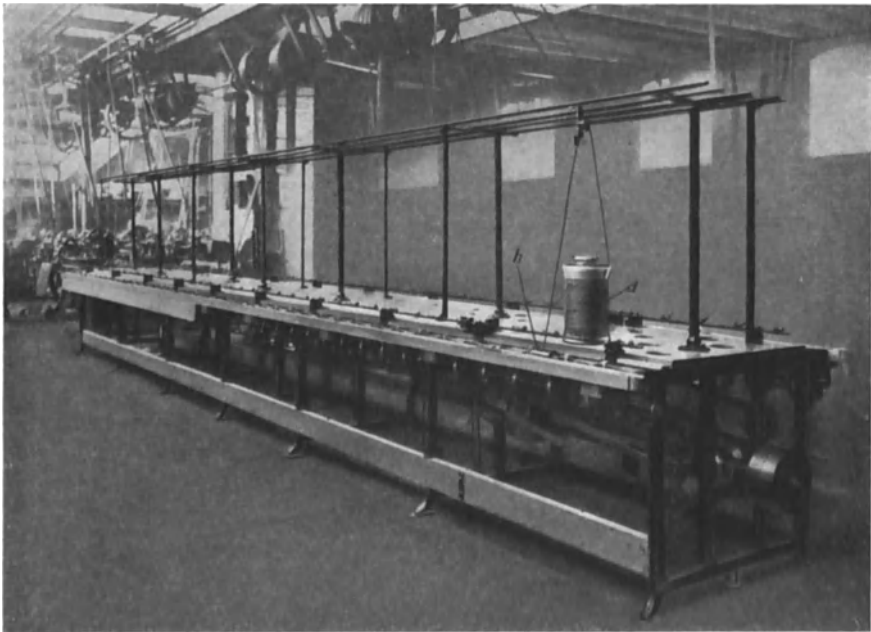


Abb. 37. Zwirnmaschine für Glaswalzen (34), älteres Modell, besonders für Vorzwirnung. (Gebr. Meyer, Maschinenfabrik, Barmen.)

lang in einem ca. 50° warmen Seifenbad (Marseiller Seife oder Monopulseife) bewegt. Hierdurch wird das Aneinanderkleben der Fäden vermindert; der einzelne Faden wird geschmeidiger. Er läßt sich dann leichter abspulen und leidet infolgedessen nicht so durch häufiges Reißen.

Nach dem Trocknen werden die Spulen gewöhnlich erst wieder in Feuchtkammern mit Wasserdampf oder feinen Sprayapparaten gefeuchtet, um sich gut zwirnen zu lassen. Seide, die auf große Spulen gesponnen wurde (Abb. 37), muß zu diesem Zweck erst noch auf kleinere Zwirns spulen umgespult werden. Für das nun folgende Zwirnen dienen entweder Etagezwirnmachines (Abb. 38 und 39) oder Ringzwirnmachines. Bei ersteren werden die mit ungezwirnter Seide bewickelten Spulen auf schnell rotierende Spindeln aufgesetzt, während die horizontal liegenden Aufwickelspulen für die gezwirnte Seide nur langsam rotieren.

Die (Abb. 39) auf der Spule *d* befindliche Seide wird durch die Drehung abgeschleudert, die Spule wird durch den Zwirnteller *e* auf der Spindel festgehalten. Die abgeschleuderte Seide erhält die Drehung, läuft über den Fadenführer, über die Changierung *g*, wird durch den Messingzylinder *h* aufgenommen und auf der sog. Zwirns pule nun in Form einer gezwirnten Kreuzspule aufgewickelt.

Leistungsfähigkeit einer derartigen Maschine von 360 Spindeln pro 8stündige Arbeitszeit, basiert auf einem Denier von 150 = ca. 50 kg.

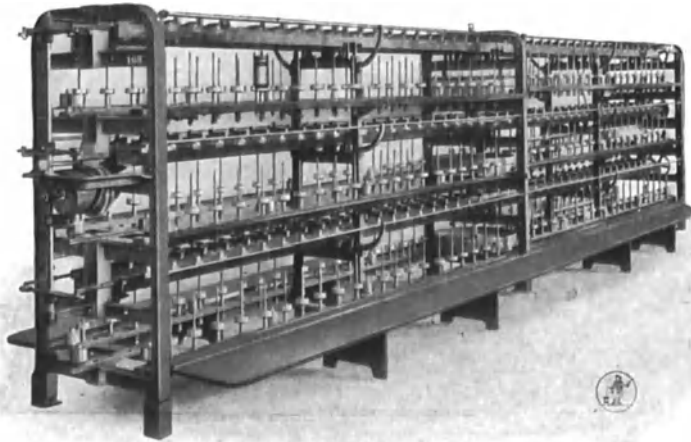


Abb. 38. Etagezwirnmachine, Ansicht. (Maschinenfabrik Hamel, Chemnitz.)

Die Maschinen sind ähnlich wie die Spinnmaschinen von beiden Seiten zugänglich und werden meist in mehreren übereinanderliegenden Etagen gebaut. In jeder Etage befindet sich beiderseits eine Reihe von Spindeln, die durch einen endlosen vorbeistreichenden Riemen angetrieben werden. Zur Spannung des Riemens dienen mehrere Spannrollen. Die Spulen, die die gezwirnte Seide aufnehmen, meist einfache Pappspulen, werden auf die sog. Lieferzylinder gelagert und von diesen mitgenommen. Durch emaillierte Fadenführer, die wieder mit Hilfe eines Planetengetriebes hin und her gehende Bewegung erhalten, werden die Fäden kreuzweise aufgewickelt.

Die gezwirnte Seide bringt man nun auf Haspelmachines (Abb. 40) in Strangform. Die Spulen werden auf die Ablaufbank *a* gesetzt, und die Seide, genau wie beim Umspulen, nach oben abgezogen. Der Faden wird durch die Öse einer selbsttätigen Abstellvorrichtung *d* und über einen hin und her gehenden Fadenführer *g* geführt und schließlich auf der Weife *i* in Kreuzwicklung aufgewunden. Reißt ein Faden oder ist eine Spule leergelaufen, so bewirkt die Sperrvorrichtung *d* ein Stillsetzen des Haspels. Die Länge des aufgewundenen Fadens zeigt ein durch Schneckenrad getriebenes Zählwerk *k* an; die Länge eines Stranges beträgt im

allgemeinen 900 m, heute vielfach das Doppelte und Dreifache. Ist die geforderte Meterzahl auf dem Haspel, so wird dieser ebenfalls selbsttätig ausgerückt.

Die Seidenstränge werden nun auf der Haspel an drei oder vier Stellen mit kurzen Baumwollfäden (wenigstens vor dem Kriege, heute meist mit Abfallseide)

„eingekapselt“ oder „gefitzt“ (zusammengebunden) und dann abgenommen.

Der Weifenumfang ist fast übereinstimmend 1,125 m, so daß der Strang beim Spulenverfahren einen Umfang von etwa 1,1 m hat. Anders beim Zentrifugenverfahren, bei dem der Strang erst nach dem Haspeln getrocknet wird. Dabei springt er beim Abnehmen vom Spannrahmen ein und es resultiert meist nur ein Strangumfang von etwa 1,0 m. Es gibt allerdings auch Fabriken, in denen man den Strang, damit rechnend, gleich so groß macht, daß der resultierende Strangumfang 1,1 m oder größer ist.

Beim Zentrifugenverfahren wird das Haspeln sogleich mit der noch vom Fällbad feuchten Seide vorgenommen. Wenn die

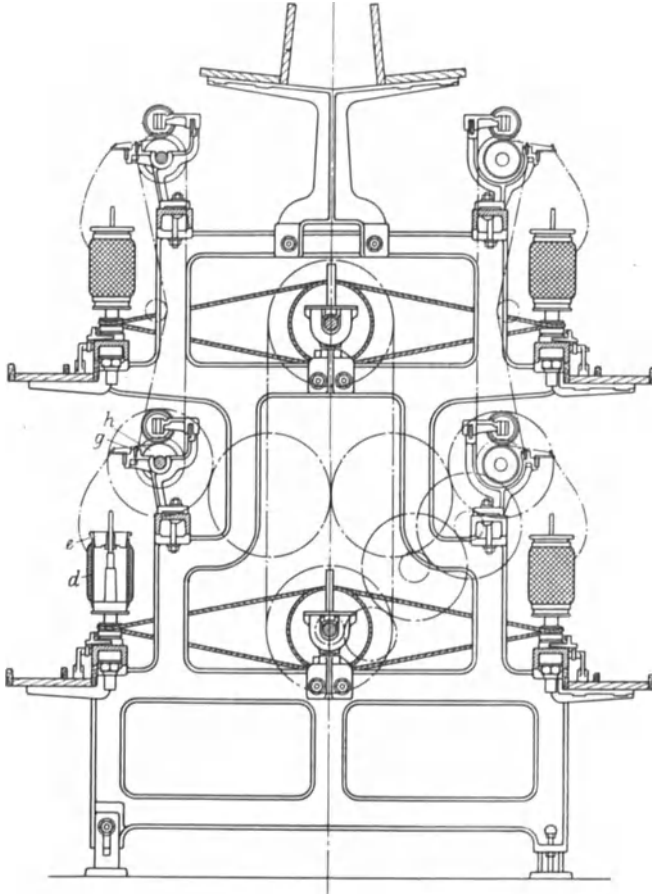


Abb. 39. Etagezwirnmachine, Querschnitt.
(O. Kohorn & Co., Chemnitz.)

Fadenlagen nicht ganz regelmäßig liegen, geht das Abhaspeln minder glatt vor sich, die Fäden reißen und es entsteht mehr Abfall als bei der trockenen Spulenseide¹⁾. Die feuchten und noch sauren Stränge der Zentrifugenseide werden dann säurefrei gewaschen, zwischen starken Stäbe eingespannt und getrocknet. Wenn die Zentrifugenseide nachgezwirnt werden soll, gelangt sie auf die Windemaschine (Abb. 41).

Die in Strangform gebrachte Seide wird bei beiden Verfahren nun der weiteren chemischen Nachbehandlung unterworfen. Diese Nachbehandlung²⁾ geschieht wie bei anderem Textilmaterial durch Umziehen in Kufen (wie sie in den Färbereien

¹⁾ Das Abhaspeln der Zentrifugenseide geht auch in unfixiertem Zustande glatt vor sich. Abfall entsteht nur durch solche Kuchen, die nicht einwandfrei gelaufen sind (gekreuzt, gekräuselt, Schleifen, zerquetschte Kuchen).

²⁾ Die Nachbehandlung erfolgt stets erst nach dem ersten Trocknen. Bei dem Spulenverfahren wird auf den Spulen, beim Zentrifugenverfahren auf besonderem Spannrahmen, das erste Mal unter Spannung, getrocknet.

verwandt werden), meist noch von Hand. Zunächst werden die Fäden entschweifelt. Man läßt sie ein Schwefelnatriumbad passieren, das z. B. 4—5 kg Na_2S auf 1400—1500 l Wasser gelöst enthält und beläßt die Fäden unter öfterem Umziehen etwa 20 Minuten lang in der auf ca. 70° erwärmten Lösung. Die Farbe der Fäden geht von gelb in grün, später nach grau über. Es geht hierbei der auf der Oberfläche der Fäden kolloid abgelagerte Schwefel mit dem Na_2S lösliche Polysulfidverbindungen ein und es schlagen sich Metallsulfide auf der Faser oberflächlich nieder.

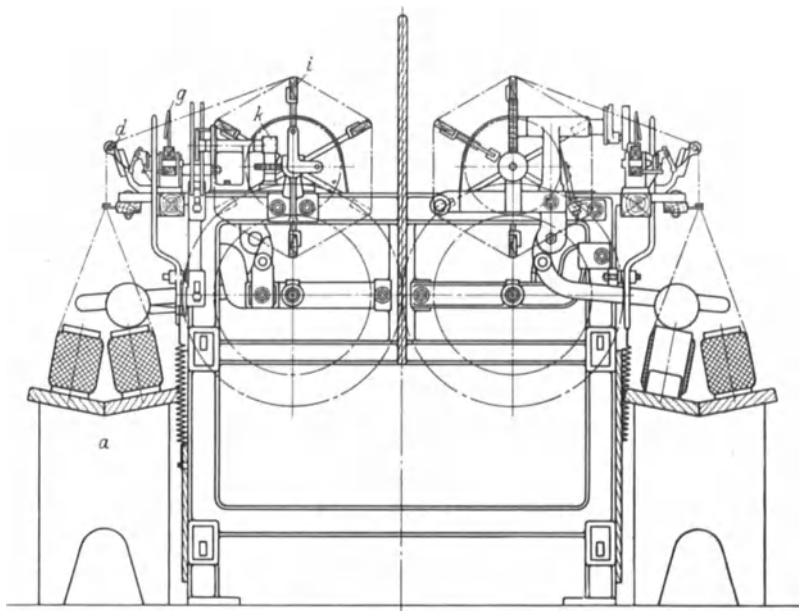


Abb. 40. Haspelmaschine. (O. Kohorn & Co., Chemnitz.)

Das Bleichen geschieht meist mittels Natriumhypochloridlösung im neutralen oder ganz schwach essigsauern Bade, das 0,1—0,3% Chlor enthält bei etwa 25° , bis die Fäden eine weiße Farbe angenommen haben. Nach dem Bleichen wäscht man tüchtig aus und geht dann auf ein Säurebad über, das in 1800—2000 l Wasser etwa 30 kg Salzsäure enthält, danach wäscht man wieder mit kaltem Wasser.

Die Kunstseide gelangt dann zur vollständigen Entfernung des Chlors in ein Bad mit Natriumbisulfid von 2° Bé, man wäscht aus und säuert meist noch mit einem ganz verdünnten Essigsäurebad ab. Zuletzt spült man gründlich mit kaltem Wasser. Nach dem Ausschleudern trocknet man in Trockenkammern bei 35 — 40° , und zwar unter schwacher Spannung, um einen guten Glanz zu erzielen. Als letzter Arbeitsgang kann das Seifen erfolgen, um den Griff etwas weicher zu machen und die Fäden zu lockern. Das Trocknen darf nicht zu weit getrieben werden, um der Faser nicht ihre Weichheit und Geschmeidigkeit zu nehmen.

Eine Zeitlang hat man versucht, noch durch Behandeln mit Formaldehyd sog. „Stenosieren“ nach dem D.R.P. 197965 von Escalier, der Seide eine größere Festigkeit, vor allem im nassen Zustande, zu geben. Abgesehen davon, daß der Faden durch diese Behandlung einen großen Teil seiner Dehnbarkeit einbüßt, wird er durch die Chemikalien günstigstenfalls oberflächlich etwas weniger quellbar. Sobald die Oberfläche verletzt ist, ist auch

die Wasserempfindlichkeit des Fadens wieder die ursprüngliche. Praktisch wird daher dies Verfahren nicht ausgeführt.

Die fertigen Seidenstränge werden nun sortiert, und zwar einmal nach Prima-Sekunda- usw. Ware, wobei Glanz, Farbton, Abwesenheit von Flusen, Häufigkeit

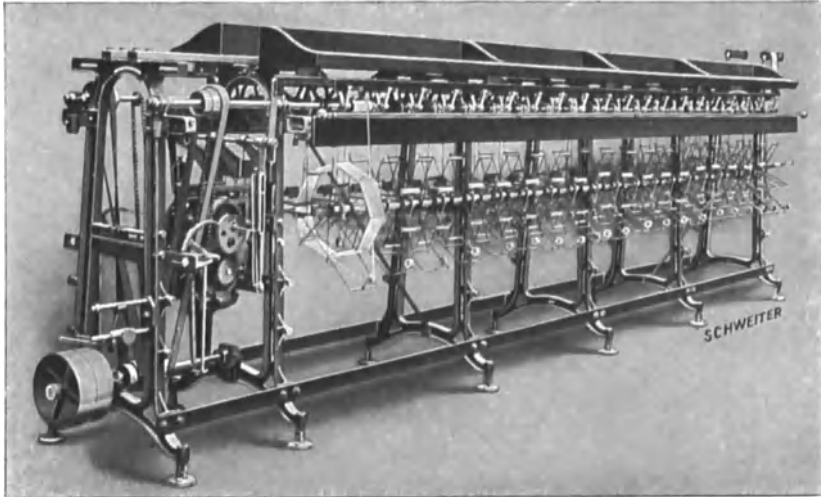


Abb. 41. Spindellose Windmaschine, Haspeln unterhalb des Tisches angeordnet. (Schweiter A.-G., Horgen, Schweiz.)

des Anknüpfens usw. maßgebend sind, und zweitens nach dem „Titer“, d. h. der Fadenstärke. Ein gut kontrollierter Betrieb gibt günstigsten Falles 60% erstklassige Seide und eine Gesamtausbeute von 75% an verkäuflicher Seide, auf die

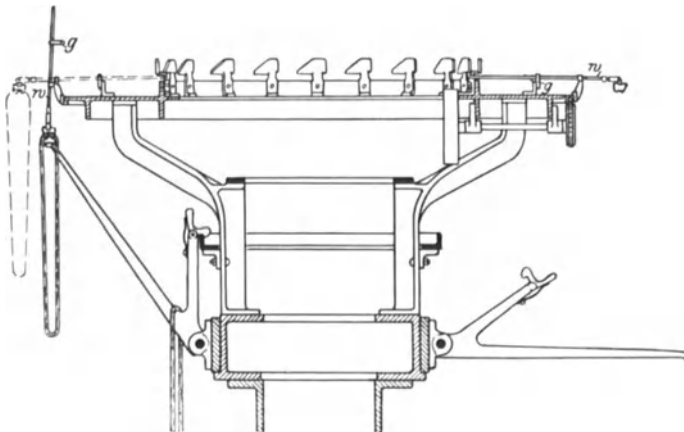


Abb. 42. Titrierwage. (C. Hamel A.-G., Schönau b. Chemnitz.)

angewandte Zellulosemenge berechnet, wobei mit einer Holzzellulose gerechnet ist, die 90% α -Zellulose enthält.

Der Titer des Fadens wird in „Deniers“ angegeben, d. s. die Anzahl Gramm, die 9000 m dieses Fadens wiegen. Das „Titrieren“ der Seide, wie man die Bestimmung der Fadenstärke nennt, wurde mitunter noch durch automatisch

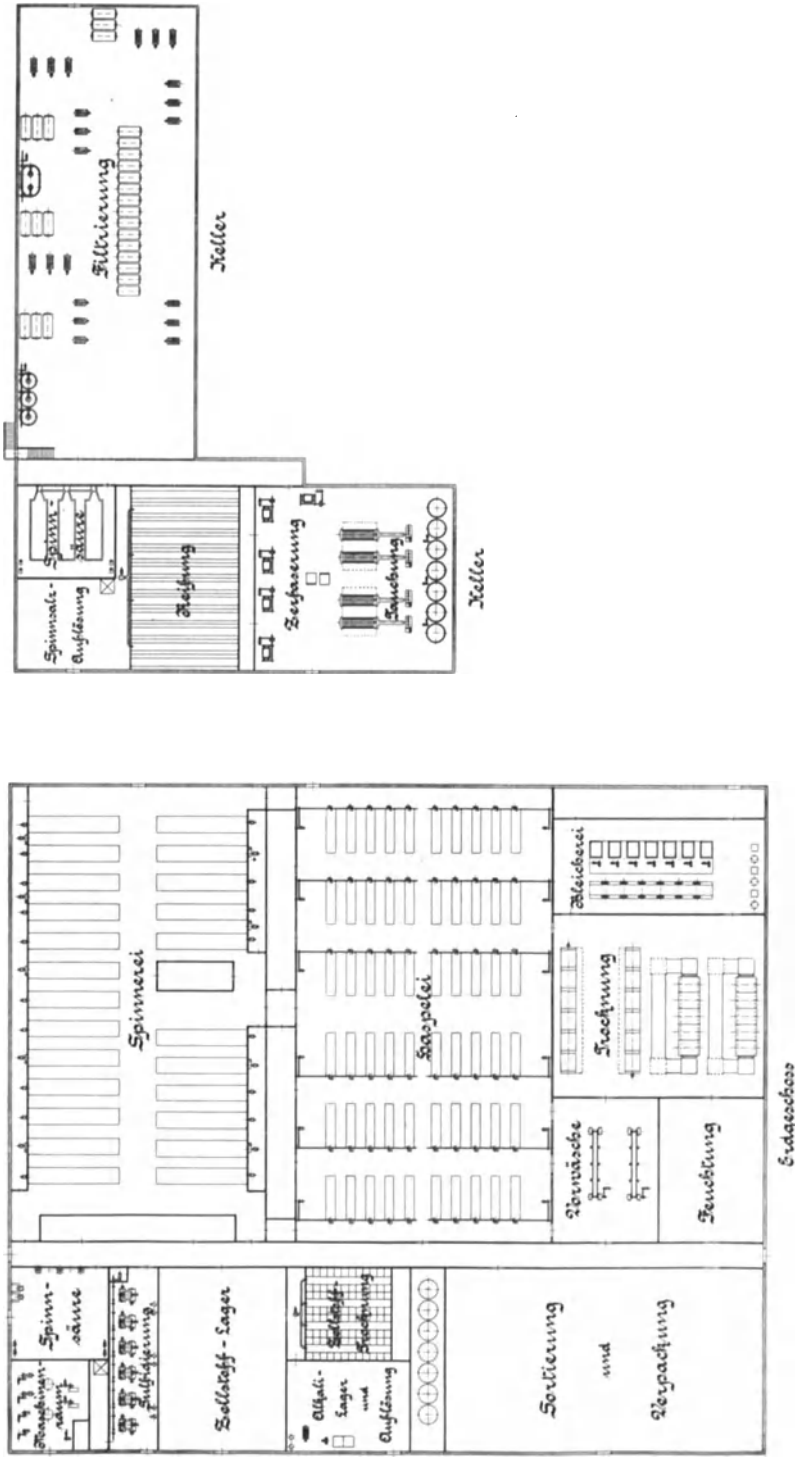


Abb. 43. Grundriß einer Viskosefabrik nach dem Zentrifugenverfahren. (O. Kohorn, Chemnitz.)

wirkende Drehwagen (s. Abb. 42) ausgeführt, die die Stränge selbsttätig nach Deniers sortieren. Die Stränge werden an der einen Seite der Maschine auf Hebel (w in Abb. 42) gehängt, an deren innerem Arm ein Laufgewicht (g in Abb. 42) gleitet. Das Laufgewicht wird von der Maschine mit gleichmäßiger Geschwindigkeit verschoben, während sich gleichzeitig die ganze Maschine langsam dreht, beschreibt es eine Spirale. Sobald das Laufgewicht genügend weit verschoben ist, bekommen die Hebel infolge der daranhängenden Stränge (links in Abb. 42) Übergewicht und die Stränge gleiten herab und zwar die gleich schweren jedesmal an der gleichen Stelle der Peripherie der Maschine. Wünschenswert war eine Sortierung nach dem Titer bei allen Strängen, besonders beim Spulenspinnverfahren, weil, wie schon angedeutet, hier bei kleinen Spulen die äußeren Fadenlagen mit ganz anderem Abzug gesponnen werden und daher immer feiner sind. Durch die neuerdings größeren Spulen und dann durch die allgemein besseren Spinnpumpen ist aber heute der Titerfehler so weit herabgesetzt, daß sich ein Sortieren nach dem Titer in einem gut geleiteten Betriebe erübrigt.

A. Herzog hat eine mikroskopische Methode zur Titerbestimmung vorgeschlagen. Er bestimmt den Querschnitt mit einem Netzmikrometer durch Auszählen der Quadrate, aus Querschnitt und spez. Gewicht ergibt sich dann der Titer des Einzelfadens. Ganz zum Schluß werden die einzelnen Strähne zu Doggen gedreht und in 4-kg-Paketen verpackt.

Abb. 43 gibt den Grundriß einer Anlage nach dem Zentrifugenverfahren für 2000 kg Tagesproduktion, 150 Denier, wieder, der von der Maschinenfabrik O. Kohorn, Chemnitz, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurde. Die Zeichnung mag einen annähernden Überblick über die Raumverhältnisse übermitteln.

Das Ausgangsmaterial — Zellstoff — gelangt aus dem Zellstofflager zur Zellstofftrocknung. Ätznatron wird in der Auflösung aufgelöst und dort als Natronlauge bestimmter Konzentration gelagert. Der getrocknete Zellstoff kommt in die Tauchstation, nach dem Abpressen des Überschusses an Natronlauge in die Zerfaserung. Die flockige feine Masse wird in Behälter gefüllt und in der Reifung bei konstanter Temperatur eine bestimmte Zeit gelagert. Die gereifte Natronzellulose gelangt hierauf in die Sulfidierung. Nach vollzogener Umwandlung entleert die Xanthogeniertrommel ihren Inhalt in darunter befindliche Auflösekessel, die vorher mit der berechneten Menge Natronlauge beschickt waren. In wenig Stunden ist eine Lösung von Viskose entstanden. In der Filtrierung wird sie von mechanischen Verunreinigungen befreit. Ein großer Mischbehälter besorgt die Durchmischung mehrerer einzelner Partien zur Erzielung eines gleichmäßigen Durchschnitts. In den Lagerkesseln reift die Viskose bei konstanter Temperatur. Von hier gelangt die Viskose auf kürzestem Wege in die Spinnerei. Die Kunstseide wird in der Hasperei auf Haspelmaschinen in Strangform gebracht. Die Stränge gelangen in die Vorwäsche, hier werden sie auf Waschmaschinen von Säuren und Salzen befreit und in der Trocknung auf Spanntrockenwagen getrocknet. In der anschließenden Bleicherei werden die Stränge auf einer selbsttätig arbeitenden Maschine in einem Arbeitsgang mit verschiedenen Bädern behandelt: entschweifelt, gebleicht und geseift. Nach Ausschleudern des Überschusses des letzten Bades gelangen sie in die Trocknung, Feuchtung, zur Sortierung und Verpackung.

Praktisches Verfahren.

Im Vorstehenden ist der allgemeine Arbeitsgang der Viskosefabrikation geschildert. In den verschiedenen Betrieben bestehen Unterschiede in bezug auf schemische und mechanische Einzelheiten, vor allem auch in bezug auf die Zusammensetzung des verwendeten Fällbades.

Das erste technisch verwendbare Verfahren ist von Stearn (s. S. 135) angegeben worden. Um 1900 stellten darnach Stearn und Topham mit Hilfe von Ammonchlorid die ersten Fäden her. Sie erzeugten den Faden in einem Chlorammonbade und verwandelten ihn durch Kochen in einem gleichen Bade in Zellulose. Später gingen sie dazu über, Ammonsulfat an Stelle von Ammonchlorid zu benutzen; stets ist es dann nötig, die Umwandlung des „Vikoids“ in einem zweiten Bade zu vollziehen. Auf dieses erste praktisch ausgeübte Ver-

fahren folgte bald eine Unzahl anderer Vorschläge. Alle benutzten indes zwei Bäder, ein erstes, in dem der Faden gebildet wird, und ein zweites, in dem der noch wasserlösliche Faden zersetzt und in Zellulose umgewandelt wird. Dieser Gedanke beruht auf der ganz richtigen Beobachtung, daß es, um eine gute Fadenqualität zu erhalten, notwendig ist, die Fällung nicht plötzlich, sondern allmählich und die Zerstörung in dem richtigen Augenblick vorzunehmen. Die Anwendung zweier Bäder war indes sehr kompliziert und wurde auch niemals recht gemeistert.

Es ist in allerletzter Zeit ein Versuch unternommen worden, zum alten Zweibad zurückzukehren, der zwar durch die inzwischen vollendete Technik auch zu einem Erfolg geführt hat, aber infolge höheren Preises von Ammonsalzen nicht konkurrenzfähig war.

Den Beginn der Viskose-Kunstseidenindustrie bedeutete es, als Müller im D.R.P. 187947 ein Bad, bestehend aus Schwefelsäure und Sulfaten vorschlug und damit in einem Bad die Eigenschaften der vorher benutzten beiden Bäder vereinigte. Das Bad enthält etwa 25% Schwefelsäure und ebensoviel oder etwas mehr Glaubersalz. Dieses Schwefelsäurebad mit dem Zusatz von Sulfaten ist dann die Grundlage geworden für alle Verfahren, nach denen heute bis auf wenige Spezialseiden alle Viskose-Kunstseide hergestellt wird. Im Müllerbad ist die Schwefelsäurekonzentration bis auf 16—18% herabgesetzt und das Sulfat bis zur Sättigung angereichert. Um die Kristallisation herabzumindern, spinnst man bei erhöhter Temperatur. Eine Verbesserung bedeutet das D.R.P. 234433, das außer Glaubersalz noch Bittersalz zusetzt. Dem gleichzustellen wären D.R.P. 240846 und D.R.P. 260479, die den Zusatz von Glukose bzw. von Zinksulfat vorschlagen. Diese Zusätze indes (Bittersalz, Zinksulfat, Glukose) wirken noch in einer dritten Richtung und nicht wie das Glaubersalz nur koagulierend oder die Säure zersetzend. Der Faden erhält vielmehr eine besondere Oberflächenbeschaffenheit, die Seide ist „fülliger“ und weicher. Alle anderen Viskosefällbad-Patente sind, soweit sie ausgeführt werden, nur unwesentliche Abänderungen um das Müllerpatent zu vermeiden, das sich in Händen der Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld (bzw. Courtaulds Ltd.) befindet, oder aber es sind Schutzpatente für neue Gedanken, die praktisch nicht ausgeführt werden. Die prozentualen Zusammensetzungen der Bäder schwanken natürlich, so nimmt man für das Zentrifugenverfahren gewöhnlich schwächere Bäder und ebenso, wenn eine Viskose von kürzerer Nachreife (etwa 10⁰ nach Hottenroth) versponnen wird. Umgekehrt erhöht man die Säurekonzentration für feinere Titer. Jedoch ist man bei diesen Verfahren im wesentlichen auf den Einzeltiter beschränkt und man wählt für gewöhnlich die Fadenanzahl so, daß ein Einzeltiter von 6—7 Denier resultiert.

In neuerer Zeit hat man dann erkannt, daß durch Verkürzung sowohl der Vorreife als auch der Nachreife und auch durch Arbeiten bei möglichst niedrigen Temperaturen viel von der Festigkeit und insbesondere von der Naßfestigkeit der Zellulose gerettet werden kann. In solchen Fällen kann man schon innerhalb von 24 Stunden zum fertiggesponnenen Faden gelangen. Gleichzeitig besitzt dieses Verfahren den Vorteil, daß man feine Titer bis zu 1 Denier pro Einzelfaden spinnen kann. Wegen der Schwierigkeiten der Fabrikation (schwierige Filtration und dann keine reinen Seidenfäden durch häufigen Fadenbruch im Fällbad, ungeeignetes Düsenmaterial usw.) hat man sich allerdings lange Zeit darauf beschränkt, nur Stapelfaser herzustellen, und erst in allerletzter Zeit wurden die Schwierigkeiten soweit überwunden, daß auch feinstfädige Kunstseide auf den Markt gebracht werden kann.

Zwei andere Produkte, die in letzter Zeit auf dem Markt erschienen sind und deren einwandfreie Herstellung viel Mühe gemacht hat, ist das künstliche

Roßhaar und das Kunststroh oder Bändchen aus Viskose. Vom Roßhaar verlangt man glatte glänzende Oberfläche und Biagsamkeit, so daß es geknotet werden kann. Konzentriertere Viskoselösungen, lange Nachreife und langsame Fällung haben schließlich zum Ziel geführt. Das Kunststroh bot mehr mechanische Schwierigkeiten, indem es bis dahin nicht gelingen wollte, das Bändchen glatt zu erhalten. Besonders lange Fällstrecken, geeignete Fadenführer und besondere Nachbehandlung- und Trockenanlagen ermöglichen es, daß das Bändchen, ohne sich zu falten, aufgewickelt werden kann.

Andere Probleme harren indes noch ihrer befriedigenden Lösung. So ist man dauernd bestrebt, die Qualität der Seide heraufzusetzen. Eine gute Seide hat heutzutage eine Festigkeit von 1,5 g pro Denier und sie verliert etwa 60% davon im nassen Zustande. (Im Gegensatz zu der vor einem Jahrzehnt gesponnenen mit 1,1—1,2 und 30%.) Die Bruchdehnung für Bobinenseide ist gegen 16% und die von Zentrifugenseide 20% und mehr. Zum Unterschiede gegen tierische Fasern ist die Viskoseseide im Griff nicht so warm wegen der besseren Wärmeleitfähigkeit der Zellulose einerseits und wegen der mehr geschlossenen Beschaffenheit der daraus hergestellten Gewebe. Man sucht dies zu beheben, indem man die Seide mit Hohlräumen herstellt. Einen hohlen Faden direkt zu spinnen, ist wegen der Feinheit solcher Düsenanordnungen sehr schwer (man bedenke, daß der Faden beim Entstehen einen Durchmesser vor nur 0,1 mm hat), so daß man dazu übergegangen ist, der Viskose Luft in fein verteiltem Zustande zuzumischen, doch erhält man sehr leicht bei zu warmen Fällbädern blinde Fäden, deren Oberfläche durch geplatze Bläschen zerstört ist. Man verwendet daher zweckmäßig Verfahren, bei denen die Luftbläschen erst bei der Fadenbildung, z. B. durch chemische Einwirkung des sauren Fällbades auf die karbonathaltige Spinnlösung, entstehen.

In den letzten Jahren ist solche Kunstseide als „Luftseide“, Celta usw. in den Handel gekommen. Das Material zeigt natürlich scheinbar geringeres spezifisches Gewicht (nach A. Herzog 1,37), größere spezifische Wärme und größere Drehkraft (infolge geringerer Durchsichtigkeit).

Andere Wege sind wiederum beschrritten worden, um die Herstellung zu verbilligen. Man versucht von den unbequemen feinen Löchern der Spinnndüsen freizukommen und die Viskose nach dem Streckverfahren zu verspinnen, ähnlich wie dies bei der Kupferseide geschieht. Ebenso würde es eine Verbilligung bedeuten, wenn man die Seide in einem Arbeitsgange fertigstellen könnte, also auf der Maschine gleich nachbehandeln und trocknen. Hierzu gehört die Lösung des Problems der Drehdüse, d. h. eine sich drehende Düse, um den Faden schon im Bade bei seiner Entstehung zu zwirnen. Obwohl schon viele Vorschläge in diesen Richtungen gemacht wurden und es eine stattliche Anzahl von Patenten gibt, harren diese Aufgaben noch ihrer befriedigenden Lösung.

Über Azetatseide.

Von Dr. Arthur Eichengrün, Berlin-Grunewald.

Mit 5 Textabbildungen.

Der Weltkrieg, der nicht nur zerstörend und vernichtend, sondern auf manchen Gebieten auch anregend und fördernd gewirkt hat, hat auch auf dem Gebiete der Kunstseide eine unerwartete Folge gehabt: Die Großfabrikation der Azetatseide, der aus den Essigsäureestern der Zellulose bestehenden Kunstseide.

Allerdings ist der Einfluß des Krieges nur ein ganz indirekter. Nicht Kriegsbedürfnisse und Kriegsnotwendigkeiten haben die neue Azetatseidenindustrie ins Leben gerufen, sondern das Bestreben, die ungeheuren Kapitalien, welche zum großen Teil von seiten der englischen Regierung in der British Cellulose and Manufacturing Co. in Spondon investiert worden waren, zu retten. Diese Gesellschaft, welche zu Kriegsende über ein Kapital von £ 7750000 verfügte, war im Jahre 1916 mit Hilfe der Schweizer Gebrüder Dr. C. & H. Dreyfus, welche schon vorher die Compagnie Générale des Produits Chimiques de Normandie in Frankreich ins Leben gerufen hatten, gegründet worden, um England und dessen Alliierte mit Azetylzellulose und Azetylzelluloselacken für die Flugzeugindustrie (welche durchweg nach den deutschen Zellonpatenten hergestellt wurden) zu versehen. Da die Werke alle Rohmaterialien und Zwischenprodukte, vom Kalziumkarbid ausgehend, selbst herstellten, hatten sie bei dem ungeheuren Bedarf der Entente an Flugzeuglacken zu Ende des Krieges einen bedeutenden Umfang angenommen und waren auf eine hohe Produktion eingestellt, für welche im Augenblick des Friedensschlusses kein oder fast kein Absatz mehr vorhanden war. Sie versuchten einen solchen in Anlehnung an die deutschen Erfindungen: unbrennbarer Kinematographenfilm (Zellifilm Bayer) und unbrennbares Zelluloid (Zellon) zu schaffen, jedoch mit negativem Erfolg, so daß das Jahr 1920 bereits mit einem Verlust von £ 237739 abschloß. Als einziger Ausweg für die Verwertung der Vorräte und Einrichtungen des Werkes blieb demnach die Herstellung von Kunstseide aus Zelluloseazetat, welche angesichts des großen Kunstseidehungers der Welt unbeschränkte Absatzmöglichkeiten bot für den Fall, daß es gelingen würde, der Azetylzellulose überhaupt Eingang in die Praxis zu verschaffen. Trotz der ungünstigen Geschäftslage und trotz der erheblichen Zweifel, welche man in interessierten Kreisen in England an der Lebensfähigkeit dieses neuen Fabrikationszweiges hegte, ist es der Gesellschaft gelungen, die Herstellung von Azetatkunstseide nicht nur in großem Umfange durchzuführen, sondern sogar ihrem Fabrikate, welches sie Celaneseseide nannte, einen so großen Markt zu verschaffen, daß sie heute trotz erheblicher Erweiterung der maschinellen Anlagen nicht annähernd imstande ist, der Nachfrage nach Azetatseide gerecht zu werden.

Dieser Erfolg ist dem Umstand zu verdanken, daß die Hauptschwierigkeiten für die praktische Verwendung der Azetatseide, welche die Entwicklung der Azetatseidenindustrie in Deutschland trotz der schon fünfzehn Jahre früher erzielten vielversprechenden Resultate verhindert hatten, zur rechten Zeit überwunden worden sind, nämlich die Höhe des Herstellungspreises und die geringe Anfärbbarkeit der Azetatseide. Der Einstandspreis der letzteren wurde weniger beeinflußt von den Kosten der Rohmaterialien wie von dem Verluste der bei dem Trokenspinnverfahren benutzten Lösungsmittel, für deren Wiedergewinnung die früher zugänglichen Methoden nicht ausreichten. In den letzten Jahren sind aber die Verfahren zur Absorption flüchtiger Lösungsmittel in einer ganz hervorragenden Weise ausgestaltet worden, so daß in der Technik mit einer Regeneration von 80 bis 90% der angewandten Lösungsmittel mit Sicherheit gerechnet werden kann, je nach dem Gehalt des Luftgemisches und

dem angewandten Verfahren, von welchen dasjenige von Bregéat mit Kresol, das Bayerverfahren mit aktiver Kohle, die Verwendung von Kieselsäureregel sowie die Kondensation durch Auskühlung die gebräuchlichsten sind. Da zum Verspinnen von Azetat dessen vier- bis fünffache Menge an Lösungsmitteln benötigt wird, ist die Tatsache, daß man nach den modernen Methoden nunmehr ohne weiteres in der Lage ist, diese Lösungsmittel fast restlos wiederzugewinnen, für den Preis der Azetatseide von ausschlaggebender Bedeutung.

Noch wichtiger wie diese Preisfrage war für die praktische Verwendung der Azetatseide diejenige der Anfärbbarkeit, da die Widerstandsfähigkeit der Azetatseidefaser gegen Wasser — welche an sich den übrigen Kunstseiden gegenüber einen erheblichen Vorteil bedeutet — eine Anfärbung nach den gebräuchlichen Färbemethoden verhinderte und hierdurch die Azetatseide zu einem für allgemeine Zwecke unverwendbaren Produkt machte. Diese Schwierigkeit, welche, wie nachstehend eingehender erläutert werden wird, trotz aller Versuche nicht behoben werden konnte, wurde gerade zur rechten Zeit durch eine von Dr. René Clavel aufgefundene Färbmethode beseitigt. Es wurde erst hierdurch der Celaneseide der Weg in die Praxis geebnet, auf dem sie dann ungeahnt schnelle Fortschritte machte, als sich herausstellte, daß die Färbung der Azetatseide noch leichter, noch einfacher, noch vielseitiger und noch lichtechter zu bewerkstelligen sei, als man es nach den ersten Clavelschen Versuchen geglaubt hatte.

Bei der großen Bedeutung, welche die Azetatseide, insbesondere die Celaneseide, innerhalb weniger Jahre gewonnen hat, und dem Interesse, welches man diesem bisher skeptisch oder gar abfällig beurteilten Produkte in Färber- und Verbraucherkreisen nunmehr entgegenbringt, dürfte es angezeigt sein, ehe die Herstellungsmethoden der Azetatseide beschrieben werden, auf die Entwicklung der Azetylzellulosechemie selbst etwas näher einzugehen.

Die Erfindung der Azetylzellulose ist französischen Ursprungs, sie ist erst auf dem Umwege über England nach Deutschland gelangt, um hier ihre Hauptentwicklung in bezug auf technische Darstellung und Erschließung der wesentlichen Anwendungsgebiete zu erfahren, von welchen eines der zuerst bearbeiteten die Azetatseide war. Zum ersten Male wurde die Azetylierung der Zellulose von Schützenberger im Jahre 1869 durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Zellulose im Einschmelzrohr bei 180° hergestellt. Zehn Jahre später gaben Franchimont und Girard, welche die Azetylierung bei Gegenwart wasserentziehender Mittel vornahmen, die Anregung für die Ausarbeitung einfacherer Azetylierungsmethoden, die aber erst 1894 von den englischen Chemikern Cross und Bevan zu einem patentfähigen Verfahren ausgestaltet wurde (engl. Patent 1676/1894 und D. R. P. 85329/1894) nach welchem sie Zinkazetat und Azetylchlorid auf Zellulosehydrat einwirken ließen.

Fürst Henckel von Donnersmark erkannte die Tragweite dieser Erfindung und erwarb das Cross & Bevansche Patent, obschon sich nach demselben nur ein recht brüchiges, bloß in Form von dünnen kolloidumartigen Häutchen beständiges Azetat herstellen ließ, welches die Erfinder als Tetraazetat bezeichneten. Dem Erfindungsgedanken der Azetylierung mit Azetylchlorid folgte Weber, welcher 1899 die Azetylierung bei Gegenwart von Magnesiumsalzen ausführte; Wohl, welcher die Zellulose bei Gegenwart von Pyridin azetylierte; Boesch, welcher anstelle der Zellulose Viskose, und Sthamer, welcher eine chlorierte Zellulose in Azetat überführte. Diese Verfahren haben aus verschiedenen Gründen keine Bedeutung erlangt.

Das Verdienst, die erste technisch durchführbare und zu einem einheitlichen Azetat führende Darstellungsmethode gefunden zu haben, gehört zweifellos Lederer (D. R. P. 118538/1899), welcher Hydrozellulose — das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure nach Girard hergestellte Abbauprodukt der Zellulose —

mit Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator veresterte.

Wurde die Reaktionstemperatur bei ca. 70° gehalten, so entstand ein Azetat von großer Gleichmäßigkeit und guter Löslichkeit in Chloroform, welches nach der Übernahme des Ledererschen Patentes durch die Fürst Henckel-Donnersmark-Werke in Sydowsau zu verschiedenen technischen Zwecken verwendet wurde. Wesentlich gefördert wurde diese Verwendung durch ein weiteres Patent Lederers, in welchem er das Verfahren dadurch sehr vereinfachte, daß er die Zerlegung der Zellulose durch die Einwirkung von Säure nicht vor der Azetylierung bewirkte, sondern mit der letzteren in einer Operation vereinigte. Ebenso wie Lederer ging auch Landsberg von der abgebauten Zellulose aus, wendete aber anstelle der Schwefelsäure die milder wirkende Phosphorsäure als Katalysator an. Das Azetat einer stark abgebauten Zellulose ist aber auch stärker abgebaut als dasjenige einer wenig abgebauten Zellulose, was sich durch die niedrige Viskosität der Lösungen in organischen Lösungsmitteln und vor allem durch eine geringe mechanische Festigkeit, d. h. Brüchigkeit der Azetatschichten, dokumentiert.

Deshalb versuchten Eichengrün und Becker (amerik. Patent 790565/1902 und D. R. P. 159524/1901 Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.) die Zellulose direkt zu azetylieren und gelangten auf diese Weise zu einem neuen Azetat, welches sie, im Gegensatz zu der bisherigen Ansicht, daß durch die Azetylierung Tetraazetate entstünden, als Triazetat erkannten. Das Verfahren besteht darin, daß man Zellulose mit einer Mischung von Eisessig, Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure (als Katalysator) befeuchtet, durch künstliche Kühlung die Temperatur unter 30°, und zwar zweckmäßig auf ca. 10° hält, wobei die Reaktionsmasse, fortdauernd durch Kneten durchmischt, innerhalb weniger Stunden unter allmählichem Verschwinden der Zellulosefasern sich in eine syrupöse, klare Lösung verwandelt. Diese wird mit Wasser gefällt, wobei das Triazetat in weißen Flocken sich ausscheidet. Dieses Verfahren der direkten Azetylierung der Zellulose mit Eisessig, Anhydrid und Schwefelsäure bei niedriger Temperatur, nach welchem ein Zellulose-triazetat von sehr guter Stabilität erhalten wird, ist später die Grundlage des allgemein gebräuchlichen Verfahrens zur Herstellung azetonlöslicher Azetylzellulose, des Zellulosehydroazetates, geworden, mit Hilfe dessen es erst möglich war, die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Azetylzellulose — und zu diesen gehörte auch die Herstellung von Azetatseide — in Anwendungsgebiete überzuführen.

Obschon nämlich die Verwendungsmöglichkeiten der Azetylzellulose für technische Zwecke der verschiedenen Art, wie die Herstellung von hornartigen Substanzen, zelluloidähnlichen Massen, photographischen Films, biegsamen Überzügen, Tauch- und Streichlacken, Fäden und Bändern usw. schon frühzeitig erkannt und auch in zahlreichen Patentschriften beschrieben worden sind, hat das Zellulose-triazetat, die primäre Azetylzellulose, tatsächlich nur eine beschränkte Anwendung gefunden. Der Grund hierfür liegt einerseits darin, daß bei der Azetylierung im Großen niemals einheitliche Körper, sondern stets Gemenge verschiedenartiger Stufen entstehen. Selbst bei ganz gleichmäßiger Arbeitsweise unter Verwendung der gleichen Baumwolle, der gleichen Rohmaterialien und der gleichen Apparaturen und bei der gleichen Außentemperatur können erhebliche Schwankungen in der Zusammensetzung des entstandenen Endproduktes und damit auch in dessen Eigenschaften eintreten. Es ist bei Herstellung größerer Mengen, z. B. einer Partie von 100 kg, gar nicht möglich, die Benetzung und Durchdringung der Baumwolle und damit den Beginn der Einwirkung des Azetylierungsgemisches absolut gleichmäßig und gleichzeitig durchzuführen. Geringe Temperaturschwankungen, insbesondere Temperaturunterschiede an verschiedenen Teilen des Reak-

tionsgefäßes, Zusammenballen der Reaktionsmasse an einzelnen Stellen, Feuchtigkeitsgehalt der Außenluft und andere Zufälligkeiten bewirken stets Ungleichmäßigkeiten in der Azetylierung. Es ist damit durchaus nicht gesagt, daß nicht ausschließlich oder in der Hauptsache Triazetate entstehen, daß also die Essigsäurebestimmungen mehr oder weniger auf ein reines Triazetat hindeuten. Aber es scheint die Azetylierung durchaus nicht immer an den gleichen Stellen des Moleküls stattzufinden. Es ist anzunehmen, daß noch unbekannte Vorgänge eintreten, Kondensationen, Wasserabspaltung oder Umwandlungen, die Knövenagel auf Isomerie, also Umlagerung innerhalb des Zelluloseazetatmoleküls, zurückführt. Daß der Azetylierungsprozeß nicht so einfach verläuft wie beispielsweise derjenige eines Alkohols oder Phenols, geht daraus hervor, daß man bei der Azetylierung sowohl nach Lederer wie nach Eichengrün und Becker eine Reihe von Zwischenprodukten bzw. Gemischen solcher isolieren kann, welche durchaus verschiedenartige Eigenschaften gegenüber der vorher oder nachher ausgefallenen Stufe haben. Am interessantesten sind hierbei die Produkte, welche in dem Augenblick isoliert werden können, in welchem die Reaktionsmasse beginnt in den flüssigen Zustand überzugehen (amerik. Patente 734 123/1902 und 738 533/1902 Eichengrün und Becker). Im Gegensatz zum Triazetat, welches in Alkohol vollkommen unlöslich ist, sind diese Zwischenprodukte, welche sich als Zelluloseazetosulfate erwiesen, in verdünntem Alkohol in der Wärme löslich, und erstarrt diese Lösung beim Erkalten zu einer festen gelatinösen schneidbaren Masse. Es geht daraus hervor, daß bei der Azetylierung ein Sulfoazetat als Zwischenprodukt entsteht und ist es klar, daß bei der Umwandlung des letzteren in das Azetat wiederum eine Anzahl Zwischenstufen entstehen müssen, die sich zum Teil durch ihre Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden und identifizieren lassen. Während das reine, d. h. das hauptsächlich aus Triazetat bestehende Endprodukt der Azetylierung in Chloroform löslich ist, in Alkohol und in Azeton dagegen vollkommen unlöslich, gibt es Vorstufen, welche sich nur in alkoholhaltigem Chloroform, andere die sich auch in Azeton und insbesondere in wäßrigem Azeton auflösen, eine Löslichkeit, welche Ost als falsche Azetonlöslichkeit bezeichnet hat.

Diese wechselnde Zusammensetzung des primären Azetates und die Anwesenheit von sauren oder nicht stabilen Vorprodukten wirkte natürlich auf die Eigenschaften der aus dem Triazetat hergestellten Artikel, insbesondere Isolierungsmaterialien, Rohfilme und Kunstseide ungünstig ein.

Eine noch größere Schwierigkeit bestand darin, daß das Triazetat sich überhaupt nur in einer sehr beschränkten Anzahl von Lösungsmitteln löste, und daß diese fast sämtlich ihres hohen Siedepunktes, ihres Geruches, ihrer Ätzwirkung und ihrer Giftigkeit wegen technisch kaum in Frage kamen. Dies um so mehr, als wegen ihres hohen Preises an sich nur einige wenige in Betracht kamen, nämlich Chloroform, Eisessig, Ameisensäure und Azetylentetrachlorid, welches letzteres als Lösungsmittel ganz hervorragende Eigenschaften besitzt, seiner hohen Giftigkeit wegen aber nur geringe Verwendung fand.

Als dritter Hinderungsgrund für eine umfangreiche Verwendung der primären Azetylzellulose kommt hinzu, daß dieselbe zwar in vieler Beziehung der Nitrozellulose sehr ähnlich ist, sich aber nicht mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln in einen plastischen Zustand überführen läßt. Alle bekannten Plastifizierungsmittel sind entweder ohne Einfluß auf die Festigkeit der Azetatschicht oder sie machen dieselbe weich und für die meisten Verwendungszwecke unbrauchbar. Ein zelluloidartiges Produkt von mechanisch großer Festigkeit, eine sogenannte starre Lösung, ließ sich aus dem primären Azetat nicht herstellen. Darum war es nicht möglich, demselben eine gewisse Brüchigkeit, die sich sofort oder nach einiger Zeit, d. h. nach völliger Austrocknung, bemerkbar machte, zu nehmen, und des-

halb hatte das Triazetat sich weder für technische Zwecke im allgemeinen noch für Kunstseide im speziellen bewähren können.

Diese Verhältnisse änderten sich, als es Eichengrün, Becker und Guntrum im Jahre 1905 gelang, betriebsmäßig die primäre Azetylzellulose durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren oder auch starker organischer Säuren zu hydratisieren. Es gelang hierdurch, neue Azetate fabriktionsweise¹⁾ zu erzeugen, welche als Zellulosehydroazetate angesprochen werden, in Chloroform wenig löslich, selbst in alkoholhaltigem Chloroform nur zum Teil löslich sind, sich dagegen in Azeton leicht auflösen und — im Gegensatz zu den oben erwähnten Stufen von falscher Azetonlöslichkeit — aus Azetonlösungen zähe und nicht brüchige Azetatschichten ergaben. Dieser Hydratisierungsprozeß verläuft ebenso wie der oben beschriebene Azetylierungsprozeß sehr ungleichmäßig. Es entstehen ebenfalls Zwischenstufen und Endprodukte von durchaus verschiedener Löslichkeit, so daß man je nach der Einwirkungsdauer und der Konzentration der angewandten Säuren, nach der Temperatur, nach der Art des angewandten Triazetates, Azetate von verschiedener Löslichkeit erhalten kann, insbesondere solche, welche in Chloroform vollkommen unlöslich, nur quellbar oder bei Gegenwart von Alkohol einigermaßen löslich sind und solche, die in reinem Azeton leicht löslich, schwer löslich oder nur bei Gegenwart geringer Mengen Wasser löslich sind. Als reines „azetonlösliches“ Azetat dürfte wohl ein solches angesehen werden können, welches sich in trockenem Azeton klar, in alkoholfreiem Chloroform nicht auflöst. Und deshalb hat sich allgemein die Bezeichnung von „chloroformlöslicher“ Azetylzellulose für das Triazetat, von „azetonlöslicher“ für das hydrosierte Azetat eingeführt.

Es wäre allerdings, solange die Verhältnisse sowohl nach chemischer wie nach kolloid-chemischer Seite nicht eingehender geklärt sind, unzweideutiger, von „primärem“ und „sekundärem“ Azetat zu sprechen.

Unter sekundärem Azetat werden die durch Einwirkung von starken oder verdünnten Säuren entstehenden Produkte verstanden, welche sich gegenüber dem primären Triazetate durch Löslichkeit in Azeton auszeichnen. Diese Zelluloseazetate (Zellulosehydroazetat oder hydratisierte Azetylzellulose) dürften ihre Entstehung nicht allein einem chemischen Vorgang verdanken, sondern gleichzeitig auch einer Veränderung der Teilchengröße, einem größeren oder geringeren Dispersionsgrad.

Bei dem azetonlöslichen Azetat traten nun alle die bei dem Triazetat erwähnten Schwierigkeiten nicht auf. Es gelang den Elberfelder Farbenfabriken nach dem oben erwähnten Verfahren ein durchaus einheitliches, stabiles Produkt von gleichmäßiger Löslichkeit im Großen herzustellen, welches sich in der Technik alsbald für die verschiedensten Zwecke, auch für die Herstellung von Kunstseide, wie späterhin näher ausgeführt werden wird, bewährte. Es wurden, nachdem dies neue Produkt und seine Eigenschaften bekannt gegeben worden waren²⁾, die verschiedenen Anwendungsgebiete unbrennbarer Kinomatographenfilm (Cellitfilm Bayer), unbrennbares Zelluloid (Zellon), Überzüge und Imprägnierungen (Zellonlacke), technisch in großem Umfange bearbeitet, nachdem die Farbenfabriken als erste und einzige eine regelmäßige Fabrikation von Azetylzellulose auf großer Basis eingerichtet hatten. Erst nach Jahren, insbesondere nachdem infolge der Entwicklung des Flugzeugwesens die Zellon-Flugzeuglacke internationale Bedeutung erlangt hatten und nachdem durch Weiterausbildung des amerikanischen Patentes von Miles (838350 v. 23. November 1904) inzwischen bekannt geworden war, daß man den Abbau auch in einfachster Weise

¹⁾ Die azetonlösliche Azetylzellulose wurde nach diesem Verfahren durch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld hergestellt und unter dem Namen „Cellit“ auf den Markt gebracht.

²⁾ Eichengrün: Zeitschr. f. angew. Chem., 1907, S. 922, und 1908, S. 1211.

durch Zusatz verdünnter Säuren zur primären Azetylierungslösung bewirken kann, wurde die Herstellung azetonlöslicher Azetylzellulose auch von anderer Seite, insbesondere auch im Auslande, fabrikatorisch aufgenommen. Das Miles'sche Verfahren, welches über sechs Jahre lang unbeachtet und unausgeführt geblieben war, gelangte dann insbesondere im Kriege zu großer Bedeutung¹⁾, da es ganz allgemein zur Herstellung des Azetates für die Flugzeuglacke, Flugzeug-Schutzscheiben und Gasmaskenscheiben in den Ententestaaten diente. Auch die British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. arbeitete nach diesem Verfahren, da das angeblich neue von ihr benutzte Darstellungsverfahren von Dreyfus lediglich eine fiktive Abänderung des ersteren bildet. Inzwischen sind von anderer Seite eine außerordentlich große Anzahl von Patenten angemeldet worden, welche sich teils auf die Anwendung anderer Säuren an Stelle der Schwefelsäure als Katalysator für die primäre Azetylierung oder den Ersatz der ersteren durch Säurechloride oder Halogene oder Neutralsalze oder Ester oder gar organische Salze beziehen, teils auf Abänderung der Hydrolisierungsverfahren unter Ersatz der nach dem oben genannten Verfahren der Farbenfabriken Bayer (D. R. P. 252706, 1905) benutzten Säuren durch Alkalien, Ammoniak oder gar aromatische Amine, oder durch Änderung des Miles-Verfahrens der Hydrolyse der Primärlösung mittels verdünnter Schwefelsäure durch Anwendung anderer Hydrolisierungsmittel wie Salpetersäure, Alkohol und andere. Die Zahl dieser Patente, vor allem aber auch derjenigen Patente, welche sich auf Herstellung von Lösungen der Azetylzellulose in den verschiedenartigsten Lösungsmitteln sowie auf die Verwendung von Kampferersatzmitteln und Erweichungsmitteln bezieht, ist so groß, daß es an dieser Stelle nicht möglich ist, auf dieselben einzugehen. Es sei deshalb nur auf die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum ersten Male eingeschlagene Azetylierungsmethode (D. R. P. 184201/1904) hingewiesen, bei welcher die Baumwolle ohne Änderung der Struktur, d. h. ohne Auflösung, azetyliert wird, indem die Azetylierung in indifferenten organischen Mitteln, wie beispielsweise Benzol ausgeführt wird, ein Verfahren, welches deshalb besonders interessant erscheint, weil im allgemeinen die Herstellung von Zelluloseazetat nur bei Gegenwart von Essig gelingt.

Als Lösungsmittel kommt für azetonlösliche Azetylzellulose eine viel größere Anzahl in Betracht wie für das Triazetat. Insbesondere ist der Umstand, daß die erstere sich in relativ billigen, leicht zugänglichen und nicht gesundheitsschädlichen Lösungsmitteln löst, wie in Azeton, Methyläthylketon, Essigäther, Methylazetat, Ameisensäureester und in dem billigen Zellonlösungsmittelgemisch (d. h. einer Mischung von zwei Nichtlösungsmitteln [wie Alkohol-Benzol], welche durch Zusatz eines Lösungsmittels [wie Azeton] ein starkes Lösungsvermögen für Azetylzellulose erhält) für die technische Verwendung von ausschlaggebender Bedeutung. Dazu kommt, daß im Gegensatz zum Triazetat das azetonlösliche Zellulosehydroazetat sich ähnlich wie die Kollodiumwolle mit Kampferersatzmitteln zu plasti-

¹⁾ Die azetonlösliche Azetylzellulose (Cellit Bayer) war, wie auf den vorhergehenden Seiten erwähnt, seit 1905 technisch in großem Maße hergestellt worden durch Einwirkung von Säuren, insbesondere Salpetersäure, auf Zellulose-triazetat (engl. Pat. 24067/1906). Inzwischen war das Patent Miles bekannt geworden (am. Pat. 838350/1906), nach welchem die azetonlösliche Stufe durch Einwirkung verdünnter Säuren auf die primäre Reaktionslösung, also ohne Isolierung des Triazetats erzielt wurde. Die nach dem von Miles angegebenen Beispielen hergestellten azetonlöslichen Azetate waren anfänglich nicht brauchbar, da sie (im Gegensatz zu dem technisch bewährten Produkt Cellit) in Azetylentetrachlorid löslich waren. Das Verfahren wurde aber später, nachdem Cellit große Bedeutung erlangt hatte, so ausgearbeitet, daß auch die Cellit-Stufe, also das in Azetylentetrachlorid unlösliche, aber in heißem Alkohol-Benzol-Gemisch lösliche Produkt hergestellt werden konnte; dieses Verfahren, welches demgemäß eine Vereinfachung gegenüber dem ursprünglichen Cellit-Verfahren bedeutet, ist später allgemein angewandt worden.

sehen Massen verarbeiten läßt, d. h. sich in diesen Produkten löst und hierbei starre Lösungen von großer mechanischer Festigkeit bildet. Da die Zahl der für die Verarbeitung des Zellulosehydroazetates geeigneten Kampferersatzmittel sehr groß ist und außerdem noch eine Reihe von hochsiedenden, d. h. bei ca. 150° siedenden Lösungsmitteln zur Verfügung stand — wie Dichlorhydrin, Epichlorhydrin, Diazetonalkohol, Milchsäureäther, Azetessigester u. a. —, welche bei Herstellung von Azetatlösungen die gleiche nützliche Rolle spielten wie das Amylazetat bei der Lösung der Nitrozellulose, so war mit der technischen Darstellung der azetonlöslichen Azetylzellulose (Cellit Bayer) auch der Weg zu ihrer technischen Verwertung geöffnet. Während die primäre Azetylzellulose, das Triazetat, an welches sich früher so große Hoffnungen geknüpft hatten und auf dessen Herstellung und Verwertung unzählige Patente angemeldet worden sind, vollkommen aus dem Markte verschwunden ist, hat sich die azetonlösliche Azetylzellulose wichtige Anwendungs- und Absatzgebiete erobert.

Auf dem Gebiete der Textilindustrie fand die azetonlösliche Azetylzellulose in erster Linie Verwendung zur Herstellung von wasserfesten Überzügen auf Geweben für Flugzeugbespannungen, Ballonstoffen, Wachstuch und Kunstleder, abwaschbarer Wäsche, zur Imprägnierung von Segeltuch und Zeltbahnen und für ähnliche Zwecke, bei welchen die große Wasserfestigkeit und Widerstandsfähigkeit der Azetylzellulose gegen Atmosphärien eine Rolle spielt. Es wurde auch versucht, an Stelle der fertigen Gewebe die einzelnen Fäden mit einem Zelluloseazetatüberzug zu versehen, so nach den Patenten von Wagner (D.R.P. 158217) und von Goldstein (D.R.P. 213116), welche letzterer Asbestfäden anstelle der Garnfäden benutzte. Von größerer Bedeutung ist dieses Verfahren durch die Patente der Elberfelder Farbenfabriken geworden (D.R.P. 224842, 227239 und 243068/1909), nach welchen Fäden aus Baumwolle, Seide oder aus anderen Faserstoffen mit einer Azetatlösung überzogen wurden, welche Goldbronze oder Silberbronze beigemischt war. Es wurde hierdurch ein biegsames, glattes, leichtes und sich an der Luft nicht schwärzendes Metallgarn, das Bayko-Garn, erhalten, welches sich zur Herstellung metalldurchwirkter Gewebe gut eingeführt hat. Es sei hierbei auch ein anderes Fabrikat der Elberfelder Farbenfabriken erwähnt, die Serikose, welche eines der früher schon beschriebenen Zwischenprodukte der Herstellung azetonlöslicher Azetylzellulose, ein Vorprodukt darstellt, welches sich nicht in reinem Azeton, sondern in einem Gemisch von Azeton und Wasser resp. verdünnter Essigsäure löst. Die Serikose hat sich als Verdickungs- und Bindemittel für die Stoffdruckerei, insbesondere zur Erzeugung von Damasteffekten, bewährt.

Während alle diese Verwendungsweisen auf dem Gebiete der Textilstoffe sich auf eine Überkleidung oder Umkleidung der natürlichen Fasern beziehen, besteht

die Azetat-Seide

aus fadenförmiger, reiner Azetylzellulose. Die Entwicklung dieses Zweiges der Kunstseidenindustrie hat sich ebenfalls in zwei Phasen vollzogen, in deren erster das Zellulose-Triazetat als Ausgangsmaterial benutzt wurde, ohne daß — hauptsächlich wohl infolge Fehlens eines geeigneten Lösungsmittels — ein praktisches Resultat erzielt wurde. Die zweite Phase begann mit der technischen Darstellung der azetonlöslichen Azetylzellulose (Cellit Bayer), mit welcher Eichen-grün und Bottler bereits 1907 in der Kunstseidefabrik Jülich größere Mengen Azetatseide praktisch herstellen konnten, die aber trotz günstigster Beurteilung¹⁾ wegen ihrer geringen Anfärbbarkeit keinen Anklang in der Praxis fand. Diese Schwierigkeit wurde erst 1920 durch Clavel behoben, und erst von diesem Zeitpunkte an begann die Azetatseide eine Rolle zu spielen.

¹⁾ Dreyer Moniteur Scientifique 1908.

Im Gegensatz zu der Nitroseide, welche nur nach dem Trockenspinnverfahren gewonnen wird, und der Viskose- und Paulyseide, welche nur nach dem Naßspinnverfahren hergestellt werden können, waren für die Azetatseide beide Darstellungsweisen möglich.

Das Naßspinnverfahren der Azetatseide.

Zum ersten Male findet sich Kunstseide aus Azetylzellulose erwähnt in der deutschen Patentschrift 152432 von Albert Wagner in Barmen, angemeldet am 4. Mai 1901, allerdings erst am 16. Juni 1904 veröffentlicht. In derselben teilt Wagner die Beobachtung mit, daß man durch Verspinnung einer Azetatlösung Fäden erhalten kann, welche beim Färben keine Farbe annehmen und sich daher als Zier- und Effektfäden für gemischte, im Stück mehrfarbig gefärbte Gewebe verwerten lassen, sofern man bei der Verarbeitung dieser Zelluloseazetatfäden starke Alkalien völlig ausschließt. Wagner verspinnt die primäre Zelluloseazetatlösung, also das rohe Azetylierungsgemisch, in reines oder schwach-ammoniakalisches Wasser.

Ein Jahr später meldeten Mork, Little und Walker das amerik. Patent 712200/1902 auf die Herstellung von Seide aus Azetylzellulose, insbesondere aus Zelluloseetraazetat, an, dürften jedoch nach demselben niemals praktisch gearbeitet haben, weil sie die vollkommen unrichtige Angabe machen, daß die nach ihrem Verfahren hergestellte Seide sich mit jedem Farbstoffe anfärben ließe. In einem weiteren Patent (792149/1902) geben die gleichen Erfinder an, daß sie Azetatseide herstellen, indem sie Chloroform-Lösungen von Azetylzellulose, welchen sie Kresol und Ölsäure als Erweichungsmittel zugesetzt haben, in Fällungsbäder spritzen, welche aus Kohlenwasserstoffen, Petroleum, Terpenen und ähnlichen organischen Flüssigkeiten bestehen. Die beiden Patente Wagner und Mork deuten die beiden prinzipiellen Wege an, auf welchen sich das Naßspinnverfahren ausführen läßt. Es können einerseits Azetatlösungen in wasserlöslichen Lösungsmitteln in Wasser oder wäßrige Fällbäder, oder andererseits solche in organischen, nichtwasserlöslichen Lösungsmitteln in Fällbäder aus organischen Nichtlösungsmitteln gespritzt werden. Beide Methoden bieten jedoch erhebliche Schwierigkeiten, die einerseits in der geringen Festigkeit der in organischen Fällbädern erzeugten und andererseits in der ungleichmäßigen Erstarrung der in wäßrige Flüssigkeiten gespritzten Fäden beruhte. Spinnt man beispielsweise eine Lösung von Triazetat in Essigsäure in Wasser, so tritt sofort an der Berührungfläche eine Koagulation des Fadens ein. Es bildet sich eine röhrenartige Haut, welche das Eindringen des Fällungsmittels in das Innere erschwert, so daß die Fäden nicht homogen erstarren. Die Fürst Donnersmarkschen Kunstseiden- und Azetatwerke in Sydowsaue (D. R. P. 237599) versuchten diesen Fehler durch Ersatz des Eisessigs durch Ameisensäure und durch Verwendung sehr niedriger Konzentrationen zu beheben. Auf einem anderen Wege versucht die Chemische Fabrik von Heyden (engl. Patent 397/31911) die Koagulation dadurch zu beschleunigen, daß den Azetatlösungen schon vor dem Verspinnen so viel Fällungsmittel zugesetzt werden, wie dieselben, ohne daß eine Abscheidung eintritt, vertragen können. Andererseits spritzten Knoll & Co. (D. R. P. 274260/1912) die primäre Azetatlösung nicht in Wasser, sondern in Lösungen von Salzen, insbesondere von Natriumazetat. Stevenson (engl. Patent 198392) wendet Glaubersalzlösung und Vieweg (engl. Patent 15544/1914) Sodalösung oder Ammoniak an mit dem ausdrücklichen Zweck, eine verseifende Wirkung der Fällbäder zu vermeiden. Im direkten Gegensatz hierzu empfiehlt Dammann (D. R. P. 287073/1913) den Zusatz von alkalisch reagierenden Laugen zu Fällbädern aus konzentrierten Salzlösungen, um hierdurch eine oberfläch-

liche Verseifung der Fäden zu bewirken. Er will hierdurch eine bessere Anfärbbarkeit der Fäden herbeiführen, ein Verfahren, welches später die Société Chimique des Usines du Rhône nochmals als Vorbereitungsverfahren für das Anfärben der Azetatseide durch das D. R. P. 350921/1920 sich schützen ließ. Bei dem Verspinnen von Azetatlösungen in Fällbädern wird eine besondere Schwierigkeit durch die anfänglich auftretende Klebrigkeit der ungenügend koagulierten Fäden gebildet, durch die ein Zusammenkleben der Fäden zu einem Bündel, d. h. die unbeabsichtigte Erzeugung von dicken roßhaarähnlichen Fäden, bewirkt wird. Diesen Fehler sucht Berta Jellinek, Wien (österreich. Patent 80625/1918) dadurch zu vermeiden, daß das leichter diffundierbare Pyridin als Lösungsmittel verwendet wird und die Fällbäder Salze von fällbaren Basen wie Tonerde, Magnesia usw. enthalten, so daß sich auf der Oberfläche der gebildeten Fäden Metalloxyhydrate niederschlagen, welche ein Zusammenkleben verhindern. Ebenfalls des Pyridins als Lösungsmittels unter Zugabe von anderen, die Spinnbarkeit erhöhenden Substanzen (z. B. Azetylentetrachlorid) bedienen sich die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. (D. R. P. 396702/1922) für die Ausführung eines Streckspinnverfahrens zur Erzeugung einer Feinheit des Einzelfadens von 1—3 Déniers. Das Verfahren beruht auf der Benutzung von zwei übereinander gelagerten Fällflüssigkeiten von verschiedener Temperatur und verschiedenem spezifischen Gewicht, wobei in der ersten — wärmeren — Flüssigkeit die Streckung, in der zweiten — kälteren — die Koagulation bewirkt wird. Zur Ausführung dieses Verfahrens können Düsen von relativ großer Weite von $\frac{1}{2}$ mm und darüber benutzt werden. Das gleiche gilt von dem Verfahren der Vereinigten Glanzstoff Akt.-Ges., Elberfeld (D. R. P. 369560/1915), nach welchem aus entsprechend geformten Spinn Schlitzten flache Streifen erzeugt werden, welche zu Fäden gewirmt oder auch um eine Fadenseele gedreht werden.

In dem obengenannten engl. Patent 15544 weist Vieweg bereits darauf hin, daß die Eigenschaften der Fäden durch Zusatz von Glycerin, Aldehyden, Alkohol usw. zu den Fällbädern in bezug auf Glanz und Durchsichtigkeit günstig beeinflußt würden. Den gleichen Gedanken verfolgte die I. G. Farbenindustrie, indem sie den Fällbädern solche Stoffe zusetzt, die Lösungs- oder Quellungsmittel für die Azetylzellulose sind (Azeton, Formaldehyd usw. Schw. Pat. 115676/25). Andererseits ist aber auch verschiedentlich versucht worden, den Charakter der Fäden durch Zufügung von Erweichungsmitteln zu den Spinnlösungen selbst zu beeinflussen, so daß also die Fäden mehr oder weniger aus einer kolloiden Lösung der Azetylzellulose in festen oder flüssigen Erweichungsmitteln bestehen. Schon im amerik. Patent 712200/1902 setzten Mork, Little und Walker dem Azetat Ölsäure, Rizinusöl, Phenole und ähnliche Produkte zu, welche neuerdings Lilienfeld (österreich. Patent 72001) für Mischungen von Azetat mit anderen Zelluloseprodukten wie Formylzellulose, Nitrozellulose, Zelluloseäther ebenfalls empfiehlt. Solche Mischungen hat auch früher schon (D. R. P. 240751/1908 und 248559/1909) Lederer versponnen, indem er Nitrozellulose und Triazetat gemeinsam in Mischungen von Azetylentetrachlorid und Azeton auflöste. Manche der auf diesem Gebiete angemeldeten Patente tragen den Stempel der Unwahrscheinlichkeit, wenn nicht gar der Unwahrheit. So das amerik. Patent 1156969, in welchem Beatty der Azetylzellulose nicht weniger wie 100% Dioxymethyldiphenylmethan zusetzt und trotzdem behauptet, daß diese Fäden unbrennbar seien. Er wird aber in dem amerik. Patent 1316311 von Leavy noch übertrumpft, welcher ein Gemisch von Zelluloseazetat, Schießbaumwolle und Rizinusöl verspritzt, und auch diese Seide für schwer verbrennbar erklärt, während nach dem amerik. Patent 1471699/1913 Meigs glaubt, daß wenn er Zellulose und Azetylzellulose in heißem Kupferoxydamoniak auflöst und diese Lösung verspinnt, er

hierdurch einen Mischfaden aus Pauly- und Azetatseide erhalten würde, obschon letztere selbstverständlich durch diese Behandlung vollkommen verseift wird.

Mork & Coffin (amerik. Pat. 1551112/1925) ändern die schon in dem amerik. Pat. 1107222/1924 beschriebene Anwendung von Azetylentetrachlorid und Alkohol als Lösungsmittel dahin ab, daß sie nunmehr einen aliphatischen Kohlenwasserstoff sowohl dem Lösungsmittel hinzufügen, als auch in ein Bad aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen spritzen. Die auf diese Weise gewonnene Azetatseide dürfte aber praktisch wohl unbrauchbar sein, da Azetylzellulose stets mehrere Prozent Tetrachloräthan gebunden hält, dessen intensiver Geruch überaus störend wirkt.

Statt der Kohlenwasserstoffe benutzen als Fällungsbad verseifbare tierische oder vegetabilische Öle, z. B. Leinöl, Courtaulds und Clément und Rivière nach dem engl. Pat. 224404/1924, sowie Courtaulds und Glover nach dem engl. Patent 224405/1924, nach welch letzterem aus den Ölen das Lösungsmittel durch Destillation wiedergewonnen wird. In einem weiteren engl. Pat. 229057/1924 wird statt des Öles eine freie Fettsäure, insbesondere Ölsäure benutzt. Es sollen durch diese neuartigen Fällungsmittel (die auch in Deutschland patentiert sind, D.R.P. 428883 und 430009) Fäden von besonderer großer Geschmeidigkeit entstehen. Die gleiche Firma stellt nach dem engl. Pat. 239622/1924 hohle Fäden in überraschender Weise dadurch her, daß sie Azetylzellulose in einem wasserlöslichen Lösungsmittel in bekannter Weise im Wasser verspinnt, den Faden aber wesentlich länger als üblich im Fällungsbade verweilen läßt, wobei derselbe einen Weg von drei bis fünf Fuß in der Fällflüssigkeit zurücklegt, bei einer Geschwindigkeit von 18 m pro Minute.

Ebenfalls ein neues Prinzip, nämlich dasjenige einer stufenweise Koagulation führt Berl (engl. Pat. 230813/1915) in die Technik ein, indem er die Fäden durch eine Anzahl „allmählich fallender“ Bäder hindurchleitet, deren erstes ein Lösungsmittel enthält, welches mit Wasser verdünnt ist, während die letzten Bäder konzentrierte Salze enthalten.

Ebenfalls in Salzlösungen spinnst die Rhodiaseta (engl. Pat. 246430/1915), nach welchem sie die in dem deutschen Patent 256922 der Elberfelder Farbenfabriken beschriebene Lösung von Azetylzellulose in Rhodanammonium mit oder ohne Zugabe von organischen Lösungsmitteln benutzt.

Um das Abreißen einzelner Fäden oder ganzer Fadenbündel beim Spinnen in wäßrige Salzlösungen zu vermeiden, welches hauptsächlich beim Austritt der Fäden aus der Lösung in die Luft stattfindet, fügt die I. G. Farbenindustrie (schweiz. Pat. 115676/1925) den Salzbadern Produkte hinzu, welche eine lösende oder quellende Wirkung auf Azetylzellulose besitzen, wie beispielsweise Azeton, Chlorbenzol, Formaldehyd usw. Bei Benutzung eines 50° warmen Chlorkalziumbades konnte auf diese Weise die Spinnengeschwindigkeit auf 25 m erhöht werden.

Ebenfalls Chlorkalzium als Fällbad benutzen Bindschedler und Juer nach dem amerik. Pat. 1551791/1925.

Den Glanz der in einem Fällbad ausgeschiedenen Fäden erhöhen Pathé Cinema (engl. Pat. 247974/1926) durch „begrenzte Behandlung“ mit einem Lösungsmittel für die Zellosederivate in flüssiger oder in Gasform, wodurch die Fäden aus der opaken in den transparenten Zustand übergehen.

Es liegt auf der Hand, daß das Naß-Spinnverfahren am rationellsten ausgeführt würde, wenn nicht erst die Azetylzellulose isoliert, getrocknet und wieder gelöst zu werden brauchte, sondern wenn man die Reaktionslösung selbst benutzen und sie direkt in Fadenform ausfällen könnte. Das Problem ist bisher daran gescheitert, daß die Hydrolyse der primären Lösungen durch verdünnte Säuren

sehr schnell weiter fortschreitet, daß sich Gemische verschiedenartiger Azetylierungsstufen bilden, die Viskosität der Lösung sich ändert und sogar eine vollkommene Gelatinierung derselben eintreten kann.

Dieser Fehler dürfte auch wohl kaum durch die Verfahren von Zdanowich, London, trotz seiner gegenteiligen Behauptung behoben werden, welcher glaubt, eine Stabilität der primären Lösung nach dem schweiz. Pat. 104294/1923 durch Formaldehydzusatz und dem franz. Pat. 583655/1924 durch Zugabe von Wasser, Methylalkohol, Butylalkohol, Milchsäure, Ameisensäure, Chloral und sogar Wasserstoffsperoxyd (!) erreichen zu können.

Mit gleich ungeeigneten Mitteln, nämlich mit Ameisensäureestern und Essigsäureestern, welche unter 60° sieden, als Zusatz zu den primären Azetylierungsgemischen arbeitet L. A. Levy (engl. Pat. 226309/1923). Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß an sich die Azetatseide-Herstellung aus dem Rohgemisch von großem Vorteil sein würde, da ja nicht nur Lösungsmittel gespart, eine ganze Reihe von Arbeitsgängen in Wegfall kommen und eine Wiedergewinnung dieser Lösungsmittel unnötig würde, um so mehr, als die verdünnte Essigsäure, welche durch die Ausfällung der Azetatrolösung entsteht, sowieso regeneriert werden muß, diese Wiedergewinnung aus der Seiden-Fällflüssigkeit also keine Mehrarbeit bedeuten würde.

Diese Wiedergewinnung wird, wie beiläufig bemerkt sei, durch ein Verfahren der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Elberfeld (engl. Pat. 235727/1924) erleichtert, welche das Azetylierungsgemisch mit konzentrierter Natriumazetat-lösung sättigen, wodurch eine gelatinöse Masse entsteht, aus der sich die Essigsäure in einer Konzentration von 50% auspressen läßt.

Trotzdem sich die Patente auf das Naßspinnverfahren der Azetatseide über einen Zeitraum von mehr als zwanzig Jahren erstrecken, ist die Gewinnung von Azetatseide auf diesem Wege noch nicht technisch durchgeführt worden, da die oben angedeuteten Schwierigkeiten bisher nicht vollkommen überwunden werden konnten.

Wesentlich günstiger lagen die Verhältnisse für das Trockenspinnverfahren, nach welchem bereits früher erfolgreich gearbeitet worden ist und welches seit einigen Jahren durch die British Celanese Co. in großem und fortwährend steigendem Umfange ausgeführt wird, während weitere Fabriken die Fabrikation inzwischen aufgenommen haben oder demnächst aufnehmen werden.

Das Trockenspinnverfahren der Azetatseide.

Die erschwerenden Momente, welche durch die Wechselwirkung zwischen Lösungs- und Fällungsmitteln in das Naßspinnverfahren hineingebracht werden, fallen beim Trockenspinnverfahren vollkommen hinweg. Die Schwierigkeiten liegen bei diesem einerseits in der richtigen Wahl der Lösungsmittel und in dem Zwange, dieselben ganz oder zum größeren Teil wiederzugewinnen, und andererseits auf maschinellen Gebiete. In der Wahl der Lösungsmittel ist man naturgemäß beschränkt auf diejenigen, welche einen relativ niedrigen Siedepunkt und eine hohe Dampftension besitzen, damit die Erstarrung des Fadens auf einem möglichst kurzen Spinnwege und bei möglichst niedriger Temperatur, d. h. ohne starke Erhitzung der Luft des Spinnraumes, geschieht. Ferner scheiden aus alle Lösungsmittel, welche starke Ätzwirkung besitzen, wie die Ameisensäure und die Essigsäure, und solche von starker physiologischer Wirkung, wie Chloroform oder das überaus giftige Azetylentetrachlorid, da es selbst beim Arbeiten in geschlossenen Apparaturen nicht möglich ist, die Arbeiter vor der Einwirkung der Lösungsmitteldämpfe vollkommen zu schützen. Da es außerdem notwendig ist, mit möglichst

hochkonzentrierten Lösungen, also mit Lösungsmitteln von großem Lösungsvermögen zu arbeiten, um ein schnelles Erstarren der Fäden herbeizuführen und einen möglichst geringen Verbrauch an Lösungsmitteln zu bewirken, kommt praktisch nur eine kleine Anzahl derselben in Frage. Dies sind einerseits die eigentlichen Lösungsmittel Azeton, Methyläthylketon, die Alkyläther der Essigsäure und der Ameisensäure, und die sogenannten Zellon-Lösungsmittel (Eichengrün, D.R.P. 295764/1910), das sind Gemische von Lösungsmitteln (wie z. B. Azeton) mit zwei oder mehreren Nichtlösungsmitteln, welche im Gemisch miteinander lösend wirken [wie z. B. Alkohol und Benzol]. Durch diese Kombination mehrerer Lösungsmittel von verschiedenem Lösungsvermögen, verschiedener Verdunstungsgeschwindigkeit und verschiedenem Siedepunkt ist es möglich, die Fadenbildung erheblich zu beeinflussen. Das gleiche Ziel erstrebt Dreyfus (engl. Patent 209125/1922) durch Zusatz von Azetaldehyd oder Formaldehyd bei gleichzeitiger Anwendung von Wasser oder von anderen höhersiedenden Lösungsmitteln zu der Lösung von Azetylzellulose in Azeton, um ein schnelleres Erstarren des Fadens bei niedriger Temperatur der Spinnatmosphäre, die aus Luft oder aus inerten Gasen bestehen kann, herbeizuführen. In einem späteren Patent (frz. 567348/1923) benutzt Dreyfus dagegen ebenfalls das „Zellon“-Lösungsgemisch (Azeton + Alkohol + Benzol).

Wesentlich wichtiger als die Wahl der Lösungsmittel ist aber für die rationelle Fabrikation von Azetatseide die Frage der Wiedergewinnung derselben und damit die Frage der zweckmäßigsten Apparatur. Die Wiedergewinnung leichtflüchtiger Lösungsmittel aus der mit Lösungsmitteldämpfen beladenen Abluft ist bekanntlich in dem letzten Jahrzehnt zu hoher Vollendung gelangt und werden nach den verschiedenen Methoden (Berieselungsverfahren, Ausfrierverfahren und besonders Absorptionsverfahren mit Absorptionskohle oder kolloider Kieselsäure) in vielen Fabrikationszweigen wie der Kunstleder-, der Filmindustrie, sowie auch bei der Fabrikation der Chardonnetseide 50—80% der Lösungsmittel wiedergewonnen. Bei dem relativ hohen Preise der für die Azetatseide in Frage kommenden Lösungsmittel und in Anbetracht des Umstandes, daß man durchschnittlich nur mit Lösungen von 20—25% Trockengehalt arbeiten kann, also das Vier- bis Fünffache der angewandten Azetylzellulose an Lösungsmitteln benötigt, ist es ohne weiteres klar, daß eine rationelle Fabrikation von Azetatseide nur bei Wiedergewinnung eines erheblichen Teiles der Lösungsmittel möglich ist. So sind auch tatsächlich die ersten fabrikationsmäßigen Versuche zur Herstellung von Azetatseide hauptsächlich an dem durch den Lösungsmittelverlust verursachten hohen Preis gescheitert. Das erste Trockenspinnverfahren der Azetatseide wurde von Eichengrün und Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer im Jahre 1904 zum Patent angemeldet (frz. Patent 350552/1904 und engl. Patent Nr. 28733/1904) und in diesem auch das bereits noch heute gültige Verfahren des Spritzens einer ca. 15proz. Azetatlösung in einen geschlossenen Behälter beschrieben, dessen Innenluft auf eine solche Temperatur erhitzt wurde, daß der aus Kapillar-Düsen austretende Faden sofort erstarrte. Auch auf den großen Glanz, die Reißfestigkeit, die Wasserfestigkeit, die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und Säuren und die geringe Brennbarkeit der Fäden ist bereits in dieser Patentschrift hingewiesen, die Angaben haben sich auch bei der technischen Prüfung des Verfahrens durch die Chardonnetseidenfabrik in Besançon im Jahre 1905 als zutreffend erwiesen. Der Vorzug der Unbrennbarkeit und Wasserfestigkeit konnte aber nicht den Nachteil des ungleich höheren Einstandspreises überwiegen, der daraus resultierte, daß der Preis der zur Lösung benötigten Chloroformmenge wesentlich höher war als derjenige des angewandten Azetates. Zudem zeigte sich bei den praktischen Versuchen mit der an sich der Chardonnet-

seide an Glanz und Weichheit nicht nachstehenden Azetatseide, daß die Unmöglichkeit, dieselbe in normaler Weise anzufärben und die Notwendigkeit, die Farbstoffe bereits den Spinnlösungen zuzusetzen, einen — damals unüberwindlichen — Hinderungsgrund für einen Erfolg des neuen Gespinstes bildete. Dies änderte sich auch nicht, als nach der Auffindung einer technisch durchführbaren Methode zur Herstellung azetonlöslicher Azetylzellulose (Eichengrün, Becker und Gunttrum, engl. Patent 24067/1906) und der Aufnahme der Fabrikation dieser neuen Azetylzellulose (Cellit) durch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. die Trockenspinnversuche unter Anwendung des viel billigeren Azetons als Lösungsmittel wieder aufgenommen wurden. In der Kunstseidefabrik Jülich wurden unter Verwendung von hochkonzentrierten 25—30proz. Azetonlösungen von Zellit größere Mengen Azetatseide durch Spinnen in Luft hergestellt. Doch stellte sich die Seide bei den damals noch fehlenden Wiedergewinnungsmöglichkeiten der Lösungsmittel zu teuer, und wurde von den Konsumenten wegen ihrer schweren Anfärbbarkeit allgemein abgelehnt, obgleich damals schon mehrere Wege zur Erhöhung des Anfärbevermögens angegeben waren, von welchen später die Rede sein wird. Infolge dieser Schwierigkeiten sind in den nächsten Jahren Versuche zur Herstellung von Azetatseide nach dem Trockenspinnverfahren anscheinend nicht unternommen worden, wenigstens wurde nur das frz. Patent von Dreyfus und Schneeberger (413787/1911) veröffentlicht, nach welchem Zellulose-Azetatlösungen durch kapillare Öffnungen in Luft oder in heiße Räume oder in Fällflüssigkeiten gesponnen werden, welches sich also in nichts von dem oben erwähnten Verfahren von Eichengrün und Farbenfabriken Bayer unterscheidet. Den einzigen Unterschied bildet die unbewiesene Behauptung, daß das von Dreyfus benutzte Zelluloseazetat, welches statt mit Schwefelsäure mit Hilfe von Bleikammerkrystallen als Kontaksubstanz hergestellt sei, eine besonders hohe Viskosität besäße (was im übrigen für die Erzeugung konzentrierter Spinnlösungen recht ungünstig wäre). Auch ein weiteres Verfahren von Dreyfus (engl. Patent 20979/1911), nach welchem Azetylzelluloselösungen versponnen werden sollen (nach dem brit. Patent Dreyfus 20977 hergestellt), enthält gegenüber der oben erwähnten Verspinnung von azetonlöslicher Azetylzellulose nichts Neues. Es wird lediglich die Behauptung aufgestellt, daß nach obigem Patent „neue“ Zelluloseazetate hergestellt würden, welche in der Hitze in verdünntem Alkohol löslich seien. Dieses Lösungsverfahren für azetonlösliche Azetylzellulose ist aber bereits 1909 von Eichengrün (D. R. P. 254385) beschrieben worden, das „neue“ Azetat von Dreyfus war also längst bekannt.

Erst im Jahre 1919 meldete Gerard Bouffé in Derby ein Patent an (engl. Patent 160859), welches für die technische Darstellung von Azetatseide nach dem Trockenverfahren von ausschlaggebender Bedeutung geworden ist, da es das Prinzip enthält, auf welches später die Celanese Co. ihr Fabrikationsverfahren aufgebaut hat. Er benutzt hierfür das bereits von Loewe, D. R. P. 238160/1909, beschriebene Verfahren zum Spinnen von Nitrozelluloseseide durch Ausspritzen der Fäden aus vertikal angeordneten Düsen nach unten in einen Auffangbehälter. Das Fadenbündel fällt durch ein enges Rohr — durch welches in der entgegengesetzten Richtung von unten nach oben ein warmer Luftstrom getrieben wird, welcher das Erstarren der Fäden beschleunigt — nach unten und wird in einem geschlossenen Behälter direkt aufgespult, während die mit den Lösungsmitteln beladene Luft zwecks Wiedergewinnung der ersteren ab gesaugt wird. Statt des Luftstromes kann auch ein solcher aus Gasen (wie schwefliger Säure, Kohlensäure) angewandt werden oder aber es wird die Verdunstung der Lösungsmittel mit Hilfe von Luftleere beschleunigt (Abb. 1).

Die British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. und N. B. Roy ändern in ihrem englischen Patent 165 519/1920 das Verfahren von Bouffé dahin ab, daß sie ebenfalls von oben nach unten spinnen, das Fadenbündel enge Röhren passieren lassen, durch welche erwärmte Luft hindurchgeführt wird, die Fäden aber nicht in einem mit der Röhre direkt verbundenen Behälter aufspulen, sondern das zu einem einzigen Faden vereinigte Fadenbündel aus einer seitlichen Öffnung des Spinnrohres herausführen und außerhalb desselben aufspulen. Hierbei werden die einzelnen Spinnrohre dadurch ersetzt, daß der Spinnapparat durch vertikale Zwischenwände in Einzelzellen eingeteilt wird, in welchen sich ein oder

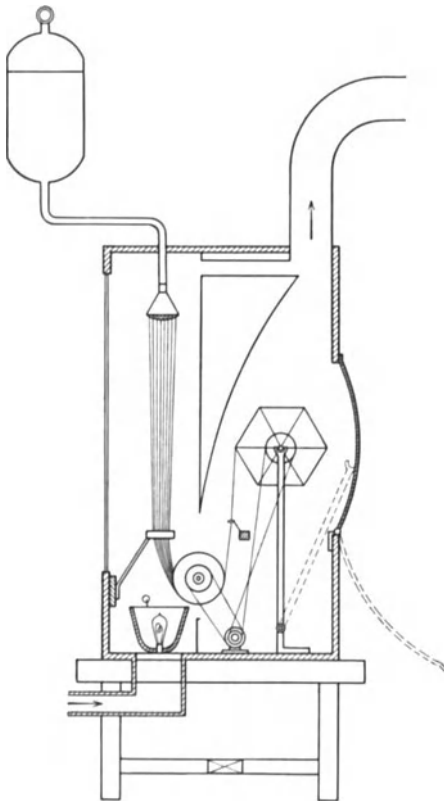


Abb. 1. Spinnvorrichtung nach Bouffé.
Brit. Pat. 160 859.

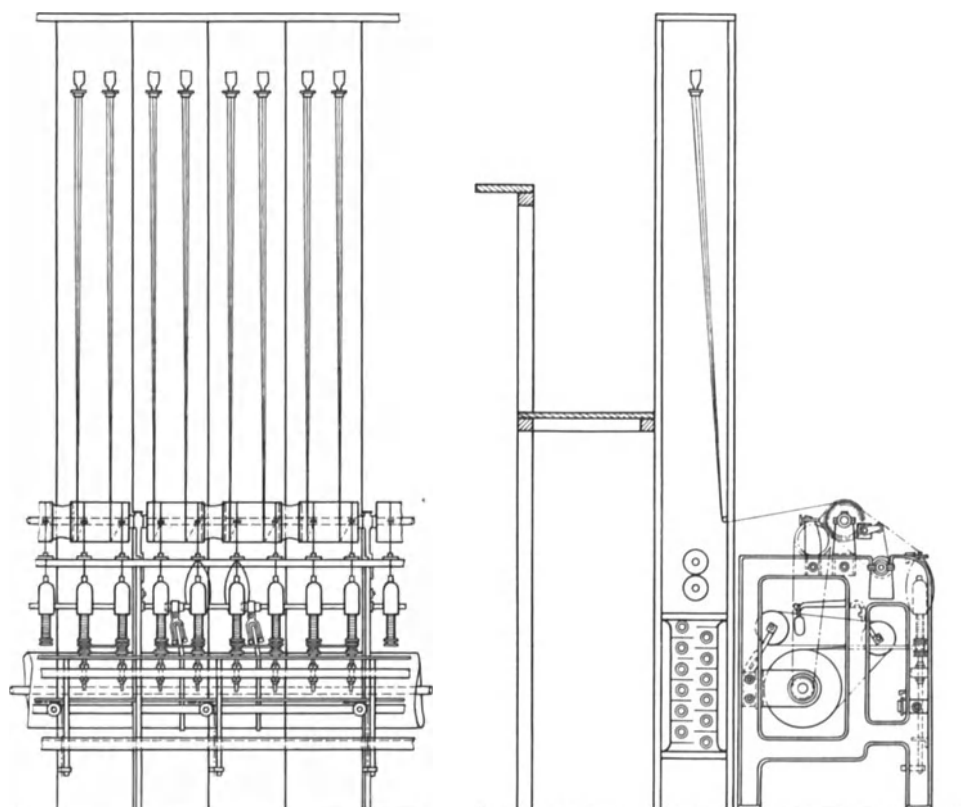
mehrere Spinnaggregate befinden. In einem weiteren Patent genannter Gesellschaft und C. W. Palmer und W. Witthead (engl. Patent 198 023/1922) wird diese Spinnapparatur fernerhin in der Weise ausgebildet, daß gleichzeitig eine Streckung und eine Drehung der Fäden während des Aufspulens stattfindet (Abb 2). Das engl. Patent 203 092/1922 derselben Firma sucht die Fehler zu verhindern, welche beim Spinnen in größeren Apparaten, die eine Anzahl von Spinnzellen enthalten, dadurch entstehen können, daß in den einzelnen Zellen verschiedenartige Verhältnisse, insbesondere in bezug auf die Menge und die Temperatur der mit Lösungsmitteln beladenen Luft, welche die einzelnen Zellen durchströmt, herrschen. Hierbei werden die einzelnen Spinnfäden vor der Vereinigung zu einem Faden mit Öl behandelt oder mit Hilfe von Wasserdampf feucht gehalten. Das identische Verfahren ist in Frankreich unter Nr. 561 588/1923 von Dreyfus angemeldet. Dreyfus benutzt im übrigen die bei Azetatlösungen, insbesondere bei Flugzeiglacken, allgemein gebräuchliche Methode der Zufügung geringer Mengen hochsiedender Lösungsmittel zur Korrigierung des Verdunstungsvorganges unter

Verwendung der bekannten Verzögerungsmittel, wie Diazetonalkohol für das Trockenspinnverfahren (engl. Patent 182 166/1921). Auch die — an sich selbstverständliche — Benutzung möglichst hochkonzentrierter Spinnlösungen (25 bis 30%) hat sich Dreyfuß (engl. Pat. 210 108) nochmals besonders schützen lassen.

Eine weitere Schwierigkeit, welche sich bei Verspinnen in geschlossenen Röhren oder Einzelzellen, aus welchen die zu einem einzigen Faden vereinigten Einzeläden durch eine Öffnung austreten, ergeben hat, wird durch das D. R. P. 403 736/1924 der Société pour la fabrication de la soie „Rhodiaseta“, Paris, behoben. Beim Spinnen tritt nämlich häufig ein Abreißen der Fäden im Innern der Zelle ein, so daß es bei den bisherigen Vorrichtungen notwendig war, eine Wandung der Zelle zu öffnen, um den abgerissenen Faden wieder mit den übrigen zu vereinigen. Auch beim Inbetriebsetzen der Apparatur mußte jedesmal

eine Öffnung der Zellentür stattfinden. Nach dem Verfahren des obigen Patentes fallen die Einzelfäden frei und selbsttätig in einen Trichter, an dessen nach unten gerichteter Spitze sich die Austrittsöffnung für den Faden befindet, und welcher zweckmäßig den untern Teil der Spinnzelle bildet. Hierdurch wird eine selbständige Vereinigung der herabhängenden losen oder abgerissenen Fäden bewirkt.

Die gleiche Gesellschaft hat eine Reihe von Einzelheiten ihres Spinnverfahrens zu Patent angemeldet. So tritt nach den franz. Pat. 587184/1923 und 587222/1923 die Azetatlösung durch eine erhitzte Gasatmosphäre in eine ge-



Vorderansicht

Seitenansicht

Abb. 2. Spinnvorrichtung der British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. Brit. Pat. 198023.

schlossene Kammer, wobei eine doppelte Reihe von Erhitzern und Kühlern zwischen jeder Erhitzung und Abkühlung benutzt wird. Nach ihrem engl. Pat. 248696/1925 werden die Spinndüsen in ihrer Umgebung auf eine gleichmäßige, je nach dem gewünschten Querschnitt verschiedene hohe Temperatur gebracht. Hierdurch werden bestimmte und beliebig einzustellende Fadenquerschnitte erzielt.

Nach dem schweizerischen Patent 108464/1925 derselben Firma wird zur Erzielung einer höheren Viskosität resp. zur Beibehaltung der Viskosität der Spinnlösung der auf dieselbe ungünstig wirkende Einfluß der warmen Gegenluft durch eine künstliche Kühlung der Spinnflüssigkeit resp. des Spinnaggregates aufgehoben (Abb. 3). Nach einer zu gleicher Zeit in Deutschland eingereichten Anmeldung (S. 64762, Kl. 29a) sucht dieselbe Gesellschaft in ähnlicher Weise, wie dies

in dem englischen Patente der British Cellulose and Chemical Mfg. Co. (Nr. 203092) geschehen ist, die gleichmäßige Beschaffenheit der von jeder Zelle gelieferten Fäden dadurch zu sichern, daß sie für einen gleichmäßigen Verlauf des Spinnverfahrens in allen Zellen sorgt. Dies geschieht durch die Anordnung von zwei Systemen von Heizkörpern, die für jede Zelle absolut gleich sind und von derselben Heizflüssigkeit, jedoch im entgegengesetzten Sinne, durchlaufen werden.

Ebenso wird der Gasstrom durch ein genau funktionierendes Saug- und Drucksystem reguliert (Abb. 4).

Eine geringe Abweichung von dem oben beschriebenen Verfahren liegt in der Patenanmeldung V. 20025 vom 12. März 1925 der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, nach welcher nicht mehr die Spinnzellen und damit die Spinnlösung erwärmt, sondern der blank gesponnene Faden außerhalb der Spinnzellen in einem besonders geschlossenen und ventilierten Wärmekasten (Wärmezelle) erwärmt werden.

Erwähnt sei noch ein etwas eigenartiges amerikanisches Naß-Trockenspinnverfahren von Bassett & Banigan 1560905/1925,

nach welchem der Seidenfaden, bestehend aus einer Mischung von Azetylzellulose und Nitrozellulose erst durch ein mit Azeton und Wasser gefülltes Gefäß hindurchgeht, ehe er in die Luft senkrecht nach oben austritt, wodurch angeblich ein viel feinerer und im Durchschnitt gleichmäßiger Faden erzeugt wird.

Wie man sieht, unterscheiden sich diese modernen Fabrikationsverfahren der Azetatseide, nach welchen seit einigen Jahren erhebliche Mengen dieses Produktes im Großen hergestellt werden, abgesehen von der Durchbildung der Apparatur, in keiner Weise

von dem oben erwähnten schon 15 Jahre früher fabrikatorisch ausgeführten Verfahren des Trockenspinnverfahrens aus Azetonlösungen in Luft. Der Hauptunterschied gegenüber den früheren Versuchen, die Azetatseide in die Praxis einzuführen, liegt in der durch die modernen Methoden der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln ermöglichten Ersparnis an den letzteren, zu deren Erzielung eben die neuen komplizierten Spinnapparaturen erfunden worden sind und voraussichtlich noch viele weitere Spinnmethoden aufgefunden werden dürften.

Aber auch die durch die Wiedergewinnung der Lösungsmittel bewirkte Senkung des Herstellungspreises der Azetylzelluloseseide würde dieser den Weg in die Praxis nicht geöffnet haben, wenn es nicht gelungen wäre, Färbeverfahren zu finden, welche das Färben der Azetatseide zu einem ebenso einfachen Vorgange zu gestalten, wie dasjenige der Viskoseseide oder der Paulyseide.

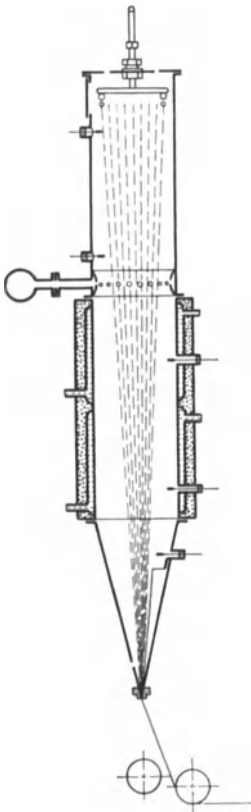


Abb. 3. Trockenspinneinrichtung. Schw. Pat. 108464.

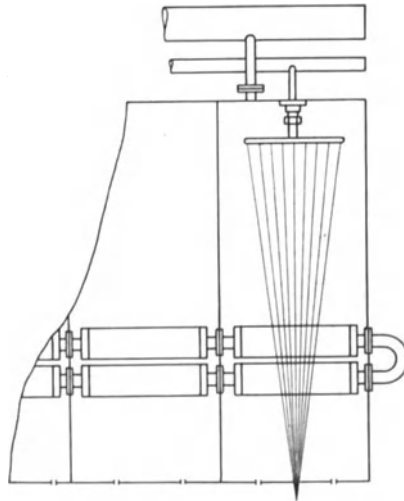


Abb. 4. Trockenspinnverfahren der „Rhodiaseta“.

Verhalten der Azetatseide zu Farbstoffen.

Um dieses Ziel zu erreichen, war es nötig, die bis dahin eingeschlagenen Wege zu verlassen, d. h. von einer Vorberereitung der Azetatseide abzusehen und Färbemethoden zur direkten Anfärbung der Seide aufzufinden, eine Aufgabe, welche erst René Clavel im Jahre 1920 gelöst hat.

Da die ungefärbte Azetatseide trotz ihrer Wasserfestigkeit in der Textilindustrie keinen Anklang fand, andererseits aber alle Versuche zur Anfärbung in einer wäßrigen Lösung von Teerfarbstoffen und sogar im allgemeinen auch in alkoholischen Lösungen von Anilinfarbstoffen mißlangen, suchte man die Anfärbbarkeit auf zwei Wegen zu erreichen. Der eine bestand darin, solche Medien ausfindig zu machen, in welchen sich Teerfarbstoffe leichter auf die Faser übertragen ließen, zu welchem Zwecke die Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation (D. R. P. 193135/1905) wäßrige Lösungen von Alkoholen, Azeton, Eisessig, also verdünnte Lösungsmittel der Azetylzellulose empfahl oder organische Quellmittel, wie Phenole oder Amine, mit welchen Knoll & Co. (D. R. P. 198008/1907) die Fasern behandelten, ehe dieselbe in Farbstofflösungen oder Farbstoff bildende (Diazotierungs-) Lösungen eingebracht wurden.

Der zweite Weg, welcher in viel zahlreicheren Fällen eingeschlagen wurde, war der, durch eine Vorbehandlung die Farbstoffaufnahme-fähigkeit zu erhöhen. Dieser Weg war ja schon bei der Chardonnetseide in Form der Denitrierung besprochen, doch mußte bei der Azetatseide ein derart starker Eingriff in das Molekül wie bei der Nitroseide vermieden werden, da durch eine Verseifung der Hauptvorteil — derjenige der Wasserbeständigkeit — verlorengegangen wäre. Knoll & Co. (D. R. P. 199559/1907) versuchten zunächst die, wie oben erwähnt, von der Afga gemachte Beobachtung, daß die Azetatseide in verdünnten organischen Lösungsmitteln sich besser anfärben läßt, zu verwerten, indem sie die Faser selbst mit verdünntem Alkohol oder verdünntem Eisessig anätzten und dann mit wäßrigen Farbstofflösungen färbten. In einem weiteren Patent (234028/1908) wurde eine ähnliche Oberflächenwirkung mit Hilfe von starken anorganischen Säuren, wie z. B. konzentrierter Salzsäure, herbeigeführt, indem man die Fäden einige Minuten in der Säure quellen ließ. Daß es sich hierbei tatsächlich um eine Quellung und nicht um eine Verseifung handelte, ging daraus hervor, daß beim Trocknen der so behandelten Azetylzellulose diese erhöhte Färbbarkeit wieder vollkommen verloren ging.

Dagegen erstrebte Mork (frz. Patent 416752/1910) eine teilweise Verseifung der Faser, weil hierdurch die Anzahl der benutzbaren Farbstoffe wesentlich erhöht wird, und zwar wandte Mork alkalische Bäder von Natronlauge, Ammoniak oder Soda an. Da aber hierdurch die Seidenfäden erheblich an Glanz verlieren und infolge der Unregelmäßigkeit der Verseifung die Färbung ungleichmäßig ausfällt, ersetzte die Société Chimique des Usines du Rhône (Rhodiaseta) nach dem D. R. P. 385943/1921 das freie Ätzkali durch das alkalisch wirkende Trinatriumphosphat in einem Bade von 60—70°, nachdem sie schon vorher (D. R. P. 350921) die Wirkung der freien Alkalien durch Verwendung einer starken Kochsalzlösung als Lösungsmittel der ersteren zu mildern gesucht hatte. In einem weiteren Patent (D. R. P. 386304/1922) vereinigte sie die beiden Verfahren, indem verseifend wirkende Salze (Phosphat, Silikat, Borat) in Lösungen von Neutralsalzen gelöst werden. Ebenfalls absichtlich führt eine partielle Verseifung der Faser die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 389401/1922) dadurch herbei, daß sie schwach wirkende Verseifungsmittel wie Barythydrat bei Gegenwart von Aldehyden wie Formaldehyd in der Wärme auf die Faser einwirken läßt, wobei dieselbe weniger leiden soll wie bei einem der anderen Verseifungs-

verfahren. Hierbei kann die Vorbehandlung mit Verseifungsmitteln und Aldehyden und die Färbung gleichzeitig in einem Bade erfolgen. Eine Reihe von Verseifungsmethoden ließ sich die British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. schützen, nämlich (nach engl. Patent 158340/1919) eine Vorbehandlung der Faser mit Rhodanammoniumlösung, welche allerdings, da Azetylzellulose sich in konzentrierter Rhodanammoniumlösung auflöst, mehr eine Quellung wie eine Verseifung herbeiführen dürfte. Ferner (nach brit. Patent 195920/1921) niedrig prozentige Natronlauge mit einem Gehalt von nur 0,1 bis 0,05%, wobei die an sich geringe und langsame Einwirkung des Alkalis durch Zusatz von Alkalialuminaten, Kolloidsubstanzen oder fein verteilten Mineralpulvern verstärkt wird.

Trotzdem sich durch eine derartige Vorbehandlung mit den verschiedenartigsten Quellungs- und Ätzmitteln die Anfärbbarkeit der Azetylzellulose wesentlich erhöhen läßt, ist es nicht gelungen, diese Methode populär zu machen und durch ihre Anwendung der Azetatseide einen Markt zu schaffen. Dies liegt nicht nur daran, daß im allgemeinen in der Färbereitechnik eine Abneigung gegen komplizierte Färbemethoden insbesondere dann besteht, wenn Textilien, wie die Viskose-seide, auf dem Markte sind, welche sich ohne jede Schwierigkeit anfärben lassen, sondern auch daran, daß es ganz unmöglich ist, die Vorbehandlung der Seide so zu leiten, daß jeder Faden an jeder Stelle ganz gleichmäßig angeätzt wird. Geschieht dies aber nicht, so wird die aufgenommene Farbstoffmenge und damit die Intensität der Färbung geändert. Es entstehen ungleichmäßige Färbungen und damit unverkäufliche Produkte.

Eine durchschlagende Änderung dieser Verhältnisse trat erst ein mit der Auf-
findung eines einfachen Färbeverfahrens durch Dr. René Clavel in Basel (D.R.P. 355533/1920), welches den Titel trägt: „Verfahren zum Färben von Zelluloseazetaten“, und dessen Anspruch lautet auf die Verwendung von stark salzhaltigen Farbstofflösungen in Gegenwart organischer Säuren mit oder ohne Zusatz eines oder mehrerer Schutzkolloide zur Färbung von Azetatseide. Als Schutzkolloide kommen Leim, Gelatine, Gelatineseifen usw. in Frage, als organische Säuren die in der Färbereitechnik allgemein üblichen Säuren und sauren Salze, wie Ameisensäure, Essigsäure, Zinnchlorür, Chlorzink, Magnesiumchlorid, Salmiak usw. Durch dieses Verfahren wird bei Vermeidung jeder Anätzung und Verseifung eine völlige Erhaltung des Glanzes erzielt und es kann jeder Farbstoff basisch, sauer oder direkt färbend verwendet werden.

Durch dieses Verfahren, welches gewissermaßen eine Ausbildung der von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation bereits im D.R.P. 193135 vom Jahre 1905 angegebenen Färbeverfahrens mit einer mit Eisessig versetzten wäßrigen Farbstofflösung bildet, trat eine entscheidende Wendung in der Beurteilung der Azetatseide und ihrer Verwendbarkeit in der Praxis ein. Dies insbesondere, nachdem die Färberei- und Appretur-Gesellschaft, vorm. A. Clavel & F. Lindenmeyer A.-G. in Basel das Färben von Azetatseidegeweben und vor allem auch von Mischgeweben aus Azetat- und Viskose-seide, Azetatseide und Baumwolle, Azetat- und natürlicher Seide im Großen durchgeführt und hierbei Effekte erzielt hatte, welche in den Textilkreisen großes Aufsehen erregten. Diese Effekte sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß in Mischgeweben die Azetatseide sich mit dem die Mischfaser anfärbenden Farbstoff entweder überhaupt nicht anfärbt, also rein weiß bleibt oder eine abweichende Färbung annimmt. Es erwies sich sogar als möglich, in dem einem Bade, welches zwei verschiedene Farbstoffe enthielt, von welchen der eine Azetatseide leicht anfärbte, der andere jedoch nur auf Baumwolle zog, Mischgewebe aus Azetatseide und Baumwolle in stark kontrastierenden Farben, z. B. in blau und rot, gleichzeitig anzufärben. Hierzu war es aber nicht nötig, das oben

erwähnte Färbeverfahren von Clavel in angesäuerten Salzbädern bei Gegenwart von Kolloiden anzuwenden, sondern es hat sich, nachdem einmal der Bann gebrochen war, das Färben von Azetatseide als viel einfacher und leichter durchführbar erwiesen, als man geglaubt hatte und als man nach den jahrelangen Mißerfolgen hatte glauben müssen. Es ist Clavel in umfangreichen Arbeiten, die in der „Revue Générale“ Nr. 322 und 323 von 1923 und Nr. 328 und 330 von 1924 niedergelegt sind und auf deren Resultate er eine ganze Anzahl Patente angemeldet hat (französische Patente 528230/27. 10. 1921, 542892/29. 10. 1921, 542940/31. 10. 1921, 528230/16. 1. 1922, 542892/16. 1. 1922), gelungen festzustellen, daß eine große Anzahl von Farbstoffen ohne weiters, resp. unter geringfügigen Abänderungen der Färbemethode, imstande sind, Azetatseide anzufärben. Und zwar stellte er das Prinzip auf, daß die Färbung von Azetatseide kein Adsorptionsvorgang ist, sondern daß Farbstoffe, welche gewisse Gruppen enthalten „aktiv“ seien in dem Sinne, daß durch die Gegenwart dieser Gruppen der Farbstoff befähigt würde, in chemische Reaktion oder in eine mechanische Verbindung mit dem Azetat einzutreten. Als solche aktive Gruppe bezeichnet Clavel die Hydroxyl-, Amino-, Imino-, Imido-, Nitro-, Nitroso-, Azidylamino- und Azo-Gruppen. Wesentlich für das Färbungsvermögen ist aber die Abwesenheit von Sulfogruppen oder zu meist ein Überwiegen der aktiven Gruppen über die Sulfogruppen, deren Anwesenheit aber in jedem Fall das Färbevermögen erheblich abschwächt.

Da ein sehr großer Teil der wasserlöslichen Farbstoffe des Handels Natronsalze von Sulfosäuren, oder Salzsäuresalze von starken Farbbasen sind, die Azetylzellulose aber weder für substantive, noch für Säurefarbstoffe Affinität besitzt, sind die bisherigen Mißerfolge bei der Verwendung der gebräuchlichen Farbstoffe erklärlich. Durch das von Clavel neu aufgestellte Prinzip, nach welchem sich im übrigen nicht nur wasserlösliche, sondern auch unlösliche, im Wasser suspendierte Farbstoffe verwenden ließen, war nunmehr der Weg zur Ausarbeitung neuer Färbemethoden gegeben, welcher dann auch zu zahlreichen Patentanmeldungen auf das Färben mit allen bekannten Farbstoffklassen, selbst mit Küpenfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen geführt hat.

Es hat sich eine Unzahl von Farbstoffen als geeignet für die Färbung von Azetatseide erwiesen, von denen man dies früher für unmöglich gehalten hätte, die z. T. nicht immer den von Clavel aufgestellten Forderungen entsprechen sollen¹⁾. Allerdings hat sich für viele eine gewisse Vorbehandlung der Seidenfaser vor der Färbung oder während derselben als notwendig erwiesen. Insbesondere wurden eine Anzahl hochsiedender Quellungsmittel, wie Azetin, Glykolester, Äthylenchlorhydrin und ähnliche Produkte angewendet und z. T. unter Phantasienamen von den einschlägigen Firmen in den Handel gebracht, durch die es gelingen sollte, die Azetatseide für alle basischen Farbstoffe aufnahmefähig zu machen. Hierzu gehört das Celloxan der Elberfelder Farbfabriken, welches aus Zinknitrat bestehen soll, das Acetanold der Compagnie Nationale des Matières colorantes usw.

Bereits Clavel hatte zur Erhöhung des Färbevermögens solche Mineralsalze, die den Farbbädern hinzugefügt werden sollten, verwandt, welche komplexe Verbindungen mit dem Farbstoff und dem Zelluloseazetat zu liefern imstande

¹⁾ So besitzen beispielsweise nach Frank, engl. Patent 226948/25, Azofarbstoffe, welche die Sulfogruppe in ortho- oder peri- Stellung zur Azogruppe enthalten, gutes Färbevermögen. Allerdings handelt es sich hier nur um Farbstoffe, welche eine Sulfogruppe neben einer oder mehreren aktiven Gruppen enthalten. Ferner existiert eine große Anzahl von Farbstoffen, welche die Sulfogruppe in Meta-Stellung enthält und trotzdem Azetylzellulose in tiefsten Tönen anfärbt. Es ist infolgedessen wohl kaum möglich, Gesetzmäßigkeiten an Hand der Ortho- oder Para-Stellung der Sulfogruppe zur Azogruppe festzustellen.

seien. Nach der deutschen Anmeldung C. 32131, Kl. 8m vom 20. Mai 1922 sind solche Salze beispielsweise Magnesiumchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorür.

Die Bad. A. u. S. F. (D.R.P. 415681/1924) benutzt statt dessen Ester oder Estersalze anorganischer Sauerstoffsäuren, wie beispielsweise Kaliumäthylsulfat oder Natriumkresylphosphat.

Geigy (engl. Pat. 231897/1924) empfehlen aromatische Sulfo- oder Carbon-säuren oder deren Salze. Den gleichen Gegenstand betrifft das franz. Pat. 579896/1924 der Rhodiaseta, welche insbesondere Oxysäuren verwendet.

Die Elberfelder Farbenfabriken (Anm. F. 54102 Kl. 8m/1923) erklären die Verwendung von Schutzkolloiden als überflüssig, wenn statt dessen Salze der Stickstoff- oder Chlor-Sauerstoffsäuren zugesetzt werden, also Nitrate, Nitrite oder Chlorate.

Die Teinturerie de la Rize greift nach dem franz. Pat. 590738/1924 auf das längst abgetane Verseifungsverfahren mit Ätzbaryt zurück, während umgekehrt die British Dyestuffs Corp. and Harry Donald Mudford die Ätzwirkung des freien Alkalis, welches bei der Verwendung von Schwefelfarbstoffen entsteht, durch Zusatz von Ammoniumsalzen zum Farbbad zu verhindern sucht.

Nach dem franz. Pat. 570264/1922 von Gillet & Fils wird die Seide drei bis zwölf Stunden lang mit einer niedrigprozentigen Lösung von Kaliumpermanganat behandelt und die Braunfärbung durch Bisulfit entfernt. Die so anoxydierte Azetatseide kann mit jedem beliebigen basischen Farbstoff angefärbt werden.

Von besonderem Werte erwies sich die Entdeckung der British Celanese (engl. Pat. 227183/1922), daß bestimmte Farbstoffe, insbesondere einfache Amidoazo-Verbindungen mit Türkischrotöl oder ähnlichen Emulgierungsmitteln in eine kolloide Lösung übergeführt, die Azetatseide direkt anfärben. Die hierdurch entstehende hochdisperse kolloide Farbstofflösung kommt in ihrem Verhalten einer wirklichen Lösung sehr nahe.

Die Frage, ob man es bei der Färbung mit einer Lösung des Farbstoffes in der Seide oder mit einer Adsorption zu tun hat, wie dies Clavel angibt, ist noch nicht endgültig gelöst. Nach neueren Untersuchungen Clavels auf dem Gebiete der Erschwerung von Azetatseide scheint die Aufnahmefähigkeit von Metallsalzen auf Adsorption mit Hilfe der Quellung rückführbar zu sein.

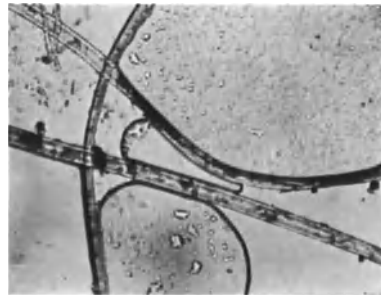
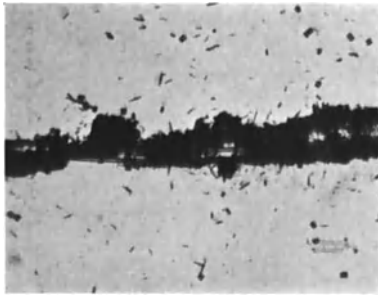
Kurt H. Meyer (Textilber. Bd. 6) hat bei der Färbung von Azetatseide mit ortho-Nitranilin als einer gefärbten schwachen organischen Base festgestellt, daß dieses sich genau so verhält, als wenn es aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, z. B. mit Essigester oder Benzol, ausgeschüttelt würde. Hierbei weist er auf die Tatsache hin, daß alle Substanzen, die aus wäßriger Lösung durch Essigester ausgeschüttelt werden können, auch in Azetatseide eindringen, gleichgültig ob gefärbt oder nicht, und daß umgekehrt für Azetatseide geeignete Farbstoffe sich in Essigäther lösen. Bei basischen Farbstoffen kann dagegen von einer reinen Lösung der Faser nicht die Rede sein, bei diesen handelt es sich um eine Adsorption. Meyer betont, daß es sich nicht um eine feste Lösung im Sinne von van't Hoff handelt.

Kartaschoff (Baseler chem.-physik. Institut) kommt zu demselben Ergebnis, daß die Färbung der Azetatseide eine einfache Lösungserscheinung des Farbstoffes durch die Faser ist, und zwar „Bildung einer festen Lösung ähnlich einem System Alkohol-Ähtylazetat, nicht aber einer isomorphen Mischung im Sinne van't Hoff“. Die Versuche Kartaschoffs sind außerordentlich interessant und zeigen das Lösungsvermögen der Azetatfaser für Farbstoffe im wahren Sinne des Wortes „ad oculos“. Es wurden zu einigen mit Wasser leicht

befeuchteten Azetatfasern ein Tropfen einer Aufschwemmung unlöslicher Anthrachinonfarbstoffe (Celatènes) zugegeben und bei 60°C 15 Tage lang unter dem Mikroskop beobachtet. Hierbei zeigte sich, daß die Fäden die Kristalle langsam auflösten und sich mehr und mehr anfärbten, bis eine Färbung entstand, die sich von derjenigen in einem normalen Färbebad erhaltenen in nichts unterschied. Die photographische Wiedergabe der Objektträger zeigt die allmähliche Auflösung der Farbstoffe und das Eindringen in die Faser in überraschend deutlicher Weise. Selbst mit vollkommen trockenem Farbstoff, der 15 Tage in Berührung mit Azetatfilm blieb, wurden bei 50° — 75° die gleichen Färbungen erhalten (Abb. 5a—d).



a) 30 Sek. nach Zufügung des Farbstoffs.

c) $\frac{1}{4}$ Std. bei 60°C .

b) 3 Min. später.

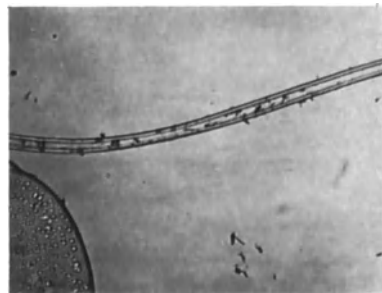
d) nach 60 Min. bei 60°C .

Abb. 5. Färbung von Azetatseide mit 1,4-Amino-oxy-anthrachinon nach V. Kartaschoff.

Nach neueren Untersuchungen von Kartaschoff wird die Azetatseide auch deutlich angefärbt, wenn eine kristallisierte Farbstoffbase in flüssiger Luft suspendiert und der Seidenstrang in diese Suspension eingetaucht wird. Es bildet sich hierbei, wie in wässriger Suspension, ein Niederschlag der Base auf der Faser und bildet nach einigen Stunden jeder Farbstoffkristall auf derselben einen gefärbten Hof um sich herum. Es zeigt sich infolgedessen wiederum, daß das Lösungsmittel nur als Dispersionsmittel angesehen werden darf und daß die Hauptbedingung beim Färben die Erzeugung eines Niederschlages auf der Faseroberfläche ist, welcher dann allmählich von der Faser selbst aufgelöst wird. Sehr schöne Mikro-Photo-Aufnahmen über Baumwollfärbungen hat vor Kartaschoff bereits Prof. Haller, Dresden, ausgeführt, welcher auf Grund seiner Untersuchungen den Standpunkt vertritt, daß bei der Baumwollfärbung keine chemische Verbindung vorliegt.

Durch solche theoretischen, vor allem aber auch durch die praktischen Arbeiten der großen Farbstoff-Fabriken ist in den letzten Jahren der Beweis erbracht worden, daß sich die Azetatseide in der mannigfachsten Weise lichtecht und waschecht ohne Schwierigkeiten anfärben läßt. Damit war das Hauptvorurteil gegen dieses neue Textilprodukt verschwunden und hat das letztere auf dem Weltmarkt steigende Bedeutung erlangt. Dies verdankt die Azetatseide ihren besonderen Eigenschaften, welche von denen der übrigen Kunstseiden erheblich abweichen. Sie ist in erster Linie wasserfester als diese, was vor allem auch auf die geringe Porosität und ihre Oberflächenglätte zurückzuführen ist, sie kann infolgedessen beliebig häufig gewaschen werden und wird viel weniger leicht beschmutzt als andere Kunstseiden. So lassen sich beispielsweise Substanzen, welche von Viskoseseide kaum mehr entfernt werden können, wie z. B. Blut, von Azetatseide leicht wieder abwaschen. Die Azetatseide ist viel weniger hygroskopisch als die übrigen Kunstseiden, wie aus der nachstehenden gekürzten Tabelle von K. Biltz (Textile Forsch. Bd. 3) hervorgeht. Die Temperatur betrug im Mittel ca. 19°. Die Zahlen geben an, wieviel Wasser in den verschiedenen Seiden bei der betreffenden Luftfeuchtigkeit enthalten waren, während die eingeklammerten Zahlen angeben, wieviel Kilogramm Wasser von je 100 kg trockner Seide aufgenommen wurden:

Tabelle 1¹⁾.

Relative Luftfeuchtigkeit in %	Nitroseide	Kupferseide	Viskoseseide	Azetatseide
31,0	6,5 (7,0)	5,5 (5,8)	5,6 (5,9)	1,87 (1,9)
53,9	11,7 (13,3)	9,4 (10,4)	9,3 (10,3)	3,4 (3,5)
62,1	12,8 (14,7)	10,3 (11,5)	10,2 (11,4)	4,2 (4,4)
90,9	23,2 (30,2)	20,8 (26,3)	20,8 (26,3)	8,5 (9,3)

Die Azetatseide ist auch dehnbarer als die Viskoseseide und läßt sich infolgedessen leicht zu Kreppstoffen verarbeiten, was bei Viskoseseide nicht oder nur schwer möglich ist. Die Azetatseide ist wesentlich schwerer entflammbar, besitzt ein sehr niedriges spezifisches Gewicht (1,25 gegenüber einem solchen von 1,53 der übrigen Zelluloseseiden und 1,37 der reinen Seide nach A. Herzog), zeigt ein starkes Isolationsvermögen, sowie sehr große Tropenbeständigkeit, wodurch sie sich speziell stark beschwerter Naturseide gegenüber auszeichnet. Ihre mechanische Festigkeit ist allerdings geringer als bei den meisten Zelluloseseiden, ebenso wie ihre Reißfestigkeit in nassem Zustande. Die Reißfestigkeit der nassen gegen trockene Azetatseide nimmt zwar prozentual viel weniger ab als diejenige der übrigen Kunstseiden — sie gleicht in dieser Hinsicht, ebenso wie in anderer, vielmehr der Naturseide, bei welcher der Verlust ja noch keine 10% beträgt —, praktisch aber ist eine nasse Azetatseide nicht fester als eine nasse Kupfer- oder Viskoseseide.

Wenn also die Azetatseide in dieser Hinsicht auch überschätzt wird, bietet sie in anderer Beziehung eine Reihe ins Auge fallende Vorzüge: „sie besitzt angenehmen Griff, Weichheit, Ähnlichkeit im Glanze mit der Naturseide, eine regelmäßige Dicke des Fadens, gutes Isolationsvermögen, geringe Wärmeleitung und infolgedessen besondere Eignung für Unterkleidung, welche im Winter sehr warm hält, im Sommer den Körper vor Hitze schützt.“ Vor allem ist aber die Möglichkeit der Hervorbringung besonderer Effekte durch Herstellung und Färbung von Mischgarnen mit Wolle, Baumwolle, Naturseide und anderen Kunstseiden, so daß zwei- und dreifarbiges Gewebe hergestellt werden können,

¹⁾ Die Azetatseide ist demgemäß um das Zweieinhalbfache weniger hygroskopisch als die Viskoseseide.

von besonderem Interesse. Nach Clavels Patenten erhält man schöne Effekte durch Verwollen und Mattieren von Azetatseiden-Geweben (D. R. P. 411798, 1925), welche alsdann z. T. durch Aufdrucken und Dämpfen wieder in Glanzform zurückgeführt werden, so daß man sehr schöne Nachahmungen von damastartigen Geweben erhält (franz. Pat. 604786, 1926). Künstliche Leder- und überraschende Metalleffekte erhält Clavel durch das Behandeln von fertigen Azetatseiden oder Mischgeweben, mit pheolartigen Körpern, die er mit geeigneten Metallverbindungen in Gegenwart von Schutzkolloiden zur chemischen Reaktion bringt und sie dann verschiedenen Appretur-Prozessen unterwirft (franz. Pat. 611401, 1926).

In bezug auf die Wasserfestigkeit wird, wie gesagt, die Azetatseide vorläufig noch zu Unrecht überschätzt, allerdings wohl nur vorläufig, denn die bisher gemachten Erfahrungen beruhen größtenteils auf der englischen Seide der British Celanese Co., welche aus Azetylzellulose nach den Dreyfus-Patenten hergestellt ist. Die Zahl der teils bereits im Betriebe befindlichen, teils noch mit der Einrichtung der Fabrikation von Azetatseide beschäftigten Fabriken ist bereits jetzt eine ziemlich große.

Es handelt sich um folgende Firmen:

British Celanese Ltd. (früher British Cellulose and Chemical Manufacturing Co.) in Spondon (Celanese-Seide, Produktion täglich ca. 7—8000 kg). (England.)

American Cellulose and Chemical Manufacturing Co. in Maryland (Amerika). (Celanese-Seide, Tagesproduktion ca. 3000 kg.)

The Canadian Celanese in Drommondville bei Quebeck (Kanada).

La Soie Artificielle de Tubize Soc. Anon in Tubize (Belgien). (Tagesproduktion ca. 2000 kg.)

Société Française de Tubize in Venissieux (Frankreich). (Setilose.)

Tubize Artificial Silk Co. of America in Delaware (Amerika).

Lustron Co. in Boston (Amerika).

Célanese française in Lyon (Frankreich). (Celanese.)

Société Rhodiaseta in Rousillon (Frankreich). (Rhodiaseta.)

Courtaulds Ltd. in Coventry (England).

La Setyl Italiana in Mailand (Italien).

Und als neueste die deutsche

Aceta G. m. b. H., die von den vereinigten Glanzstoff-Fabriken (Deutschland), gemeinsam mit der Agfa, also der I. G. Farbenindustrie ins Leben gerufen worden ist und ihre jetzige Tagesproduktion von 500 kg auf 5000 kg zu steigern im Begriffe ist.

Damit tritt die I. G. Farbenindustrie als letzte in die Reihe der Azetatseide-Fabrikanten, nachdem sie, wie vorstehend¹⁾ beschrieben, als erste die azetonlösliche Azetylzellulose (Cellit) und die erste Azetatseide nach dem Trocken-spinnverfahren²⁾ hergestellt hatte.

¹⁾ Seite 193 und 201.

²⁾ Seite 195 und 200.

Die Färberei der Kunstseide.

Von Dr. A. Oppé, Krefeld.

Einteilung und Beurteilung der verschiedenen Kunstseiden in färberischer Beziehung.

Die Kunstseiden, die heute technische Verwendung finden, können in zwei typisch verschiedene Klassen getrennt werden.

Die erste Klasse umfaßt die Nitro-, die Kupferoxyd-Ammoniak- und die Viskose-Kunstseide.

Diese Kunstseiden stellen denaturierte Zellulose dar. Als Ausgangsstoff wird für alle drei Zellulose verwendet, die zum Zweck des Verspinnens in lösliche Verbindungen übergeführt wird: bei der Nitrokunstseide in den Salpetersäureester, bei der Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide in eine komplexe, kolloidal lösliche Kupramminverbindung, bei der Viskosekunstseide in das Natriumsalz der Zellulose-Xanthogensäure. Diese Verbindungen werden, nachdem ihr Zweck erfüllt ist, das Spinnen möglich zu machen, durch geeignete Mittel wieder zersetzt. Dabei wird der mit der Zellulose vereinigte Rest abgespalten. Die zurückgebildete Zellulose unterscheidet sich chemisch nicht mit Sicherheit von der Ausgangszellulose, sie besitzt aber nicht mehr alle Eigenschaften des natürlichen Stoffes: sie ist „denaturiert“. Gegen die natürliche Zellulose weist sie einen Unterschied von der Art auf, wie er zwischen Baumwolle und mercerisierter Baumwolle besteht. Die mercerisierte Baumwolle ist als quellbarer im Wasser anzusprechen als die nichtmercerisierte. Es ist so, als ob durch das Mercerisieren eine Auflockerung stattgefunden habe, die das Eindringen wässriger Lösungen und in der weiteren Folge die Wirkung der darin enthaltenen Stoffe (z. B. Farbstoffe) begünstigt. Bei den genannten Kunstseiden ist diese Zunahme der Quellbarkeit noch ausgeprägter. Die als Kunstseide vorliegenden denaturierten Zellulosen haben durch den Vorgang der Umscheidung eine noch stärkere Auflockerung erfahren als sie durch das Mercerisieren herbeigeführt wird.

Es ist für den Färber wichtig, diese Verhältnisse zu kennen, denn die Möglichkeit, die Zellulose, auch die natürliche Pflanzenfaser, in wässriger Lösung zu färben, gründet sich auf ihre Quellbarkeit gegenüber dem Wasser. Die Unterschiede in der Färbbarkeit, die zwischen Baumwolle, mercerisierter Baumwolle und den genannten Kunstseiden auftreten, sind am leichtesten zu erklären durch die Annahme einer verschieden weit gehenden Auflockerung, d. h. einer Verschiedenheit in der Größe der Teilchen, die das Gerüst abgeben, in das sich die Teilchen des Wassers und der wässrigen Lösungen bei der Quellung einlagern. In der Reihenfolge: natürliche Baumwolle, mercerisierte Baumwolle, denaturierte Zellulose (Kunstseide) steigt die Auflockerung, d. h. die Teilchen des Zellulosegerüsts werden bei der Quellung immer kleiner.

Die Auflockerung bei der Quellung in Wasser ist auch als wesentliche Ursache einer anderen Erscheinung anzusehen, die von großer praktischer Bedeutung für den Färber ist. Die genannten Kunstseiden büßen in nassem Zustand erheblich an Festigkeit ein, ein Umstand, dem bei der Behandlung dieser

Kunstseiden Rechnung getragen werden muß. Diese Empfindlichkeit in nassem Zustand hat zu Verfahren geführt, die Quellbarkeit der Faser herabzusetzen. Das geschieht u. a. durch Behandeln mit Formaldehyd. Diese Behandlung, die als „Sthenosieren“ bezeichnet wird, führt wohl zu einer in nassem Zustand festeren, aber auch weniger leicht färbbaren Kunstseide.

In der zweiten Klasse steht als einziger Vertreter von textiltechnischer Bedeutung die Azetatkunstseide. Sie ist ein Ester der Zellulose und der Essigsäure (Azetylzellulose). Die Hydroxylgruppen, deren Vorhandensein in der natürlichen und in der denaturierten Zellulose die Quellbarkeit durch Wasser bedingt, wie es in anderen chemischen Verbindungen die Löslichkeit in Wasser bedingt, sind hier bis zu einem gewissen Grade durch den Essigsäurerest sozusagen verschlossen. Die Azetylzellulose verhält sich daher, verglichen mit der als hydrophil zu bezeichnenden denaturierten Zellulose wie ein Lipoid, d. h. wie ein fettartiger Stoff, der sich vom Wasser scheidet. Während sie so der Aufnahme von Wasser und von solchen Stoffen einen gewissen Widerstand leistet, die ihr in Form wahrer wässriger Lösung (als Hydrosolvate) dargeboten werden, ist sie zugänglich für (organische) Lipoid-Lösungsmittel und Lipoide. Diese Zugänglichkeit geht gewissen organischen Lösungsmitteln (z. B. Azeton, Eisessig) gegenüber bis zur Leichtlöslichkeit.

Das Färben der Azetatkunstseide ist demnach grundsätzlich verschieden von dem der denaturierten Zellulose. Da die Azetatkunstseide Wasser nicht in dem Maße wie die denaturierte Zellulose aufnimmt, bemerkt man bei ihr auch keine derartige Abnahme der Festigkeit unter dem Einfluß des Wassers; jedoch ist auch bei nasser Azetatkunstseide eine gewisse Festigkeitsverminderung wohl festzustellen. Wenn somit die Azetylzellulose der quellenden Wirkung des Wassers auch Widerstand leistet, so ist doch unter gewissen Bedingungen das Wasser nicht ohne tiefgehende chemische Wirkung. Namentlich bei höheren Temperaturen bzw. längerer Einwirkung und in Gegenwart von hydrolytisch wirksamen sauren oder alkalischen Stoffen spaltet Wasser den Ester. Es erfolgt also hier derselbe Vorgang, der bei der Herstellung von Nitro- und Viskosekunstseide aus dem Salpetersäureester bzw. aus der Xanthogensäureverbindung zur denaturierten Zellulose führt. Und auch hier, bei der „Verseifung“ der Azetylzellulose, wird denaturierte Zellulose erhalten, je nach der angewandten Bedingungen mehr oder minder vollständig und unter mehr oder minder tiefgehenden Veränderungen der physikalischen Struktur der Kunstseide.

Eine weitere chemische Verschiedenheit der Azetatkunstseide, die auf ihr färberisches Verhalten Einfluß hat, liegt darin, daß die Azetylzellulose nicht wie die natürliche und die denaturierte Zellulose ein chemisch neutraler Stoff ist, sondern durch die Aufnahme von Azetylgruppen sauren Charakter angenommen hat. Auch dadurch nimmt sie eine besondere Stellung unter allen anderen Textilfasern ein.

Alle Kunstseiden gehen aus technischen Prozessen hervor, deren Regulierung unvergleichlich gröber ist als die der physiologischen Vorgänge, denen die natürlichen Fasern ihre Entstehung verdanken. Es kann daher nicht wundernehmen, wenn die Kunstseide ein bei weitem ungleichmäßigeres Erzeugnis ist, als die natürlichen Fasern. Auch die verschiedenen Rassen oder Sorten einer natürlichen Faser, selbst die verschiedenen Jahrgänge oder Ernten einer und derselben Rasse einer natürlichen Faser sind nicht so gleich untereinander, daß nicht häufig Unterschiede in der Färbbarkeit wahrzunehmen wären. Noch viel bemerkbarer sind solche Unterschiede bei Kunstseide. Daß Kunstseiden, die nach verschiedenen Verfahren erhalten worden sind, sich unterscheiden und als verschiedene Stoffe sich auch verschieden färben, liegt auf der Hand. Aber auch Kunstseiden,

die nach demselben Verfahren in verschiedenen Werken hergestellt sind, ja selbst die verschiedenen Spinnposten von Kunstseide einer und derselben Spinnart und Herkunft stimmen unter sich oft nicht so weit überein, daß auf eine gleiche Färbbarkeit sicher zu rechnen wäre. Eine Farbpartie, die aus Kunstseide verschiedener Spinnposten oder gar aus Kunstseide verschiedener Herkunft zusammengestellt ist, wird nur allzu oft in der Farbe auseinanderfallen.

Schnelle Unterscheidung der verschiedenen Kunstseiden.

Es kann für den Färber wichtig sein, festzustellen, welche Art von Kunstseide vor ihm liegt. Für den Zweck einer schnellen Unterscheidung seien folgende Proben angegeben:

Verbrennungsproben. Die denaturierten Zellulosen (Nitro-, Viskose- und Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide) verbrennen leicht und ohne Kohlen unter Hinterlassung von wenig lockerer Asche wie Baumwolle. Die Nitrokunstseide verbrennt oft auffallend schnell unter Knistern, doch ist die Schnelligkeit des Abbrennens kein sicheres Kennzeichen. Der Brandgeruch ist schwach holzig wie bei Baumwolle. Azetatkunstseide schmilzt beim Verbrennen, es bildet sich also statt lockerer Asche eine blasige Schlacke. Der Brandgeruch ist etwas stechend.

Lösungsproben. Azetatkunstseide ist in Azeton und Eisessig löslich, in Chloroform quillt sie zu Schleim auf. Die andern Kunstseiden sind gegen diese Lösungsmittel beständig.

Chemische Proben. Eine Lösung von Diphenylamin in salpetersäurefreier konzentrierter Schwefelsäure (1 : 100) färbt Nitrokunstseide dunkelblau, da dieser Kunstseide immer noch Spuren der Nitrierstoffe anhaften.

Mit konzentrierter Schwefelsäure verhalten sich nach Maschner¹⁾ die denaturierten Zellulosen wie folgt:

Nitrokunstseide: Faser anfangs farblos, nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ist die Flüssigkeit schwach gelblich.

Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide: Faser sofort gelblich, nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ist die Flüssigkeit gelblich braun.

Viskosekunstseide: Faser sofort rötlich braun, nach $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde ist die Flüssigkeit rostbraun.

Bei der Vornahme dieser Probe müssen Muster bekannter Kunstseide zum Vergleich mit geprüft werden.

Färbeproben. Eine wässrige Lösung von Methylenblau (basischer Farbstoff) ohne weiteren Zusatz färbt nach Massot Nitrokunstseide am tiefsten an, Viskosekunstseide schwächer, aber noch lebhaft, Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide nur schwach; Azetatkunstseide wird nur unregelmäßig befleckt. Beim Färben mit substantivem Farbstoff (Benzoreinblau oder Oxydiaminschwarz A oder Kongobraun G — 2,5⁰/₁₀₀ Farbstoff, 50⁰/₁₀₀ Glaubersalz und die 60fache Menge Wasser von Gewicht der Faser) nach Lehne²⁾ ergibt sich eine andere Reihenfolge: Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide wird am dunkelsten, Viskose- und Nitrokunstseide bleiben im Ton zurück, Azetatkunstseide wird nicht angefärbt.

Auch die Färbeproben sind vergleichend neben bekanntem Material anzustellen.

¹⁾ Maschner: Lehn's Färber-Ztg. 1910, S. 352.

²⁾ Lehne: Zeitschr. f. d. ges. Text.-Ind. 1922, S. 491.

Färberei der denaturierten Zellulosen.

Allgemeines.

Nach dem S. 109 Gesagten ist es verständlich, daß die Färberei der Nitro-, der Viskose- und der Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide im Grundsatz denselben Regeln folgt wie die Färberei der natürlichen Zellulose, der Baumwolle. Unterschiede bestehen hier nur dem Grade nach. Da die Quellbarkeit größer ist als bei der natürlichen vegetabilischen Faser, geht das Färben leichter vor sich. Die Folge ist, daß die Kunstseiden sich in mehr oder weniger ausgeprägter Weise tiefer anfärben als die natürliche Faser; das Färben vollzieht sich auch schneller, und das vergrößert hier die Gefahr, unegal zu färben. Wie gegen die natürliche Pflanzenfaser, so bestehen auch unter den drei genannten Kunstseiden dem Grade nach Unterschiede. Darauf beruhen die oben erwähnten Färbeprouben.

Die erhebliche Verminderung der Festigkeit, die diese Kunstseiden in nassem Zustande erleiden, bewirkt, daß auch die Bedingungen, unter denen die Kunstseide beim Färben behandelt wird, schonendere sein müssen, als man sie für die natürliche Faser wählt. Die Dauer des Färbens wird möglichst beschränkt, die Temperaturen, bis zu denen man geht, sind mäßigere: eine Temperatur von 70° C wird in der Regel nicht überschritten. Die Gefahr wird durch den Gehalt des Wassers an Stoffen vergrößert, die auf Zellulose abbauend wirken und somit dem physikalischen Einfluß noch einen chemischen hinzufügen. Von derartigen Stoffen kommen allerdings Säuren praktisch nicht in Betracht, da die Färberei der Zellulose niemals stärker saure Bäder erfordert. Wohl aber werden zum Färben mit gewissen Farbstoffen (Schwefel- und Küpenfarbstoffe) Bäder von erheblichem Alkaligehalt benutzt. Hier sind also die Temperaturen sorgfältig zu mäßigen, will man nicht die Kunstseide auch in ihren dauernden Eigenschaften (z. B. im Glanz) schädigen. Die Empfindlichkeit der einzelnen Kunstseidenarten gegen Wasser bei höherer Temperatur ist nicht ganz gleich. Nitrokunstseide verlangt größere Schonung, Viskose- und Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide unterscheiden sich hierin praktisch kaum, höchstens ist ein kleiner Unterschied zugunsten von Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide festzustellen. Daß die mechanische Behandlung, das Umziehen und Aufschlagen usw. der nassen Kunstseide mit bewußter Vorsicht geschehen muß, ergibt sich aus dem Gesagten. Ein Abwinden der Stränge ist durchaus unstatthaft; nur durch Schleudern oder Ablaufenlassen darf überschüssige Nässe entfernt werden. Auch beim Trocknen ist Rücksicht darauf zu nehmen, daß das Material empfindlich ist. Nur bei mäßiger Temperatur darf getrocknet werden; starke Hitze schädigt vor allem die Elastizität, also den „Griff“ der Kunstseide.

Vorbereitung zum Färben.

Eine energische Vorbehandlung zum Zweck der Reinigung, wie sie Baumwolle beim Beuchen usw. erfahren muß, ist für die Kunstseide nicht nötig. Die von den Kunstseidefabriken kommende Strangkunstseide ist oft hinreichend sauber. Nur gelegentlich wird eine Reinigung durch ein lauwarmes (50° C) Bad von 1 bis 2% kalz. Soda, unter Umständen auch 2 bis 5 g Seife im Liter nötig. Erforderlich ist die Reinigung aber für die Stapelfasergarne und für Stückwaren, die in der Fabrikation beschmutzt worden sind. Das Netzen vor dem Färben sollte, wenn die Ware nicht von einer evtl. Reinigung her noch durchfeuchtet ist, niemals unterlassen werden. Es geschieht in lauwarmem Wasser, dem man vorteilhafterweise Stoffe zusetzt, die — wie Türkischrotöl, Monopolöl, Tetracarnit — die Oberflächenspannung des Wassers verringern und dadurch das

Eindringen des Wassers erleichtern. Auch ein Zusatz von Seife wirkt in dieser Weise, ist aber natürlich nur da statthaft, wo ohne Säurezusatz weiter behandelt wird.

Bleichen.

Zum Bleichen, das eigentlich nur für Viskosekunstseide in Frage kommt, bedient man sich, wie für Baumwolle, des Chlors oder der Superoxyde. — Chlor wird in Form einer $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ ° Bé starken Chlorkalk- oder Chlorsodalösung benutzt, in die man die Kunstseide je nach dem Bleichgrad $\frac{1}{4}$ bis zu mehreren Stunden bei gewöhnlicher Temperatur einlegt. Nach leichtem Spülen folgt das Absäuren in einem Bad von 5 g Schwefelsäure 66° Bé oder 10 g Salzsäure 22° Bé im Liter. Zum Schluß erfolgt gutes Spülen; es ist empfehlenswert, die letzten Chlorspuren durch ein Bad von 1 g Natriumthiosulfat (Antichlor) im Liter zu zerstören. — Als Superoxyd wird gewöhnlich das (meistens im Bleichbad aus Natriumsuperoxyd und Schwefelsäure entwickelte) Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung, in der Regel unter Zugabe von Magnesiumsulfat, benutzt. Man versetzt hierzu für 10 kg Kunstseide ein kaltes Bad von 250 l Wasser mit 1,300 kg Schwefelsäure 66° Bé, gibt evtl. 6 kg Magnesiumsulfat hinzu, streut langsam unter Umrühren 1 kg Natriumsuperoxyd ein und versetzt mit Ammoniak oder Wasserglas bis zur schwach alkalischen Reaktion. In diesem Bad verbleibt die Kunstseide einige Stunden. Nach gutem Spülen wird abgesäuert und nochmals gespült. Grobe Erzeugnisse, wie künstliches Roßhaar, erlauben auch die Anwendung stärkerer Bleichbäder.

Ist die gebleichte Ware für Weiß bestimmt, so bläut man mit einem basischen Violett auf einem starken Seifenbad, aus dem man, ohne zu spülen, bei niedriger Temperatur trocknet.

Färben mit substantiven Farbstoffen.

Die substantiven, pflanzliche Fasern direkt anfärbenden Farbstoffe sind diejenigen, mit denen wohl der größte Teil der zur Zeit verarbeiteten Kunstseide gefärbt wird, die zur Gattung der denaturierten Zellulose gehört. Die Anwendungsweise dieser Farbstoffe, der Ausfall und die Eigenschaften der Färbungen entsprechen dem, was aus der Baumwollfärberei bekannt ist. Die Unterschiede, die zwischen den einzelnen Kunstseidearten hier bemerkt werden, sind gradueller Natur. Die größte Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe besitzt die Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide, Viskose bleibt etwas dahinter zurück, merklich geringer ist das Aufnahmevermögen der Nitrokunstseide für substantive Farbstoffe.

Die Farbflotten bemißt man für helle und schwer egalisierende Färbungen bis zum 40fachen des Warengewichts. Für dunkle Töne und Schwarz geht man bis auf das 20fache zurück. In den meisten Fällen arbeitet man mit der 25- bis 30fachen Menge.

Man färbt unter Zusatz von 0,5 bis 2°/o kalz. Soda und — je nach der Tiefe der Färbung — von 5 bis 20°/o kalz. Glaubersalz oder Kochsalz. Um das Egalisieren zu erleichtern, sind Zusätze von Seife (nur bei weichem Wasser), Türkischrotöl, Monopolöl, Tetracarnit o. ä. vorteilhaft. Aus dem gleichen Grund vermindert man gegebenenfalls die Glaubersalz- oder Kochsalzmenge, unterläßt diesen Zusatz bei hellen Tönen auch wohl ganz, während man andererseits, um das Ausziehen des Bades zu begünstigen, den Sodazusatz verringert oder unterläßt und den Neutralsalzzusatz durch Nachsetzen vermehrt. In das mit Farbstoff und den Zusätzen beschickte Bad geht man mit der Kunstseide bei etwa 30° C, für helle und schwer egalisierende Färbungen bei noch niedrigerer Temperatur, ein und färbt in $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde unter Erhöhung der Temperatur auf

durchschnittlich 70° C, für hellere Töne auf 40 bis 50° C; für Viskose- und Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide, die etwas widerstandsfähiger sind, erhöht man zur besseren Ausnutzung des Farbstoffs bei dunkleren Tönen die Temperatur auch bis 80° C, gelegentlich auch noch etwas höher.

Die Bäder ziehen im allgemeinen an Farbstoff beim Färben von Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide zu $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$, beim Färben von Nitrokunstseide zu etwa $\frac{2}{3}$ aus, Viskosekunstseide steht dazwischen. Von den Zusätzen wird dem Bad etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ entzogen, das beim Weiterfärben ergänzt werden muß.

Auch auf Kunstseide können die mit gewissen substantiven Farbstoffen, erzeugten Färbungen Nachbehandlungen in der Art unterworfen werden, wie es von der Färberei dieser Farbstoffe auf Baumwolle bekannt ist. Diese Nachbehandlungen verändern die chemische Natur der Färbung, damit ihr Aussehen (den Farbton) und ihre Eigenschaften (die Echtheit). Besonders die Erhöhung der Echtheit ist es, die man mit diesen Nachbehandlungen beabsichtigt.

Zur Nachbehandlung mit Kupfersalzen, die eine Erhöhung der Lichtechtheit, oder mit Chromsalzen, die eine Verbesserung der Wasser- und Waschechtheit herbeiführt, wird die nach dem Färben gespülte Kunstseide 15 bis 20 Minuten bei 70° C in einem Bad behandelt, das neben 2 bis 5% Essigsäure (30proz.) oder 0,4 bis 1% Ameisensäure (85proz.) 2 bis 3% Kupfersulfat (für Kupfer-Nachbehandlung), oder 2 bis 3% Kaliumdichromat (für Chrom-Nachbehandlung), oder 1 bis 2% Kupfersulfat und 1 bis 2% Kaliumdichromat (für gemischte Kupfer-Chrom-Nachbehandlung) enthält.

Die Nachbehandlung mit Formaldehyd, die bei gewissen substantiven Farbstoffen (z. B. den sog. Benzoform-Farbstoffen [Bayer] und entsprechenden Erzeugnissen anderer Fabriken) die Wasser- und Waschechtheit verbessert, wird vorgenommen, indem die nach dem Färben gespülte Kunstseide mit 1 bis 3% Formaldehyd (30proz.) 20 bis 30 Minuten bei 70° C, oder $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wird.

Die wichtigste Nachbehandlung ist die Erzeugung höher molekularer, unlöslicher Azofarben aus den auf der Faser bereits befindlichen. Es bieten sich dazu zwei Möglichkeiten. Die eine liegt darin, daß auf der Faser Farbstoffe vorhanden sind, die mit dargebotenen Diazokörpern kuppeln. Ein solcher Farbstoff ist z. B. Diamininitrazolbraun BD (Cassella), das mit diazotiertem Para-Nitranilin (evtl. in der als Nitrazol C (Cassella) dargebotenen haltbaren Form) gekuppelt wird. Man bereitet hierzu ein kaltes Bad aus — je nach Tiefe des Tones — 3 bis 6% Para-Nitranilin (d. h. für 100 kg Ware die aus 3 bis 6 kg Para-Nitranilin erhaltene Diazolösung, die man in der Konzentration etwa 1proz. in bezug auf das Para-Nitranilin hält), 0,5 bis 1% Soda und 0,2 bis 0,4% Natriumazetat und behandelt hierin die Kunstseide $\frac{1}{2}$ Stunde.

Die zweite, häufiger benutzte Möglichkeit, aus vorhandenen Färbungen weitere Azofarben zu bilden, geht von Farbstoffen aus, die diazotierbare (primäre) Aminogruppen enthalten. Man diazotiert diese nach dem Auffärben auf der Faser. Das geschieht, indem man die gut gespülte Ware in einem kalten, etwa das 20fache des Warengewichts ausmachenden Bad von — je nach Tiefe der Färbung — 1,5 bis 2,5% Natriumnitrit und 5 bis 7,5% Salzsäure 20° Bé 10 bis 15 Minuten, bei schwieriger zu diazotierenden Farbstoffen (z. B. Diazobrillantschwarz) $\frac{1}{2}$ Stunde behandelt. Die diazotierte Ware wird sofort in kaltem, leicht mit Salzsäure angesäuertem Wasser gespült und dann durch Kuppeln mit einem „Entwickler“ (z. B. β -Naphtol, Resorcin, m-Phenylen-diamin) im kalten Bad fertiggestellt. Der erste dieser Entwicklungsfarbstoffe war das Primulin, das für sich gelbe, diazotiert und mit β -Naphtol entwickelt rote Färbungen ergibt, die auch auf Kunstseide Anwendung finden.

Färben mit basischen Farbstoffen.

Die basischen Farbstoffe sind für die Veredlung eines Materials, das so wie die Kunstseide durch Glanz und Schönheit wirken soll, wegen ihrer Leuchtkraft von kaum geringerer Bedeutung als die substantiven, zumal ihre Echtheit durch eine passende Färbeweise bis zu einer für viele Zwecke durchaus genügenden Höhe gebracht werden kann. Im Gegensatz zu Baumwolle, auf der diese Farbstoffe nur mit Hilfe von Beizen (Tannin-Antimon oder Katanol) besfetzt werden, kann hier dank der größeren Quellbarkeit der Kunstseide und der dadurch beförderten adsorptiven Aufnahme von Farbstoffen auch die direkte Färbung angewandt werden. Besonders die Nitro-Kunstseide nimmt basische Farbstoffe selbst in gesättigten Tönen noch direkt auf. Die Nitrokunstseide übertrifft hierin die Viskose- und die Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide unverhältnismäßig, und es ist wahrscheinlich, daß die in ihr — wie die Diphenylamin-Schwefelsäurereaktion zeigt — noch vorhandenen Spuren von Nitrierstoffen und wohl auch von Oxydationsprodukten der Zellulose, die bei der Nitrierung entstanden sind, die Affinität für basische Farbstoffe erhöhen.

So färbt man Nitrokunstseide sehr häufig direkt in neutralem Bad oder mit Zusatz von Essigsäure, die das Aufziehen der basischen Farbstoffe verlangsam und dadurch das Erreichen einer gleichmäßigen Färbung erleichtert. Je nach der Art des Farbstoffs und der Härte des Wassers bewegt sich die Essigsäuremenge hier von 1 bis 3⁰/₀ (30 proz. Säure). Bei besonderen Egalisierungsschwierigkeiten und hellen Tönen bedient man sich auch mit Vorteil eines Zusatzes von (bis zu 10⁰/₀) Glaubersalz. Die Arbeitsweise, die man beobachtet, besteht darin, daß man zuerst das Bad mit Essigsäure, unter Umständen auch mit Glaubersalz bestellt, mit der Kunstseide in das kalte Bad eingeht, umzieht, dann die Lösung des Farbstoffs in dem Maße, wie er aufgenommen wird, auf mehrere Male verteilt zusetzt und bei einer Färbedauer von $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50 bis 60⁰ C erwärmt, dunklere Töne bei dieser Temperatur noch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde weiter färbt.

An die Echtheit der so erzielten Färbungen gegen Wasser, Wäsche, Abreiben können allerdings keine hohen Anforderungen gestellt werden. Noch weniger gilt dies für die direkten Färbungen auf Viskose- und Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide, die sich in derselben Weise, wie oben beschrieben, jedoch nur in wesentlich helleren Tönen herstellen lassen. Von diesen Kunstseiden färbt sich die Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide am schwierigsten direkt mit basischen Farbstoffen.

Wesentlich echtere Färbungen erhält man unter Verwendung von Tannin und Antimonsalz oder Brechweinstein als Beize. Man benutzt dazu kurze Bäder vom 15- bis 20fachen des Warengewichts. Die Tanninbehandlung erfolgt in einem mit 0,5 bis 2⁰/₀ Tannin beschickten Bad von 50 bis 60⁰ C, in dem man die Kunstseide nach einigem Umziehen 2 Stunden liegen läßt. Bei dunklen Tönen wird die Tanninmenge auch bis auf 4⁰/₀ erhöht. Das Ansäuern des Tanninbades mit 0,5 bis 1⁰/₀ Salzsäure begünstigt das Aufziehen des Tannins. Nach dem Tannieren schleudert man und fixiert die Beize durch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ stündiges Behandeln in einem besonderen kalten Bad, das an Antimonsalz halb so viel enthält, wie das Gewicht des Tannins betragen hatte. Das Ausfärben der vorgebeizten Kunstseide geschieht ebenso wie bei den direkten Färbungen, nur ist es empfehlenswert, die Menge der Essigsäure etwa zu verdoppeln, um der stärkeren Anziehung der gebeizten Faser Rechnung zu tragen.

Eine nicht ganz so große, aber gegen direkte Färbung immer noch merkliche Erhöhung der Echtheit erreicht man durch Nachbehandeln der direkten Fär-

bungen in einem kalten 1 bis 2 g Tannin im Liter enthaltenden Bad, das auch noch von einem entsprechenden Antimonbad gefolgt sein kann.

In anderen Fällen, z. B. bei der Herstellung von Effektfäden für wollene Stückware, die kochend sauer überfärbt werden sollen, kann besondere Echtheit erforderlich werden. Man erreicht hier eine weitere Verbesserung, indem man die auf Vorbeize gefärbte Kunstseide nach dem Färben nochmals auf den alten, mit etwa $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Ansatzes verstärkten Beizbädern je $\frac{1}{2}$ Stunde behandelt.

Während bei Nitrokunstseide die Verwendung von Tannin und Antimon als Beize hauptsächlich den Zweck hat, die Echtheit zu erhöhen, ist sie bei Viskose-, mehr noch bei Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide nötig, um tiefere Färbungen zu erzielen. Die tannierten Färbungen sind durchweg dunkler und satter, die direkten dagegen eher etwas lebhafter.

Gelegentlich werden die basischen Farbstoffe benutzt, um Färbungen mit substantiven und Schwefelfarbstoffen (s. u.) zu übersetzen. Man färbt dann auf einem besonderen Bad direkt unter Zusatz von Essigsäure; die Vorfärbung wirkt in diesem Fall fixierend.

Färben mit sauren Farbstoffen.

Infolge ihrer hohen Quellbarkeit vermag die Kunstseide auch saure Farbstoffe, für die die Pflanzenfaser keine Affinität besitzt, in einem für manche Fälle immer noch nutzbaren Maß aufzunehmen. Diese Färbungen sind allerdings keinerlei Ansprüchen an Echtheit gewachsen. Man stellt sie nur her, um einige besonders lebhaft Farbstoffe für Material zu verwerten, das hauptsächlich dem Schmuckbedürfnis dienen soll. In erster Linie sind das die Phtaleinfarbstoffe (Eosin u. a.), die man auf kurzem Bad unter Zusatz von 20% Kochsalz in $\frac{1}{2}$ stündiger Dauer bei 30 bis 40° C färbt. Andere saure Farbstoffe, wie Wasserblau, werden in derselben Weise unter Zusatz von 10% Alaun oder von 3 bis 4% Essigsäure und 20 bis 30% Glaubersalz gefärbt. Die Bäder ziehen natürlich sehr schlecht aus, und die Befestigung der Farbe ist eine so mangelhafte, daß die gefärbte Kunstseide vor dem Trocknen nicht gespült werden darf. Man hat es hier also kaum mit wirklichen Färbungen zu tun.

Färben mit Schwefelfarbstoffen.

Die Schwefelfarbstoffe werden normalerweise in stark schwefel-alkalischem Bad in der Wärme gefärbt. Da unter diesen Bedingungen die Kunstseide leicht an Glanz und Griff Schaden nimmt, so finden diese Farbstoffe nur eine ziemlich beschränkte Verwendung da, wo neben verhältnismäßig geringen Kosten eine erhöhte Echtheit gegen Licht, Wasser und Wäsche (z. B. bei Stickseiden), sowie gegen kochendes Überfärben, wie bei Effektfäden, verlangt wird, zumal dann, wenn ein gröberes Erzeugnis, wie z. B. künstliches Roßhaar, eine weniger schonende Behandlung erlaubt.

Man benutzt zum Lösen und zum In-Lösung-Halten des Farbstoffs Natriumsulfid und Soda, zum Fixieren auf der Faser Neutralsalze (Glaubersalz oder Kochsalz). Aus Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Kunstseide schränkt man die Mengen von Alkali im Vergleich zur Baumwollfärberei ein. Andererseits veranlassen Egalisierungsschwierigkeiten oft, an eine Verstärkung des Zusatzes von lösend wirkendem Natriumsulfid zu denken; weniger bedenklich sind aber für diesen Zweck Zusätze von Monopoleiseife u. ähnl. derartigen Mitteln. Die Egalisierungsschwierigkeiten können hier dadurch recht merklich werden, daß ein lebhaftes Durcharbeiten des Farbputs wegen der Oxydationsempfindlichkeit der Flotte nicht statthaft ist. Auch die Mengen des fixierenden Neutralsalzes

werden deshalb bei diesem leichter als Baumwolle ziehenden Material gegenüber der Baumwollfärberei vermindert. Ebenso wird die Temperatur des Färbebades tiefer gehalten: während Baumwolle gekocht wird, soll Kunstseide in diesen kräftig alkalischen Bädern nicht über 60°C (Nitrokunstseide nicht über 50°C) erwärmt werden. Kupferne Gefäße zum Färben sind hier nicht statthaft, das Färben muß in hölzernen, eisernen oder Nickelingefäßen geschehen.

In der Regel färbt man auf Bädern, die das 30fache des Warengewichts ausmachen. Die Menge der Zusätze schwankt nach der Natur der einzelnen Farbstoffe und der Tiefe der zu erzielenden Färbung. Zur Lösung des Farbstoffs bedarf man im allgemeinen des gleichen bis doppelten Gewichts an kristallisiertem Natriumsulfid. Die heiß bereitete Farbstofflösung wird in das auf 50 bis 60°C erwärmte, mit 2 bis 5% kalz. Soda, 2% Monopoleife und 10 bis 20% Glaubersalz oder Kochsalz beschickte Bad gegeben. Man färbt bei 50 bis 60°C , mitunter auch auf einem von 60°C ab erkaltenden Bad möglichst unter der Oberfläche der Flotte. In der Strangfärberei benutzt man gebogene Stöcke. Dann quetscht man vorsichtig ab, hängt zur Oxydation der Farbe aus und spült. Schwefelschwarz erhält oft eine Schutzbehandlung gegen die zerstörende Wirkung der Schwefelsäure, die sich durch Oxydation des im Farbstoff enthaltenen Schwefels bilden kann, indem dem letzten Spül- oder Avivage (s. u.)-Bad 5 bis 10 g essigsäures oder ameisensäures Natrium für das Liter zugegeben werden, die als Imprägnation auf der Faser bleiben.

Die Bäder werden durch eine Färbung an Farbstoff und Natriumsulfid zur Hälfte bis zu $\frac{2}{3}$, bei sehr kurzen Flotten und hohen Neutralsalzzusätzen bis zu $\frac{3}{4}$, an Soda und Monopoleife zu etwa $\frac{1}{4}$, an Neutralsalz höchstens bis zu $\frac{1}{10}$ ausgezogen.

Um den Gefahren des schwefel-alkalischen Bades für Kunstseide, deren oben gedacht wurde, zu begegnen, haben die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst, ein „Hydrosulfit-Soda“-Verfahren angegeben, das ohne Anwendung von Natriumsulfid arbeitet. Der Farbstoff (Thiogenschwarz MM konz., Musterkarte 989 dieser Fa.) wird mit $7,5\%$ Monopoleife angerührt, mit 15% kalz. Soda in heißem Wasser aufgeschwemmt und hierin durch vorsichtig eingerührtes Hydrosulfit konz. ($7,5\%$) innerhalb 10 bis 15 Minuten bei 60 bis 70°C durch Reduktion in lösliche Form gebracht. Dieser Ansatz wird in das vorher mit 0,2 g kalz. Soda und 0,1 g Hydrosulfit konz. für das Liter ausgeschärft, auf 60°C erwärmte Bad (vom 40fachen des Warengewichts) zugleich mit dem Zusatz von 30% Kochsalz gegeben; auf dieser Flotte wird möglichst unter der Oberfläche in $\frac{1}{2}$ Stunde bei 50 bis 60°C gefärbt. Es wird für dieses Verfahren empfohlen, die Kunstseide vor dem Färben $\frac{1}{2}$ Stunde kräftig heiß zu seifen. — Der Verbrauch durch Ausziehen wird hier für Farbstoff, Soda, Monopoleife und Hydrosulfit zu $\frac{2}{3}$, für Kochsalz zu $\frac{1}{4}$ angegeben. Die Färbeweise ähnelt der im folgenden beschriebenen für Küpenfarbstoffe.

Färben mit Küpen- und Hydron-Farbstoffen.

Die Küpen- und Hydronfarbstoffe werden wegen ihrer vorzüglichen Echtheit und ihrer ziemlich reichhaltigen Farbenskala in steigendem Maß zum Färben solcher Kunstseide benutzt, von der besondere Widerstandsfähigkeit der Farbe verlangt wird. Sie werden auf Kunstseide in derselben Weise angewendet wie auf Baumwolle: man färbt in ätzalkalischen Reduktionsbädern. Wie bei der Färberei mit Schwefelfarbstoffen sind auch hier kupferne Gefäße zu meiden. Das Färbewasser soll weich sein, Kalkablagerungen würden hier besonders schädlich sein, weil sie den Glanz der Faser mindern würden. Die Empfindlichkeit der Kunstseide gebietet, mit dem Zusatz von Alkali bis zur niedrigsten

wirksamen Menge hinabzugehen. Die Färbvorschriften sind in den Einzelheiten je nach den vorliegenden Farbstoffen abgetönt, so daß hier nur Beispiele gegeben werden mögen.

Für Indanthrenblau 5 G z. B. wird das Färbebad von einer Temperatur von 50 bis 60° C mit 10 bis 12 ccm Natronlauge 40° Bé im Liter (d. h. bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 eine Gewichtsmenge von 28 bis 33⁰/₁₀) beschickt und mit vorsichtig eingerührtem festen oder vorher in wenig Wasser gelösten konzentrierten Hydrosulfit versetzt. Die Menge des Hydrosulfits richtet sich nach der Menge des angewandten Farbstoffs. Verwendet man die gewöhnlichen, meist 12,5proz. Teigmarken, so kann man für mittlere Verhältnisse $\frac{1}{5}$ des Farbstoffgewichts an Hydrosulfit rechnen, d. h. für einen Farbstoffzusatz von 10 g im Liter (20⁰/₁₀) eine Hydrosulfitmenge von 2 g (4⁰/₁₀). In das mit Alkali und Reduktionsmittel versehene warme Bad wird der mit Wasser, unter Umständen unter Zusatz von Türkischrotöl o. ähnl. angerührte Farbstoff gegeben, und unter langsamem Umrühren läßt man die Reduktion („Verküpfung“) vor sich gehen. Ist sie vollendet, so geht man mit dem Farbgut ein und färbt möglichst unter der Oberfläche in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde bei 50 bis 60° C. Nach dem Färben wird die Ware vorsichtig abgequetscht, dunkle Färbungen in einem mit 0,2 bis 0,5 g Hydrosulfit im Liter versetzten Bad gespült, um oberflächlich aufgesetzte Farbe zu entfernen, dann fertig gespült, mit 4 g Schwefelsäure 66° Bé im Liter abgesäuert, gespült und $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70° C geseift. Die Oxydation („Vergrünung“) kann in manchen Fällen (z. B. bei Indanthrenschwarz 2 B) durch besondere Mittel vorteilhaft unterstützt werden: $\frac{1}{2}$ stündiges Behandeln in einem Chlorkalkbad von $\frac{1}{2}$ ° Bé, oder ein Bad von 1,5 bis 2⁰/₁₀ Natriumnitrit und 3 bis 4⁰/₁₀ Schwefelsäure.

Manche Küpenfarbstoffe, bei denen das Aufziehen durch Neutralsalze unterstützt wird (z. B. Indanthrenbraun 2 G), können mit weniger Alkali gefärbt werden. Hier genügt es, das Bad mit einer Menge von 3 bis 5 ccm Natronlauge 40° Bé für das Liter Flotte (= 8 bis 14⁰/₁₀ Gewicht bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20) anzusetzen. Farbstoff und Hydrosulfit können sich in den oben angegebenen Mengen bewegen. Daneben erhält das Bad je nach der Tiefe der Färbung einen Zusatz von 5 bis 20 g Glaubersalz für das Liter; bei Egalisierungsschwierigkeiten verringert man den Neutralsalzzusatz und gibt ihn erst nach und nach dem Bade zu. Verküpt und gefärbt wird bei 40 bis 50° C, doch ist es in manchen Fällen (z. B. bei Indanthrenblau RK) angezeigt, in andern (z. B. bei Indanthrenbraun RT) möglich, unter Zusatz einer doppelt so großen Glaubersalzmenge (10 bis 40 g im Liter) kalt zu verküpen und zu färben. — Will man, was für helle und schwer egalisierende Töne zweckmäßig ist, kalt färben und muß die Verküpfung doch warm erfolgen, so setzt man das Bad bei vollen Zusätzen mit der halben Wassermenge warm an und füllt nach der Verküpfung mit kaltem Wasser auf.

Einzelne Küpenfarbstoffe (z. B. Anthrarot B) erfordern Verküpfung in konzentriertem Ansatz. Man erhält diesen, die „Stammküpe“, indem man — wenn mit 10 kg Kunstseide, 200 l Färbebad und Verwendung von 20⁰/₁₀ Farbstoff (Teig) gerechnet wird — 2 kg Farbstoffteig mit 4 l Wasser und 1,35 l Natronlauge 30° Bé anrührt und 400 g Hydrosulfit konz. unter Umrühren einstreut. Nach erfolgter Reduktion wird diese Stammküpe in die mit 12,5 g Hydrosulfit konz. und 55 g Natronlauge 30° Bé für das Liter „ausgeschärfte“ (von Sauerstoff und Kohlensäure befreite) Färbeküpe eingerührt.

Ganz als Küpenfarbstoff wird auch das seiner chemischen Natur nach zu den Schwefelfarbstoffen zählende Hydronblau und die andern Hydronfarbstoffe (Cassella) gefärbt. Man benutzt ein Badverhältnis von 1 : 30 und braucht für

mittlere Färbungen (15 bis 20% Farbstoffteig) an Natronlauge 40° Bé und Hydrosulfit konz. je die Hälfte des Farbstoffgewichts, verküpt bei 50 bis 60° C und färbt auch bei dieser Temperatur. Auch hier bewirkt ein Zusatz von 5 bis 15 g Glaubersalz oder Kochsalz im Liter ein besseres Ausziehen, aber auch ein schnelleres Anfallen der Farbe. Das Abquetschen, Vergrünen, Spülen und Seifen geschieht auch hier, wie es oben geschildert wurde. — Die Küpen ziehen an Farbstoff bei hellen Färbungen fast ganz, bei dunklen bis zu ungefähr $\frac{2}{3}$ aus, an Natronlauge bis zu ungefähr $\frac{1}{5}$, an Hydrosulfit zu $\frac{1}{4}$ bis zur Hälfte. Der Verbrauch an Alkali und Hydrosulfit hängt jedoch — wie bei allen Küpenfarbstoffen — sehr von der Küpenführung im einzelnen Falle ab.

Egalisierungsschwierigkeiten bei Küpenfärbungen können außer durch die bereits erwähnte Abkühlung der Bäder und die Verringerung und Verteilung der Neutralsalzzusatzes noch bekämpft werden, indem man den Farbbädern Leim, Türkischrotöl, Monopolseife o. ähnl. zusetzt, auch das Dekol (B.A.S.F.), eine kalkfreie Sulfitablauge, wird zu diesem Zwecke empfohlen.

Erzeugung unlöslicher Farben auf der Faser (Azofarben, Anilinschwarz).

Die Erzeugung unlöslicher Farben auf Kunstseide wird in weit geringerem Maße als auf Baumwolle vorgenommen, ist aber mit denselben Mitteln möglich und führt auch hier zu Färbungen von der besten Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Wäsche und von sonst denselben Echtheitseigenschaften, wie sie den auf Baumwolle erzeugten Farben zukommen.

Aus dem Gebiet der Azofarben (Eisfarben) ist für den Kunstseidenfärber wissenswert, daß Naphtol AS (β -Oxynaphtoësäureanilid) und die ihm nahestehenden anderen „Griesheimer Naphtole“ sich in der Affinität zur Faser wie substantive Farbstoffe verhalten, daß also diese Naphtole am stärksten auf Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide, am verhältnismäßig schwächsten auf Nitrokunstseide ziehen. Allgemein besitzen aber alle Kunstseiden eine größere Aufnahmefähigkeit für diese Naphtole als Baumwolle, so daß die Naphtolbäder schwächer im Gehalt sein können.

Bei der Erzeugung von Anilinschwarz auf Kunstseide ist daran zu denken, daß diese Faser gegen die Gefahr der Säureschädigung, die bei der Anilinschwarzfärberei auftritt, noch empfindlicher ist als Baumwolle. Oxydationsschwarz wird man also meiden; bei dem Dampfschwarz ist es möglich, durch hinreichenden Zusatz von Ferrocyano-Alkali die Wirkung der aus dem (meist benutzten) Anilin-Chlorhydrat abgespaltenen Salzsäure aufzunehmen. Das mit p-Aminodiphenylamin (Diphenylschwarz-Base I (M.L.B.)) hergestellte Schwarz ist durch den Einfluß der Säure weniger gefährdet, denn hier wird die Base in Form des milchsäuren und essigsäuren Salzes angewendet.

Avivieren der Kunstseide.

Um den Glanz der Kunstseide zu erhöhen und um ihr gewisse dem Gefühl erwünschte Eigenschaften zu geben, wird sie nach Beendigung der Färbearbeiten aviviert.

Zum Schmiegsammachen wird sie bei 20 bis 30° C in einem Bad behandelt, das mit einer Ölemulsion beschickt ist, bereitet aus 2 bis 3% Olivenöl und der zur Emulgierung gerade hinreichenden Menge Soda.

Einen härteren „Griff“ erzielt man durch Verwendung einer Emulsion von 2 bis 3% Olivenöl, 3 bis 5% Leim und 10 bis 15% Essigsäure, die bei 30 bis 40° C angewendet wird. Eine solche Avivage wirkt durch den Leimgehalt zugleich als Schlichte für Kunstseide, die in der Weberei als Kette benutzt wird.

Den knirschenden „Seidengriff“ erhält man wie auf Baumwolle dadurch, daß man die Kunstseide erst auf ein 30 bis 40° C warmes Bad von 5 bis 10 g Seife im Liter nimmt, daraus abschleudert und, ohne zu spülen, auf frischem kaltem Bad mit 5 g Essigsäure (50proz.) oder 3 g Ameisensäure (85proz.) im Liter absäuert.

Nach dem Avivieren wird die Kunstseide, ohne zu spülen, bei mäßiger Temperatur getrocknet.

Färben von denaturierter Zellulose im Gemisch mit anderen Fasern.

1. Gemisch mit Pflanzenfaser. Gemische von Kunstseide und Baumwolle kommen in großem Umfang zur Färberei, hauptsächlich als Erzeugnisse der Weberei (halb-kunstseidene Stoffe) wie der Strickerei (z. B. kunstseidene Strümpfe mit baumwollenen Verstärkungen). Da sich die Pflanzenfaser und die denaturierte Zellulose nicht grundsätzlich, sondern nur im Grade voneinander färberisch unterscheiden, ist die Möglichkeit, zu Zweifarbeneffekten zu kommen, sehr gering und tritt hinter die Aufgabe zurück, Färbungen gleichen Tones auf Kunstseide und Baumwolle zu erzeugen. Die angewandten Arbeitsweisen müssen dann den färberischen Unterschied zwischen den Faserstoffen ausgleichen. Wie oben erwähnt, ist denaturierte Zellulose wegen ihrer größeren Quellbarkeit aufnahmefähiger für Farbstoffe als Baumwolle, wie auch mercerisierte Baumwolle aufnahmefähiger ist als nichtmercerisierte. Zwischen den einzelnen Kunstseidenarten dieser Klasse bestehen Abstufungen in der Größe der Aufnahmefähigkeit, die gegenüber den verschiedenen Farbstoffklassen nicht gleich gerichtet sind. Basischen Farbstoffen gegenüber steigt die Aufnahmefähigkeit in der Reihenfolge: Kupferoxyd-Ammoniak-, Viskose-, Nitrokunstseide, so daß die Kupferoxyd-Ammoniakunstseide der Baumwolle am nächsten steht, während Nitrokunstseide sie am meisten übertrifft. Zwischen Baumwolle, besonders nichtmercerisierter, und Nitrokunstseide wird der Unterschied schon so groß, daß es möglich wird, in einem derartig gemischten Stoff durch Anwendung direkten Färbens mit diesen Farbstoffen die Kunstseide allein anzufärben und so zu Zweifarbeneffekten zu kommen. Substantiven Farbstoffen gegenüber ordnen sich die Kunstseiden nach steigender Aufnahmefähigkeit gerade umgekehrt. Hier steht Nitrokunstseide der Baumwolle am nächsten und Kupferoxyd-Ammoniakunstseide übertrifft sie am meisten; die Erzielung gleicher Farbtöne wird also bei Verwendung von substantiven Farbstoffen am leichtesten bei Gemischen von mercerisierter Baumwolle und Nitrokunstseide möglich sein. Gegenüber Schwefel- und Küpenfarbstoffen fallen die Unterschiede zwischen den einzelnen Kunstseiden weniger ins Gewicht.

Praktisch benutzt man zum Färben von Kunstseide-Baumwollgemischen in gleicher Farbe überwiegend substantiv Farbstoffe. Die größere Aufnahmefähigkeit der Kunstseide sucht man dadurch auszugleichen, daß man höhere Temperaturen der Bäder meidet oder, wenn sie bei dunklen Tönen nötig werden, nur kurze Zeit innehält. In manchen Fällen kann man auch die Eigenschaft der Baumwolle ausnützen, im erkaltenden Bad etwas mehr als die Kunstseide nachzuziehen. Die Zusätze an Neutralsalz, die zum Aufziehen der substantiven Farbstoffe erforderlich sind, sind vorsichtig zu bemessen, denn sie kommen leicht vorzugsweise der Kunstseide zugute. Bei hellen und schwierig egalisierenden Tönen setzt man das Neutralsalz allmählich in Teilen zu und gibt Zusätze von Seife, Monopolöl, Tetracarnit o. ähnl.

Man färbt helle Töne bei 30 bis 40° C, dunkle bei 40 bis 60° C, ganz tiefe wohl auch, indem man bis 80° C erwärmt, unter Zusatz von 0,5 bis 1% kalz.

Soda, 5 bis 15⁰/₀ Glaubersalz und 2 g Seife für das Liter Flotte. Das gleichmäßige Anfallen sucht man durch Regelung der Temperatur und der Neutralsalzzusätze zu bewirken. Falls sich, was besonders in konzentrierten Flotten leicht eintreten kann, die Kunstseide selbst bei niedrigen Temperaturen zu stark anfärben würde, kann durch eine von Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., angegebene Vorbehandlung ihre Aufnahmefähigkeit für substantive Farbstoffe vermindert werden. Das geschieht, indem man sie einige Stunden in einem heißen 10 bis 15⁰/₀ Tannin enthaltenden Bad behandelt und hierauf in ein zweites lauwarmes einbringt, das 7 bis 10⁰/₀ Zinnchlorür enthält. Nach der Behandlung muß gut gespült werden.

Schwefelfarbstoffe, die namentlich für Schwarz Bedeutung haben, und Küpenfarbstoffe werden auf Kunstseide-Baumwollgemischen in derselben Weise gefärbt wie auf Kunstseide allein.

Bei allen diesen Färbungen läßt sich durch einen Aufsatz mit basischen Farbstoffen die Kunstseide vorzugsweise abtönen.

2. Gemisch mit tierischer Faser. Mit tierischen Fasern zusammen erscheint Kunstseide in Seide-Kunstseide- und in Wolle-Kunstseidegemischen. Erstere sind meist Stoffe, in denen die Kunstseide einen nicht unbeträchtlichen Teil ausmacht, bei deren Behandlung also der Festigkeitsverminderung Rechnung getragen werden muß, die der Kunstseide in nassem Zustand zugefügt wird. In den Wolle-Kunstseidegemischen tritt die Kunstseide dagegen meistens nur in Form von Effektfäden auf, die auch in geschwächtem Zustand durch das umgebende Wollgewebe sicher gestützt werden. Eine andere Art von Wolle-Kunstseidegemischen sind Mischgespinste aus Wolle und Kunstseidenfasern. Auch hier wirkt die Wolle, wenn sie in genügendem Anteil vorliegt, stützend.

Neben der tierischen Faser verhält sich die denaturierte Zellulose wie Baumwolle. Die Färberei der Seide-Kunstseide- und der Wolle-Kunstseidegemische entspricht also der Halbseiden- und Halbwoolfärberei, die bei dem sehr ähnlichen färberischen Verhalten der Seide und Wolle sich in vielem gleichen. Das Kennzeichnende hier ist, daß die im Gemisch vereinten Fasern sich färberisch ganz verschieden verhalten. Der praktisch wichtigste Unterschied liegt darin, daß Wolle und Seide mit sauren Farbstoffen direkt gefärbt werden können, während der Zellulose diese Eigenschaft abgeht, unbeschadet der S. 220 erwähnten Möglichkeit, saure Farbstoffe für Kunstseide zu benutzen. Praktisch von Bedeutung ist auch der Einfluß, den die Temperatur des Färbebades hat: die tierische Faser färbt sich, besonders bei Anwendung von substantiven Farbstoffen, erst bei höherer Temperatur, während Kunstseide schon bei niedrigeren Wärme-graden angefärbt wird.

Benutzt man, was sehr oft der Fall ist, zum Färben der Seide und Wolle saure Farbstoffe, so färbt man zuerst den aus diesen Fasern bestehenden Teil des Farbguts in der üblichen Weise (Wolle unter Zusatz von 10⁰/₀ Glaubersalz) im sauren Bad vor, benutzt dabei aber aus Rücksicht auf die Kunstseide an Stelle von Schwefelsäure besser Ameisensäure (2 bis 4⁰/₀ 85proz. Säure). Soll die Kunstseide in einem andern Ton gefärbt werden, so benutzt man für die Seide und Wolle solche sauren, für Wolle auch Chromierungsfarbstoffe, die Kunstseide nicht anfärben. Im Gemisch mit Seide kann durch stark saures Avivieren der Seide die etwa angetönte Zellulose oft geklärt werden. Das so in der tierischen Faser gefärbte Material wird nun für die Kunstseide auf frischem Bad überfärbt. Wendet man dazu substantive Farbstoffe an, so färbt man unter Zusatz von 0,5 bis 1⁰/₀ kalz. Soda und 5 bis 20⁰/₀ Glaubersalz, unter Umständen auch 1 bis 2⁰/₀ Monopulseife o. ähnl. möglichst schnell in kurzem Bad

bei niedriger Temperatur (30 bis 35° C), um die tierische Faser möglichst wenig mit anzufärben.

Nach einem von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst, angegebenen Verfahren¹⁾ kann die Aufnahmefähigkeit der Wolle für substantive Farbstoffe durch Einwirkung von Tannin verringert werden. Man setzt danach dem sauren Färbebad, in dem man unter Zusatz von 10% Glaubersalz und 3 bis 4% Ameisensäure die Wolle vorfärbt, nach 1/2stündigem Kochen je nach der Tiefe des zu überfärbenden Tones 3 bis 5% Tannin zu und färbt dann die Wolle fertig. Nach der Beendigung der Wollfärbung spült man und fixiert das Tannin durch 1/2stündiges Behandeln in einem frischen 35° C warmen Bad mit 1,5 bis 2,5% Antimonsalz. Dem folgt Spülen und das Überfärben der Zellulose mit substantiven Farbstoffen. Vor dem Färben der Wolle angewandt, vermindert dieses Verfahren auch die Aufnahmefähigkeit der Wolle für saure Farbstoffe.

Denselben Zweck verfolgt ein von Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., mitgeteiltes Verfahren²⁾. Danach wird z. B. weiße Wollware, deren kunstseidene Effektfäden mit substantiven Farbstoffen gefärbt werden sollen, vor dem Angefärbtwerden dadurch geschützt, daß man sie vor dem Bleichen 1/2 Stunde kochend mit 20 bis 40 ccm Formaldehyd (30proz.) im Liter Flotte behandelt. Man spült hierauf unter Zusatz von etwas Soda oder Ammoniak und färbt durch 5 Minuten langes Laufenlassen auf der Paddingmaschine bei 40 bis 50° C substantiv mit 3 bis 5 g Glaubersalz und 5 g Seife für das Liter Flotte.

Auch durch einen Zusatz von Katanol W (Bayer) zum Färbebad kann das Aufziehen von substantiven Farbstoffen auf Wolle gehemmt werden.

Die Wirkung solcher Behandlungen ist nicht allen Farbstoffen gegenüber gleich stark. Für die Auswahl der geeigneten Farbstoffe muß auf die Angaben der Farbstoffabriken verwiesen werden.

Färbt man nach der Vorfärbung der tierischen Faser die Kunstseide mit basischen Farbstoffen, so kann man in Anlehnung an das S. 219 Gesagte in manchen Fällen direkt im essigsauren Bad färben. Durch Innehalten niedriger Temperaturen und kurzer Färbezeiten schützt man die tierische Faser auch hier so weit wie möglich vor dem Anfärben. Handelt es sich um die Herstellung echterer Färbungen und hat man es mit Kunstseiden zu tun, deren Fähigkeit, basische Farbstoffe direkt aufzunehmen, geringer ist, so bedient man sich der Tannin-Antimonbeize. Man behandelt hierzu die vorgefärbte, gut gespülte Ware 2 Stunden kalt in einem 2% Tannin enthaltenden Bad, darauf 1/4 Stunde in einem weiteren kalten Bad mit 1% Antimonsalz und färbt dann in möglichst kurzer Zeit kalt in schwach essigsaurem Bad.

Die Zweibadverfahren ermöglichen vor allem die Herstellung von Zweifarbeneffekten. Färbungen, in denen die tierische Faser und die Kunstseide denselben Ton zeigen sollen, werden häufig in einem Bad mit substantiven Farbstoffen erzeugt. Man färbt dabei unter Zusatz von Glaubersalz und wenig Essigsäure, zunächst in nicht allzu langer Zeit die Temperatur von 50° bis 90° C (Wolle auch wohl bis 100° C) steigend, hält dabei 20 bis 30 Minuten, um die tierische Faser zu färben, und läßt dann im erkaltenden Bad die Kunstseide nachziehen.

Druck.

Die Befestigung der Farben im Garn- und Zeugdruck erfolgt für Nitro-, Viskose- und Kupferoxyd-Ammoniakkunstseide nach den im Baumwolldruck üblichen Arbeitsweisen. Die einzige wesentliche Abweichung, die sich in der

¹⁾ D.R.P. Nr. 137947 und 237338.

²⁾ Musterkarte 3602 dieser Firma.

Färberei der Kunstseide gegenüber der Baumwollfärberei zeigt, die direkte Befestigung basischer Farbstoffe, ist im Druck nicht angezeigt, denn Drucke, die so hergestellt wären, würden nicht die nötige Wasserechtheit haben, um mit Sicherheit den Spüloperationen zu widerstehen, die zum Entfernen der Verdickung nach dem Entwickeln der Farbe nötig sind. Dagegen sind im Druck auf Kunstseide Beizen-(Alizarin-) Farbstoffe anwendbar, die in der Färberei deshalb praktisch bedeutungslos sind, weil sie dort oft eine für Kunstseide unerwünschte mechanische Beanspruchung mit sich bringen.

Um auf der leicht quellbaren, also leicht Flüssigkeit weiter leitenden Faser ein scharfes Stehen der Druckfarben zu erleichtern, wird eine Imprägnation mit einer starken Lösung von essigsaurer Tonerde (50 ccm Lösung von 12^o Bé im Liter) empfohlen.

Färberei der Azetatkunstseide¹⁾.

Allgemeines.

Die besonderen Arbeitsweisen, die zum Färben der Azetatkunstseide benutzt werden, sind durch die S. 214 dargelegten Eigenschaften dieser Faser bedingt: durch die Verseifbarkeit, den sauren Charakter und die in gewissem Maße vorhandene Lipoidnatur (vielleicht treffender: die Eigenschaft eingeschränkter Hydrophilie). Von diesen Eigenschaften beeinflußt die Verseifbarkeit auch die allgemeine Behandlung der Azetatkunstseide. Die Rücksicht auf diese Eigenschaft verbietet die Behandlung in zu heißen wässrigen Bädern. Kochendes Wasser schädigt schon in wenigen Minuten Azetatkunstseide schwer: die Seide schrumpft und verliert allen Glanz. Eine Temperatur von 75^o C ist nur um wenig und auch dann mit großer Vorsicht zu überschreiten. Kaltes Wasser dagegen ist dank der Lipoidnatur der Faser weit weniger von Wirkung als für die anderen Kunstseiden, jedoch darf nicht übersehen werden, daß auch Azetatkunstseide naß weniger fest als trocken ist. Die geringere Aufnahmefähigkeit für Wasser bedingt weiter, daß rein wässrige Lösungen, z. B. Diazotierbäder, zur Behandlung von Azetatkunstseide stärker konzentriert gehalten werden müssen. — Gegen heißes Trocknen ist Acetatkunstseide nicht weniger empfindlich als die andern Kunstseiden; eine Temperatur von 50^o C sollte beim Trocknen nicht überschritten werden.

Vorbereitung zum Färben.

Die Säuberung der Azetatkunstseide von Fettstoffen, die ihr gewöhnlich von der Herstellung her anhaften, geschieht durch 10 bis 20 Minuten langes Behandeln in einem 40 bis 50^o C warmen Bad mit 2 g neutraler Seife und 2 ccm Ammoniak (24proz.) im Liter. Günstig wirken dabei Zusätze von Türkischrotöl, Monopolöl, Tetracarnit u. ähnl. Nach dem Waschen wird erst lauwarm, dann kalt gespült, vor dem letzten Spülen oft zweckmäßig mit wenig (1 bis 2 ccm im Liter) Salzsäure oder Essigsäure abgesäuert.

Zum Netzen bedient man sich vorteilhaft eines Zusatzes von Netzmitteln (Türkischrotöl od. ähnl.).

Teilweise Verseifung.

Die in vielen Fällen, z. B. bei den meisten substantiven Farbstoffen, bestehende Unmöglichkeit, Azetatkunstseide zu färben, hat dazu geführt, diese

¹⁾ Unter Azetatkunstseide ist hier nur das bis jetzt (Ende 1924) allein vorhandene Erzeugnis von textiltechnischer Bedeutung verstanden, das von der British Celanese Ltd., London, und ihren Lizenzträgern hergestellt wird.

Kunstseide einem Verseifungsverfahren zu unterwerfen, durch das sie teilweise in denaturierte Zellulose übergeführt wird. Man bedient sich dazu meistens kaustischer Alkalien, häufig unter Zugabe schützend oder regelnd wirkender Stoffe.

Die Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen, gibt zur Verseifung ein 10 Minuten langes Behandeln in einem 50 bis 60° C warmen Bad an, das im Liter 25 g Ätzkalk, die frisch gelöst werden, und 100 ccm Formaldehyd (30proz.) enthält, oder, wenn auf dem teilweise verseiften Material Küpenfarbstoffe gefärbt werden sollen, 65 g Baryumhydroxyd und 200 ccm Formaldehyd im Liter. Danach wird gutgespült, bei 50° C mit Salzsäure abgesäuert und nochmals gespült. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., empfehlen eine 1/2-stündige Behandlung mit 5 ccm Natronlauge 40° Bé und 10 g Glukose im Liter bei 60 bis 70° C.— Die Gleichmäßigkeit der Verseifung soll in einer konzentrierten Salzlösung, die das verseifend wirkende Alkali außerdem enthält, besser gesichert sein¹⁾. Auch die Zugabe von Boraten, Silikaten, Aluminaten wird empfohlen²⁾. — Weiter ist man zur Verwendung weniger energisch wirkender alkalischer Salze an Stelle des kaustischen Alkali übergegangen, wie Soda und Trinatriumphosphat.

Der Grad der Verseifung soll, wenn die Azetatkunstseide nicht merklich in ihren Eigenschaften verändert werden soll, nicht wesentlich 7,5% überschreiten. Er kann festgestellt werden, indem man die Gewichtsverminderung bestimmt, oder — genauer —, indem man eine Probe des Materials in Azeton löst, am zweckmäßigsten unter Verwendung eines Soxhletschen Extraktionsapparats, und die durch die Verseifung gebildete, ungelöst zurückbleibende denaturierte Zellulose wiegt. Unter Zugrundelegung eines Gehaltes von 2 Azetylgruppen auf ein Molekül C₆H₁₀O₅ in der Azetatkunstseide beträgt der Gewichtsverlust durch Abspaltung der Azetylgruppen rund 1/2 von dem Gewicht der entstehenden denaturierten Zellulose. Eine Verseifung von rund 7,5% entspricht bei dieser Annahme einem Gewichtsverlust von rund 2,5% und einem Rückstand an denaturierter Zellulose von rund 5%.

Die Verseifung kann vor dem Färben, sie kann aber auch, wenn die Färbeweise es erlaubt, im Färbbad selbst vorgenommen werden. Die Vorbehandlung gewährt größere Sicherheit. Nicht genug Sorgfalt kann darauf verwendet werden, daß die Verseifung gleichmäßig ist: auf ungleichmäßig verseifter Azetatkunstseide sind niemals gleichmäßige Färbungen zu erhalten.

In dem Maße, wie durch den Verseifungsvorgang denaturierte Zellulose gebildet worden ist, ist die Möglichkeit gewonnen, das Material wie diese zu färben. Beim Färben ist zu berücksichtigen, daß bei der Behandlung bereits verseiften Materials in alkalischen Bädern die Verseifung noch weiter fortschreitet.

Je vollkommener die Färbbarkeit der denaturierten Zellulose erreicht wird, desto ähnlicher ist die Azetat-Kunstseide den andern Kunstseiden aber auch darin geworden, daß sie in nassem Zustand erheblich weniger fest ist. Die Acetat-Kunstseide wird durch die Verseifung also mehr oder weniger auch solcher spezifischen Eigenschaften entkleidet, denen sie ihren eigentlichen Wert verdankt. Das ist als schwerer Mangel dieses Verfahrens anzusehen, und das erklärt die Bemühungen, mit denen nach Verfahren gesucht worden ist und noch wird, um die Azetatkunstseide als solche zu färben. Für viele Zwecke kann schon jetzt das Verseifungsverfahren als überwunden angesehen werden.

Nicht zu praktischer Bedeutung ist ein Verfahren³⁾ gelangt, das nicht durch Verseifung, sondern durch eine Art von physikalischem Aufschluß die Azetat-

¹⁾ Amer. Pat. Nr. 1306023.

²⁾ Engl. Pat. Nr. 175486.

³⁾ Engl. Pat. Nr. 158340 von 1919.

kunstseide wie andere Textilfasern färbbar machen wollte, und das in der Vorbehandlung mit Alkalithiocyanaten besteht.

Beobachtungen und Anschauungen über das Färben der unverseiften Azetatkunstseide¹⁾.

Durch praktische Erfahrungen, die hauptsächlich von R. Clavel und seinen Mitarbeitern systematisch zusammengestellt worden sind, ist bekannt, daß Azetatkunstseide zwar weder die Befestigung sehr vieler Farbstoffe, darunter fast der ganzen Klasse der für die denaturierte Zellulose so wichtigen substantiven Farbstoffe, noch die Befestigung von Metalloxyd- wie auch der Tanninbeize erlaubt, daß aber doch eine Anzahl von Farbstoffen Azetatkunstseide in beträchtlichem Grade direkt anfärben. Das sind zunächst die basischen Farbstoffe, von denen nicht nur manche reichlich aufgenommen werden, sondern unter denen sogar einige sind, die auf Azetatkunstseide Echtheitseigenschaften aufweisen, zumal gegen Licht, die erheblich über die Echtheit hinausgehen, die Färbungen mit denselben Farbstoffen auf andern Fasern zukommen (Fuchsin, Brillantgrün, Malachitgrün). Dann werden einzelne Vertreter anderer Farbstoffklassen, der sauren Wollfarbstoffe, der Säurealizarin- und der Alizarinfarbstoffe ebenfalls von Azetatkunstseide direkt aufgenommen; auch für die hier in Frage kommenden Alizarinfarbstoffe handelt es sich um „direkte“ Färbung, nicht um Lackbildung mit Hilfe von Metalloxyden. Ferner ist beobachtet worden, daß wasserunlösliche Farbstoffe in wässriger Suspension oder in organischen Lösungsmitteln gelöst Azetatkunstseide anfärben.

Was zunächst die basischen Farbstoffe anbelangt, so ist ihr Verhalten unschwer mit dem sauren Charakter zu erklären, den die Zellulose durch die Aufnahme von Azetylgruppen erworben hat. Nach Clavel und Stanisz ist in der Tat das Färbevermögen für Azetatkunstseide um so größer, je ausgeprägter basisch der Charakter des Farbstoffs ist. So ergeben die basischen Triphenylmethan-Farbstoffe vom Typus des Fuchsin sattere Färbungen als die weniger ausgeprägt basischen Rhodamine. Durch den Eintritt sauer wirkender (elektro-negativer) Gruppen wird die Färbekraft gegenüber Azetatkunstseide geschwächt: die sulfonierten Triphenylmethan-Farbstoffe, wie das Säurefuchsin z. B., färben Azetatkunstseide praktisch nicht an. Der Einfluß elektro-negativer Gruppen zeigt sich auch deutlich in der Abstufung: so sind Aminoverbindungen, die zwei oder mehr Sulfonsäurereste enthalten, gegenüber Azetatkunstseide ohne Färbevermögen, während ein Sulfonsäurerest von der Wirkung der Aminogruppe u. U. noch überwunden wird, so daß Farbstoffe wie Metanilgelb und Toluylenbraun Azetatkunstseide anfärben. Außer der Aminogruppe bewirken nach Clavel und Stanisz auch die phenolische Hydroxylgruppe und die Nitrogruppe Färbevermögen gegenüber der Azetatkunstseide. Jedoch sind es nur einzelne von den vielen diese Gruppen enthaltenden Farbstoffen, die Azetatkunstseide anfärben, bei denen also der elektro-negative Charakter des Phenolhydroxyls und der Nitrogruppe die Aufnahme durch die Azetylzellulose nicht verhindert. Auch bei diesen Farbstoffen bestätigt sich die oben erwähnte Regel, daß die Aufnahme um so schwieriger wird, je stärker elektro-negativ substituiert der Farbstoff ist: der Azofarbstoff aus Benzidin + 2 Salizylsäure (Chrysammin G [Bayer]) färbt z. B. weniger stark als der aus o-Anisidin + 1 Salizylsäure (Chromechtgelb GG [Agfa]). Der Eintritt von Sulfonsäureresten schwächt das Färbevermögen erheblich. So färbt z. B. das Alizarin — und zwar direkt, nicht als Lack —

¹⁾ S. hierzu: Green und Saunders: Journ. Soc. Dyers & Col. 1923, S. 10 und Clavel und Stanisz: Rev. Mat. Col. 1923, S. 145, 167; 1924, S. 94, 158, 222.

Azetatkunstseide in gewissem Maße rötlichgelb an, die Sulfonsäure des Alizarins (Alizarin S) ist dagegen praktisch ohne Färbekraft. Aus Clavel und Stanisz' Arbeiten ist nicht zu entnehmen, daß die Vermehrung der Phenolhydroxyle die Färbekraft gegen Azetylzellulose spezifisch erhöht, daß also das Phenolhydroxyl hier mehr als seine bekannte allgemeine anochrome Bedeutung hat. Für die Wirkung der Nitrogruppe führen Clavel und Stanisz als Beispiel an, daß Azoflavin und Azogelb, die sich vom Orange IV (Diphenylamin-azo-benzolsulfonsäure) durch den Gehalt von Nitrogruppen unterscheiden, stärker als der zuletztgenannte (nitrogruppenfreie) Farbstoff Azetatkunstseide anfärben. Aber diesem Beispiel scheint keine andre Bedeutung beizumessen sein als dem für die Wirkung des Phenolhydroxyls beigebrachten Beobachtungsmaterial; auch für die Nitrogruppe ist nicht so sehr die spezifische Wirkung auf das Färbevermögen gegenüber Azetylzellulose als die allgemeine anochrome Wirkung anzuerkennen.

Der schwächende Einfluß, den *acide* Gruppen auf das Färbevermögen gegenüber Azetylzellulose ausüben, ist aber deutlich ausgeprägt. Durchweg zeigt er sich um so stärker, je mehr solcher Gruppen den Gesamtcharakter des Moleküls nach der Seite der stärkeren Acidität hin verschieben, so daß die Schwächung der Färbekraft bei Sulfonsäuren am meisten, bei Karbonsäuren in geringerem Maße, bei Phenolen noch weniger in Erscheinung tritt. Ebenso ist in der Indigoreihe der schwächende Einfluß der Halogensubstitution von Clavel und Stanisz festgestellt worden, soweit es möglich war, Versuche anzustellen, ohne die Azetylzellulose durch die alkalische Küpe zu verseifen und so ihres chemischen Charakters zu entkleiden.

Neben dem besonderen, chemisch leicht erklärbaren günstigen Einfluß der Aminogruppe auf die Färbekraft gegenüber Azetatkunstseide und dem entsprechenden entgegengesetzten *acider* Substituenten ist die spezifische Wirkung anderer Molekülteile noch recht ungeklärt. Fragen der Raumerfüllung durch die Teile des Moleküls und durch das gesamte Molekül scheinen hier von größerer Bedeutung zu sein. Wie die Stellung der Substituenten und die stereochemischen Verhältnisse aber im einzelnen wirken, ist noch unbekannt. In den erfahrungsgemäß Azetatkunstseide anfärbenden nicht basischen Farbstoffen kann man zunächst nur allgemein struktur- und stereochemisch begünstigte Verbindungen sehen.

Über den Einfluß der Größe des Moleküls bestehen bereits gesicherte Anschauungen. Von allen untersuchten Farbstoffen, auch von den basischen, gilt nach Clavel und Stanisz, daß die Färbekraft in dem Maße sinkt, in dem das Molekül an Größe zunimmt. So färbt Auramin, ein Diphenylmethan-Abkömmling, Azetatkunstseide kräftig an, Färbungen des Fuchsins, einer Triphenylmethan-Verbindung, stehen an Ausgiebigkeit etwas zurück, während die Färbekraft von Viktoria- und Nachtblau, Diphenylnaphtylmethan-Farbstoffen, noch weiter zurückbleibt. Auch von den für die Wirkung der Hydroxylgruppe aufgeführten Farbstoffen hat das farbkräftigere Chromechtgelb GG ein kleineres Molekül als das schwächere Chrysamin G. Der schwächende Einfluß höherer Molekulargröße ist auch von Green¹⁾ an den Ionaminen, besonderen Farbstoffen für Azetatkunstseide, die weiter unten besprochen werden, festgestellt worden. Als interessante Beobachtung Greens möge hier erwähnt werden, daß bei systematischer Molekülvergrößerung das Färbevermögen gegenüber Azetatkunstseide sinkt, daß es aber in demselben Maße gegenüber Baumwolle steigt, so daß Azetylzellulose von den niedrig molekularen Farbstoffen gefärbt, von den höher molekularen nicht gefärbt wird, während Zellulose im allgemeinen erst von

¹⁾ S. Green und Saunders l. c.

Farbstoffen höherer Molekulargröße direkt gefärbt wird, die Azetylzellulose nicht mehr anfärben.

Clavel und Stanisz deuten den Einfluß der Molekulargröße durch die Vorstellung, daß die „Porengröße“ der Azetylzellulose unterhalb einer gewissen Grenze bleibe, die nur den Eintritt kleinerer Teilchen erlaube. Green bedient sich des Gedankens, daß nur Verbindungen niedrigerer Molekulargröße noch in Azetylzellulose „löslich“ seien. Diese Vorstellungen widersprechen einander nicht. Die feste Lösung der Farbe in der Azetylzellulose, die Green im Sinn hat, ist mit anderen Worten ausgedrückt: die Einlagerung der Farbteilchen zwischen die Teilchen der Azetylzellulose. Und nichts anderes als das Zustandekommen dieser Einlagerung ist das, was Clavel und Stanisz als „Eindringen durch die Poren“ der Azetylzellulose bezeichnen.

Green faßt das Färben der Azetat Kunstseide vornehmlich als Lösungsphänomen auf. Er sieht in der Azetat Kunstseide einen Stoff von Lipoidcharakter, dessen Hydrophilie beschränkt ist, der aber Lösungsvermögen für fettartige organische Stoffe (Lipoide) und Löslichkeit darin besitzt. Als stützende Tatsachen für diese Auffassung können gelten: erstens der Umstand, daß Azetat Kunstseide mit Wasser praktisch nicht quellbar, dagegen in manchen organischen Lösungsmitteln reichlich quellbar (z. B. in Chloroform), ja sogar leicht löslich (z. B. in Azeton und Eisessig) ist; zweitens die Beobachtung, daß Azetat Kunstseide mit Lösungen wasserunlöslicher Farbstoffe in organischen Lösungsmitteln färbbar ist, während gerade besonders typisch wasserlösliche Farbstoffe, wie sulfonsaure Salze, aber auch, nach Green, Diazoniumsalze¹⁾ sehr schlecht aufziehen.

Wird einem solchen Stoff von Lipoidcharakter ein Gemisch von Wasser und einem Lipoid dargeboten, das bis zur molekularen Zerteilung, also bis zur Lösung gehen kann, so löst er das Lipoid aus dem Wasser heraus, ebenso wie dies Äther beim „Ausschütteln“ eines solchen Gemisches tut. Die Farbstoffe, die Azetat Kunstseide färben, sind als Lipoide aufzufassen. Auch diejenigen von ihnen, die als Salze in wässriger Lösung zur Anwendung kommen, wie die Salze von einfacheren aromatischen Basen, die technischen basischen Farbstoffe und auch die andern Azetat Kunstseide erfahrungsgemäß anfärbenden Farbstoffe, färben nicht in Form von Hydrosolvaten, sondern als in Wasser verteilte Stoffe, deren Lipoidlöslichkeit überwiegt. In der Aufnahme dieser Farbstofflipoide durch einen dem Ausschütteln gleich zu achtenden Vorgang besteht nach Green das Färben der Azetat Kunstseide.

Färben mit erfahrungsgemäß brauchbaren, sonst für andre Fasern benutzten Farbstoffen.

Zu den erfahrungsgemäß zum Färben von Azetat Kunstseide verwendbaren altbekannten Farbstoffen gehören die meisten basischen Farbstoffe, wie Auramin, Fuchsin, Brillantgrün, Malachitgrün, Methylviolett, Chrysoidin, Vesuvin, Tannocyanin, ferner einzelne Vertreter der Azofarbstoffe vom Typus der sauren Wollfarbstoffe, wie Orange IV, Azoflavin, Metanilgelb, Brillantorange, Amidogelb, Echtröt O, Azocarmin, und der sogenannten sauren Alizarinfarbstoffe: Alizarinsaphirol A, Alizarindirektblau, Alizarindirektviolett GR, Säure-Alizarinrau B, Autochrombraun G, auch der Oxazinfarbstoffe, wie Capriblau und die sonst als Beizenfarbstoffe verwendeten Gallocyanin, Gallaminblau und Cölestinblau. Zu diesen Farbstoffen sind auch die von Farbstoffabriken nach ihrer Brauchbarkeit ausgewählten Zusammenstellungen zu zählen, z. B. die Azetatfarbstoffe der

¹⁾ S. S. 236.

Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, die Azetat-Echtfarben der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, die Cellutyl- und die Cellutyl-Echtfarben der British Dyestuffs Corporation, Manchester.

Alle diese Farbstoffe lassen sich direkt auf Azetatkunstseide färben. Dies gilt auch für die sonst als Beizenfarbstoffe benutzten; bei dem Widerstand, den die Azetatkunstseide dem Befestigen von Metalloxyden bietet, wäre auch ein Vorbeizen nicht möglich. Allgemein erfolgt das Färben in ziemlich kurzem Bad (das 20- bis 30fache des Warengewichts) unter Zusatz größerer Mengen von Neutralsalzen. Clavel und Lindenmeyer haben zuerst Chlormagnesium benutzt, doch hat man in der Folge Kochsalz ebenso brauchbar gefunden. Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst, empfehlen Ammoniumsalze (Chlorid, Sulfat, Azetat), von denen Mengen von 20 bis 30⁰/₀, in manchen Fällen bis 50⁰/₀ benutzt werden. Die Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, rät, ihre sauren Azetatfarbstoffe unter Zusatz von 10 bis 15⁰/₀ Glaubersalz und 4 bis 6⁰/₀ Essigsäure zu färben. Besondere Präparate für diesen Zweck sind das Celloxan der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, und das Azetan der Chem. Fabr. vorm. Weiler-ter Meer, Ürdingen, die in Form wässriger Lösungen in den Handel kommen und besonders zum Färben basischer Farbstoffe dienen sollen. Sie werden dem Färbebad in Mengen von 5 bis 20 ccm für das Liter zugesetzt. Mit allen diesen Zusätzen ist das Färben gleich: man beginnt kalt oder lauwarm und erhöht die Temperatur langsam bis höchstens 75⁰ C in $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden.

Die Echtheit dieser Färbungen gegen Wasser und Wäsche ist im allgemeinen eine mäßige, reicht aber für viele Verwendungszwecke aus. Die Lichtechtheit ist individuell verschieden; wie oben bereits erwähnt wurde, zeigen einige sonst wenig echte basische Farbstoffe auf Azetatkunstseide eine bessere Lichtechtheit als sonst. Nachbehandlungen zur Verbesserung der Echtheit, z. B. für basische Farbstoffe ein 20 bis 30 Minuten langes Behandeln mit 3 bis 6⁰/₀ Katanol in der Kälte, für saure Alizarin-Farbstoffe Nachchromieren, sind möglich, werden aber selten angewandt. — Obwohl alle diese verschiedenen Farbstoffe in derselben Weise gefärbt werden, ist doch nur die Vereinigung von Farbstoffen derselben Klasse miteinander möglich: basische und saure Farbstoffe in demselben Bad würden sich gegenseitig ausfällen. — Dem Färben folgt lauwarmes Spülen, häufig zur Entfernung oberflächlich aufgesetzten, reibunechten Farbstoffs ein kurzes lauwarmes Seifen mit nochmaligem Spülen und Absäuren zur Avivage (s. u.).

Der Vorgang, der hier zum Färben führt, ist als Aussalzen aufzufassen. Nach Clavel und Stanisiz¹⁾ bewirkt der Zusatz von Neutralsalz zu Lösungen basischer Farbstoffe eine Einschränkung der Hydrolyse, der ein Salz einer schwachen Base, wie es ein basischer Farbstoff darstellt, sonst ausgesetzt ist. Die günstige Wirkung dieser Einschränkung der Hydrolyse auf den Färbvorgang erklären Clavel und Stanisiz damit, daß so die Ausscheidung einer Farbbase verhütet wird, die sich dann zu größeren, nur noch kolloidal löslichen Teilchen zusammenballen würde. Diese größeren Teilchen würden wegen ihrer Größe weniger leicht die Azetatkunstseide färben als das molekular-disperse nicht hydrolysierte Farbstoffsalz. Die Wirkung des Salzzusatzes auf die auch ohnedies nicht hydrolysierten sauren Farbstoffe wird aber nicht erklärt. Hier ist anzunehmen, und auch für die Wirkung auf die basischen Farbstoffe würde diese Annahme genügen, daß durch die Neutralsalze das Lösungsvermögen des Wassers so in Anspruch genommen wird, daß es für die in ihren Löslichkeitsverhältnissen den Lipoiden näherstehenden Farbstoffe vermindert wird. (Mit dem recht wirk-

1) Clavel und Stanisiz: Rev. Mat. Col. 1923. S. 167.

samen Celloxan kann man bei hohen Konzentrationen tatsächlich eine Ausfällung des Farbstoffs beobachten.) In dem Maße, in dem das Lösungsvermögen des Wassers für den Farbstoff zurückgedrängt wird, gewinnt das Lösungsvermögen der Azetatkunstseide für ihn, damit die Fähigkeit der Faser, gefärbt zu werden.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch die Leukoverbindungen von manchen Küpenfarbstoffen Azetatkunstseide färben können. Indigoweiß z. B. zieht auf unverseifte Azetatkunstseide regelrecht auf, so daß Indigo in einer Abzugküpe weniger leicht zu entfernen ist, als von anderen Fasern¹⁾. In einer möglichst schwach alkalischen Küpe (Hydrosulfit und Ammoniak) unter Zusatz von Leim als Schutzkolloid ist es möglich, brauchbare Indigofärbungen ohne merkliche Verseifung der Azetatkunstseide zu erhalten. Die Bedingungen, unter denen die meisten andern Küpenfarbstoffe gefärbt werden müssen, führen allerdings zur Verseifung.

Färben mit besonderen Farbstoffen für Azetatkunstseide.

Die Farbstoffe, die für Azetatkunstseide eine spezifische Brauchbarkeit aufweisen, sind durchweg entweder von vornherein, oder bedingt durch die beim Färben auftretenden Vorgänge Stoffe, die in Wasser nicht oder nur schwer löslich sind, deren Aufziehen auf die Azetatkunstseide am einfachsten als Lösung eines Lipoids in einem andern aufgefaßt werden kann. Um aber diese Farbstoffe technisch, d. h. in wässrigem Bad anwenden zu können (von der praktisch bedeutungslosen Möglichkeit, benzollösliche Farbstoffe in dieser Lösung zu verwenden, kann füglich abgesehen werden), werden sie der Faser entweder in feinsten Verteilung dargeboten: fein aufgeschlemmt oder kolloidal gelöst, häufig in der Art aufbereitet, daß ihre Lösungen in organischen Mitteln mit Hilfe von Dispergatoren (Türkischrot-Öl o. ähnl.) in Wasser zerteilt werden, oder aber zunächst in Form wasserlöslicher Verbindungen, aus denen erst während des Färbvorgangs durch Hydrolyse der eigentlich färbende, lipoidlösliche Bestandteil ausgeschieden wird.

In von vornherein unlöslicher Form färben z. B. feine Aufschlemmungen von Sudan, Spritrot, die man durch Eingießen der alkoholischen Lösung dieser Farbstoffe in Wasser herstellt, ferner wasserunlösliche Farbbasen, die man aus der Lösung ihres Salzes (des technischen basischen Farbstoffs) mit Alkali oder alkalisch wirkenden Salzen (z. B. Natriumstannat), oder die Pigmente von Schwefel- und Küpenfarbstoffen, die man aus der Lösung der Leukoverbindung mit Essigsäure ausfällt, was zweckmäßig bei Gegenwart von Schutzkolloiden, wie Leim, Casein, Saponin, Stärke, geschieht²⁾. Gebrauchsfertig in den Handel gebrachte feine Zerteilungen von solchen Farbstoffen mit Zusatz von Dispergatoren liegen vor in den Azonindirektfarben von Leopold Cassella & Co., Frankfurt, die in einem Tetralin-Seifenbad gefärbt werden, und in den Cellacetfarbstoffen von Kalle & Co., Biebrich, die man unter Zusatz von 5 bis 10⁰/₀ Marseiller Seife (von lauwarm beginnend allmählich bis 65 bis 70⁰ C) färbt. Auch die Celanese-SRA-Farbstoffe der British Celanese Ltd., London, gehören hierher. Die Wasserechtheit solcher „Dispersions“-Färbungen ist bei der Wasserunlöslichkeit der benutzten Farbstoffe natürlich eine gute; geringer, wenn auch für manche Zwecke hinreichend, ist die Waschechtheit. Die Lichtechtheit hängt vom benutzten Farbstoff ab. Am nächsten liegt die Gefahr der Reibunechtheit, der aber durch Seifen nach dem Färben oft genügend entgegengewirkt werden kann.

¹⁾ Clavel und Stanisiz: Rev. Mat. Col. 1923, S. 159.

²⁾ Engl. Pat. Nr. 179384 von 1921.

Das Färben mit zunächst wasserlöslichen Stoffen geht auf eine Beobachtung von Knoll & Co., Ludwigshafen, vom Jahre 1907¹⁾ zurück, wonach Azetylzellulose imstande ist, aus wässrigem Bad u. a. aromatische Basen aufzunehmen, wenn sie aus den Lösungen ihrer Salze sowohl durch Alkalien wie durch Hydrolyse in Freiheit gesetzt sind. Danach war es möglich, Verbindungen wie p-Aminodiphenylamin (Diphenylschwarz-Base), α -Naphthylamin, Benzidin, Dianisidin, aus den Lösungen ihrer Chlorhydrate durch Hydrolyse oder — was zu ergebigeren Färbungen führte: in alkalischen Bädern frisch ausgeschieden auf die Faser zu bringen, wo sie dann durch weitere Vorgänge (Diphenylschwarz-Base durch Oxydation²⁾, die andern erwähnten Basen durch Diazotierung und Kuppelung) in gefärbte Körper übergeführt werden konnten. Bei den später mehr in den Vordergrund getretenen schwächeren Basen vom Typus des Aminoazobenzols die an sich schon farbig sind, ist die Ausscheidung durch Hydrolyse, die in ihrer Allmählichkeit für das Färben sehr vorteilhaft ist, die Regel.

Farbstoffe dieser Art für Azetatkunstseide sind die Azole von der Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, die Acedronole der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen, die Azonine von Leopold Cassella & Co., Frankfurt, die Silkone der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt, und die Azanile der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst, sowie ausländische Erzeugnisse, wie die Azetyline der Soc. des Matières Colorantes etc. de St. Denis. Die meisten von ihnen werden nach dem Aufschlemmen in heißem Wasser mit Salzsäure zur Lösung gebracht, kommen also als Chlorhydrate zum Färben. Einige, wie Azol 6 GL (Agfa) und Azonin G (Cass.) können ohne Säure gelöst werden, für andere, wie Acedronol AB und AT ist zunächst Lösen in starker (85proz.) Ameisensäure erforderlich. Für die Cassellaschen Azonine ist jedoch von der herstellenden Firma noch eine andre (gesetzlich geschützte) Lösungsweise angegeben, die eigentlich eine Dispersionsmethode ist und somit diese Farbstoffe unter die oben behandelten Dispersionsfarben einreicht. Danach wird Verteilung erzielt, indem der Farbstoff (1 Teil) in 100 Teilen weichen Wassers mit 3 Teilen Tetralin, 4,5 Teilen Seife und 0,5 Teilen kalz. Soda einige Minuten aufgekocht wird. Die Konzentration des Färbebades kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken; je nach dem Einzelfall kann sie sich von etwa 25fachen bis zum 50fachen des Warengewichts, wohl auch noch darüber hinaus bewegen. Das Bad erfordert zum Färben keine besonderen Zusätze, nur um das Anfallen der färbenden Base zu dämpfen, setzt man, wenn mit Chlorhydraten gearbeitet wird, Säure zu, zum Ausziehen dagegen Natrium- oder Ammoniumazetat. Auch der Zusatz von Schutzkolloiden, wie Gelatine, Bastseife wird empfohlen³⁾. Bei den mit Tetralin und Seife dispergierten Azoninen scheidet der regelnde Zusatz von Säure zum Färbebad natürlich aus; hier wird das Egalisieren durch Zusatz von Seife und Tetralin befördert. — Allgemein färbt man lauwarm beginnend unter langsamer Temperatursteigerung bis 60 bis 70° C.

Ganz analog diesen Farbstoffen verhalten sich die von der British Dyestuffs Corporation, Manchester, hergestellten Ionamine⁴⁾. In ihnen sind die färbenden Basen nicht als Salze, sondern als Aldehyd-Bisulfit-Verbindungen (Arylaminoalkyl- ω -sulfonsäuren) in wasserlösliche Form gebracht. Diese Verbindungen erleiden beim Erwärmen in neutraler, leichter noch in schwach saurer (Zusatz von 1⁰/₀ Ameisensäure) oder in schwach alkalischer (Zusatz von 1⁰/₀ Soda) Lösung ebenfalls Hydrolyse unter Ausscheidung der färbenden Base, die wie bei den oben erwähnten Farbstoffen von der Azetatkunstseide aufgenommen wird.

¹⁾ D.R.P. Nr. 198008.

²⁾ Engl. Pat. Nr. 194840 von 1922.

³⁾ Engl. Pat. Nr. 199754 von 1922.

⁴⁾ Engl. Pat. Nr. 7980 und 25543 von 1922.

Die Fixierung dieser Verbindungen ist erklärlicherweise recht gut gegen wässrige Einflüsse, dagegen werden sie — was in Übereinstimmung mit der Lipoidauffassung steht — von organischen Lösungsmitteln (Benzol) teilweise abgezogen.

Entsprechend dem, was S. 230 über den Einfluß der Molekulargröße auf das Färbevermögen gegenüber Azetyl-Zellulose gesagt ist, ist die Molekulargröße dieser Farbstoffe beschränkt. Das bedeutet die Einengung auf die von gelb bis gelbbrot beschränkte Farbenskala und die mäßige Widerstandsfähigkeit niedermolekularer Farbstoffe. Es handelt sich hier indessen fast durchweg um primäre Basen, die sich durch Diazotierung und Kupplung in höher-molekulare, tiefer gefärbte, unlöslichere und dementsprechend echtere Farbstoffe überführen lassen. Tatsächlich ist von diesen Farbstoffen nur das rotfärbende Ionamin KA nicht diazotierbar; alle andern entfalten ihren Wert mehr als Entwicklungs- denn als Selbstfarbstoffe. Sie führen dann zu Tönen von rot, braun, purpur, violett, blau, schwarz — je nach dem angewandten Entwickler.

Die Diazotierung geschieht hier, wie auch bei den nach andern Methoden aufgefärbten primären Aminen, auf kurzem Bad (1:20 bis 1:30), in dem die nach dem Färben gut gespülte Azetatkunstseide 15 bis 20 Minuten in der üblichen Weise kalt mit Natriumnitrit (für mittlere Töne 4⁰/₁₀) und Salzsäure (bzw. 10⁰/₁₀ Säure von 22⁰ Bé) behandelt wird; danach folgt Spülen. Die Beständigkeit der Diazoniumverbindungen ist, was auch durch den schützenden Lipoidcharakter der Faser erklärt werden kann, bemerkenswert groß. Clavel und Stanisz¹⁾ geben an, daß auf Azetatkunstseide diazotiertes Aminoazobenzol nach 16 Stunden noch mit demselben Erfolg mit dem Entwickler reagierte wie sofort. In der Praxis läßt man natürlich die Entwicklung der Diazotierung unmittelbar folgen. Auch beim Entwickeln zeigt sich die Beständigkeit der Diazoniumverbindungen darin, daß es möglich ist, bei höherer Temperatur, 40 bis 60⁰, gelegentlich 70⁰ C, zu entwickeln²⁾. Das ist hier um so wertvoller, als die Faser durch ihre geringe Hydrophilie die Einwirkung der wässrigen Entwicklungsbäder erschwert.

Als Entwickler kommen vornehmlich Phenole in Frage, Amine treten hier an Bedeutung zurück, da sie bei dem sauren Charakter der Azetatkunstseide leicht zu schnell anfallen und dann stumpfe und abschmutzende Färbungen geben. Auch bei den Entwicklern zeigt sich der Einfluß aciden Charakters, bzw. der Neigung zu elektrolytischer Dissoziation. Verbindungen, die Sulfonsäuregruppen tragen, kuppeln nicht mit Diazoniumverbindungen, die sich auf Azetatkunstseide befinden. Die β -Oxynaphtoessäure, eine Karbonsäure, ist dagegen als Entwickler brauchbar und wird ebenso wie Phenol, Resorcin und β -Naphthol verwendet. Die Entwickler werden je nach ihrer Eigenart gelöst, bei Phenolen unter möglichst sparsamer Verwendung von Alkali, das die Azetatkunstseide verseifen könnte. Phenol und Resorcin werden in warmem Wasser gelöst, β -Naphthol in möglichst wenig Natronlauge; die Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin, empfiehlt, β -Naphthol mit Hilfe der doppelten Menge Türkischrotöl in Wasser emulgiert zu verwenden. Die Entwicklungsbäder werden in Konzentrationen von 1:20 bis 1:30 gehalten. Man geht kalt ein und erhöht, wenn man, wie meistens, warm entwickelt, die Temperatur allmählich auf 40 bis 60⁰ C. Die mittlere Zeitdauer, die man auf die Entwicklung verwendet, ist $\frac{1}{2}$ Stunde. Zum Fertigmachen wird nach dem Entwickeln gespült, häufig geseift und nochmals gespült und aviviert.

Bei der Bedeutung, die diese Färbeweise gerade für eine Faser hat, die höher-molekulare Farbstoffe nicht auf sich zu ziehen vermag, ist es wesentlich, daß die Bildung von Azofarben auf der Azetatkunstseide mit bemerkenswerter Leichtig-

¹⁾ l. c. 1924, S. 96.

²⁾ Franz. Pat. Nr. 567919 geht für gewisse Fälle sogar bis 90⁰ C (!).

keit vor sich geht. So ist es auch möglich, zu Azofarben auf dieser Faser zu gelangen, indem man primäre Base und Entwickler zusammen auffärbt und in einem folgenden Nitrit-Säurebad die Diazotierung und gleichzeitig die Kupplung bewirkt¹⁾. Auch die „Färbung“ mit dem Entwickler und folgende Behandlung mit der Lösung einer diazotierten Base führt nach demselben Patent zum Erfolg. Für die Ionamine gibt aber Green²⁾ an, daß das nicht möglich sei. Er führt das auf den Widerstand zurück, den die lipoide Faser der Einwirkung der wässerigen Diazoniumlösung entgegensetzt.

Die in der Baumwollfärberei so gebräuchliche Methode zur Erzeugung von „Eisfarben“ bietet übrigens, wo es sich um die Verwendung von Naphtol handelt, das Bedenken, daß die Imprägnation mit dem alkalischen Naphtolat die Azetat-kunstseide schädigt.

Avivieren.

Azetatkunstseide wird meistens ebenso wie natürliche Seide sauer aviviert, d. h. in einem mit Ameisensäure oder Essigsäure schwach angesäuerten kalten bis lauwarmen Bad. Wo es zweckmäßig erscheint, kann man jedoch auch die S. 223 beschriebene Ölemulsionen als Avivage verwenden.

Ohne zu spülen, wird nach der Avivage bei mäßiger Temperatur getrocknet.

Färben von Azetat-kunstseide im Gemisch mit andern Fasern.

Bei dem von andern Fasern ganz abweichenden Charakter der Azetat-kunstseide ist es leicht möglich, sie im Gemisch mit andern Fasern ungefärbt zu lassen, anders zu färben oder allein zu färben.

Im Gemisch mit Baumwolle kann man unter Verwendung der meisten substantiven Farbstoffe die Baumwolle allein anfärben. Die Rücksicht auf die Azetat-kunstseide verbietet hierbei die Verwendung alkalischer Zusätze und die Überschreitung einer Temperatur von 75° C. Diese Grenze muß auch dann innegehalten werden, wo nur ein kleiner Teil des Stoffes aus Azetat-kunstseide besteht, denn sie ist hier nicht wie bei den andern Kunstseiden, geboten, um die Faser vor einer Beschädigung in geschwächtem Zustand zu bewahren, sondern wegen der schädlichen chemischen Einwirkung heißen Wassers auf Azetylzellulose. Soll darauf die Azetat-kunstseide gefärbt werden, so kann das auf frischem Bad nach irgendeiner der angegebenen Methoden geschehen, die auf Baumwolle nicht wirken. Wendet man von den S. 232 erwähnten Farbstoffen, die Azetat-kunstseide auf Salzzusatz färben, solche an, die Baumwolle ungefärbt lassen (vornehmlich saure Farbstoffe), so läßt sich, und zwar auch für Zweifarbeneffekte, das Färben der Baumwolle mit substantiven, das der Azetat-kunstseide mit den erwähnten Farbstoffen in einem Bad bewerkstelligen; jeder Farbstoff färbt für sich die ihm zukommende Faser, der Salzzusatz wirkt in beiden Fällen fixierend. Vereinigen läßt sich auch das Diazotieren und Entwickeln. Z. B. wird Baumwolle mit einem diazotierbaren substantiven Farbstoff, Azetat-kunstseide mit einer diazotierbaren Base gefärbt, beide Färbungen werden zusammen diazotiert und mit demselben Entwickler gekuppelt. Die Bedingungen der gemeinsamen Behandlung sind stets nach der jeweils empfindlicheren Faser zu wählen. So würde im zuletzt angeführten Falle aus Rücksicht auf die Baumwollfärbung nicht warm zu kuppeln sein. — Schließlich kann das Gemisch in der Azetat-kunstseide zuerst, in der Baumwolle in zweiter Operation gefärbt werden.

Auch viele Schwefelfarbstoffe lassen die Azetat-kunstseide ungefärbt. So wenig angezeigt auch die Verwendung dieser Farbstoffe wegen der Verseifungs-

¹⁾ Franz. Pat. Nr. 25936 von 1923.

²⁾ l. c. Diskussionsbemerkung.

gefähr für Azetat Kunstseide ist, so kann sie doch gelegentlich wegen der Echtheit der Farbe erwünscht sein. Es sei daher erwähnt, daß z. B. nach einer Vorschrift der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik Kryogenschwarz TBO mit Glucosezusatz auf Baumwolle unter Schonung der Azetat Kunstseide gefärbt wird, indem man 1 Stunde bei 40 bis 50° C mit 10% Farbstoff, 24% krist. Natriumsulfid, 2,5% kalz. Soda, 140% Glucose und 30% kalz. Glaubersalz (für ein Gemisch mittleren Gehalts an Baumwolle) behandelt, sofort abquetscht und spült.

Grundsätzlich ebenso wie Baumwolle neben Azetat Kunstseide verhalten sich auch die aus denaturierter Zellulose bestehenden Kunstseiden.

Färbt man tierische Faser neben Azetat Kunstseide, so kann man mit den meisten sauren Farbstoffen die tierische Faser anfärben und die Azetat Kunstseide weiß lassen. Neben Seide läßt sich dieses Verfahren leicht handhaben, seine Anwendung neben Wolle wird dadurch erschwert, daß die Wolle erst bei Temperaturen richtig durchfärbt, die für Azetat Kunstseide schon bedenklich sind. Dieser Umstand ist allgemein beim Färben von Azetat Kunstseide-Wollegemischen hinderlich. Was das Verhalten der Farbstoffe den Gemischen mit tierischer Faser gegenüber anbetrifft, so ist zu sagen, daß von den Farbstoffen, die Azetat Kunstseide anfärben, wohl keiner ist, der die tierische Faser ungefärbt läßt, daß der Grad der Anfärbung, der jede Faser unterliegt, aber je nach den Bedingungen wechselt. Ein saurer Farbstoff von den S. 231 erwähnten kann z. B. in saurem Bad mehr die tierische Faser, in starker Salzlösung ohne Säure mehr die Azetat Kunstseide färben. In der Regel ist aber auch der Farbton, den derselbe Farbstoff auf tierischer Faser und auf Azetat Kunstseide zeigt, auf die er in so verschiedener Weise zum Färben gebracht wird, nicht der gleiche. Sehr kennzeichnend ist in dieser Beziehung das Verhalten der Ionamine, die vermöge der ω -Sulfonsäuregruppe, die sie enthalten, Wolle als saure Farbstoffe färben, während Azetat Kunstseide die hydrolytisch abgespaltene Base aufnimmt; erklärlicherweise ist der Ton der Wollfärbung ein anderer als der auf der Azetat Kunstseide entstehende. Die Aufgaben, die dem Färber hier gestellt werden, wechseln also fast mit jedem Farbstoff.

Ist ein Fasergemisch in der Azetat Kunstseide vorgefärbt, so ist beim sauren Nachfärben der tierischen Faser zu berücksichtigen, daß viele für Azetat Kunstseide verwendete Farbstoffe empfindlich gegen Schwefelsäure sind; an ihrer Stelle ist daher Ameisensäure oder Essigsäure zu benutzen.

Druck.

Für den Druck auf Azetat Kunstseide nach dem Verseifungsverfahren lassen sich alkalische Druckmassen benutzen, wie sie im Baumwolldruck Verwendung finden, also alkalisch gehaltene Massen mit substantiven Farbstoffen, Schwefelfarbstoffen (mit Natronlauge und Glucose) und Küpenfarbstoffen. Die Verseifung tritt nur an den Stellen ein, die von der Druckmasse bedeckt werden, und erlaubt die Befestigung der aufgedruckten Farbstoffe wie auf denaturierter Zellulose. Aber auch einfacher Verseifungsdruck durch Aufdruck von verdickter Natronlauge ist anwendbar: beim Ausfärben derartig bedruckter Ware mit solchen Farbstoffen, die nur auf denaturierte Zellulose ziehen, färben sich nur die bedruckten Stellen an.

Die besonderen Färbeverfahren für Azetat Kunstseide lassen sich auch auf den Druck übertragen. Beim Aufdruck von färbenden oder zu entwickelnden Basen sind die mineralsauren Salze, wie die Chlorhydrate, aus Rücksicht auf die Faser zu vermeiden. Statt ihrer sind Salze organischer Säuren nötig, bzw. die Zugabe von Alkalisalzen organischer Säuren, wie Natriumazetat, welche die abgespaltene Mineralsäure aufnehmen können.

Von allen Druckverfahren, die auf Azetatkunstseide ausgeübt werden sollen, muß verlangt werden, daß sie ohne längeres Dämpfen zum Ziel führen. Ein mehr als wenige — etwa 5 — Minuten langes Dämpfen kann die Faser beträchtlich schädigen. Ebenso scheidet die Verwendung gespannten Dampfes aus.

Schluß-Bemerkung.

Während die Färberei der aus denaturierter Zellulose bestehenden Kunstseiden der gesicherten Technik der Baumwollfärberei folgt, ist die Färberei der Azetatkunstseide eine Aufgabe ganz neuer Art (die Azetatkunstseide ist erst seit 1921 zu textiltechnischer Bedeutung gelangt) und noch durchaus in der Entwicklung begriffen. Die Patentliteratur hierüber ist außerordentlich reich, doch ist es bei vielen darin niedergelegten Verfahren fraglich, wie weit sie wirklich technische Bedeutung haben. Es ist daher hier aus der Fülle nur das herausgegriffen worden, was entweder, soweit erkennbar, praktische Anwendung gefunden hat, oder was besonders geeignet erschien, um die Arbeitsgedanken und Arbeitsweisen auf diesem Gebiet zu kennzeichnen. Manches hier Erwähnte mag bereits jetzt als überwunden gelten, anderes kann es in vielleicht kurzer Zeit sein.

Apparative Behandlung der Kunstseide in der Färberei und Ausrüstung.

Die Handhabungen und Maschinen, mit denen die Kunstseide in Färberei und Appretur behandelt wird, sind durchaus die gleichen, wie sie für natürliche Seide benutzt werden. Denn dieser folgt die Kunstseide in ihrem mechanischen Charakter als Faden wie als Web- oder Wirkstoff. Nur sind entsprechend der geringeren Festigkeit der Kunstseide die mechanischen Beanspruchungen geringer zu bemessen als es für natürliche Seide erlaubt ist.

Zur Kunstseide gehört auch die Stapelfaser, d. i. auf Stapel (Spinnlänge) geschnittene Faser, die zu Garn versponnen wird. Die Stapelfasergarne werden apparativ (mit der nötigen Berücksichtigung geringerer Festigkeit) ebenso wie Schappe- oder Baumwollgarne behandelt. Die unversponnene Stapelfaser erfordert beim Färben insofern besondere Behandlung, als das stark quellende Material (es handelt sich hier in der Regel um Faser aus Viskosekunstseide) sehr leicht zum Zusammenballen neigt und dadurch schwierig durchfärbt. Daher muß hier auf gute Lockerung geachtet werden; besonders ein Schneiden auf Stapel in feuchtem Zustand oder unter zu starkem Druck kann später beim Färben leicht Schwierigkeiten verursachen.

Beim Färben in Apparaten, das auch für Garne in Frage kommt, hat Kunstseide aus denaturierter Zellulose übrigens allgemein die Neigung vermöge ihrer starken Quellung, sich fest zusammenzulegen. Anzuraten ist die Verwendung von durchlochtem Zwischenböden, wo angängig, und die Benutzung einer Apparatur, die erlaubt, die Strömungsrichtung der Flotte umzukehren, damit nicht ein einseitiges Festpressen des Farbgutes stattfindet.

Kunstseidene Luftspitzen¹⁾.

Als Luftspitzen werden Gebilde bezeichnet, die dadurch entstehen, daß man eine Stickerei ihres Untergrundes beraubt.

Zu Kunstseidenstickereien, aus denen Luftspitzen hergestellt werden sollen, werden in der Regel die glänzenden Nitro- und Viskosekunstseiden benutzt.

¹⁾ S. hierzu Stadlinger: Schadhafte Kunstseide-Luftspitzen, Chemnitz 1912.

Der Stickuntergrund, nach dessen Zerstörung die Luftspitze übrigbleibt, kann aus Wolle oder Baumwolle bestehen.

Wollener Stickuntergrund wird zerstört, indem man die bestickte Ware 20 bis 30 Minuten in heißer 2 bis 3^o Bé starker Natronlauge behandelt. (Zu heiße oder gar kochende Bäder und stärkere Laugen sind zu vermeiden.) Danach wird gespült, abgesäuert, nochmals gespült, getrocknet und zur Entfernung von Resten des zerstörten Untergrundes geklopft.

Gebräuchlicher ist das Trocken-Ätzverfahren. Man arbeitet hier mit einem Stick-Untergrund aus Baumwolle, der durch Karbonisieren zerstört wird. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß die empfindliche Luftspitze nicht mehr nasser Behandlung ausgesetzt wird, verlangt aber besondere Vorsicht deshalb, weil Stickerei und Untergrund aus Material bestehen, das sich gegen chemische Einflüsse gleich verhält. Es muß also sorgfältig darauf geachtet werden, daß der zerstörende Einfluß nur den Untergrund trifft. Die Karbonisation erfolgt dadurch, daß die Stickerei, deren Untergrund mit Säure abspaltenden Salzen imprägniert ist, auf eine Temperatur von höchstens 120^o C erhitzt wird. Der verkohlte Untergrund wird durch Klopfen entfernt.

Als säureabspaltendes Salz verwendet man hauptsächlich schwefelsaure Tonerde. Auch Natriumbisulfat wird benutzt. Bedenklich sind hygroskopische Salze wie Chlormagnesium und Chlorkalzium, die sich in die Stickerei hineinziehen können und dann auch ihre Zerstörung herbeiführen würden. Diesem Umstand, dem Schutz der Stickerei vor den Ätzsalzen, ist überhaupt alle Sorgfalt zu widmen. Die Verwendung feuchter Stickkunstseide, das Sticken in feuchten Räumen oder auf feuchtem Untergrund, längeres Lagern der Stickerei, besonders an feuchter Luft, setzt die Stickerei der Gefahr aus, daß Ätzsatz in sie eindringt. Es muß so trocken wie möglich gearbeitet und nach dem Sticken so schnell wie möglich karbonisiert werden.

Es ist ratsam, die zur Stickerei bestimmte Kunstseide auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen die Bedingungen der Karbonisation durch halbstündiges Erhitzen auf 120^o C zu prüfen. Wenn Stickereien aus gefärbter Kunstseide hergestellt werden, sollen auch die Färbungen in dieser Weise geprüft werden, und zwar sowohl auf die Beständigkeit des Farbtons wie auch im Hinblick auf die Korrosionsgefahr. Denn manche Farbstoffe bilden beim Erhitzen zerstörend wirkende Stoffe (Schwefelfarbstoffe z. B. Schwefelsäure), anderen Färbungen hängen aus der Färberei Spuren von Mineralsäuren an, die verderblich wirken können.

Mechanische Technologie der Kunstseideverarbeitung.

Von Dipl.-Ing. E. A. Anke,
Professor an der Staatl. Gewerbe-Akademie, Chemnitz.

Mit 90 Abbildungen.

Die Verarbeitung des neuen Fadenmaterials: „Kunstseide“ mußte in vieler Hinsicht anders erfolgen als für die alten Fadenarten aus Baumwolle, Wolle, Seide und dergleichen bekannt war. Es bereitete namentlich die geringe Festigkeit der Kunstseide im nassen Zustand Schwierigkeiten bei vielen technologischen Prozessen, was besonders bei der gesamten Ausrüstung sich bemerkbar machte. Vorerst gesammelte Erfahrung und dann hierauf fußende konstruktive Bestimmung der Apparate und Maschinen haben nun Einrichtungen geschaffen, die einen neuen Industriezweig sich entwickeln ließen. Diese Entwicklung ist noch nicht abgeschlossen, die folgende Abhandlung bietet daher nur einen Überblick über den derzeitigen Stand der Warenfertigung aus Kunstseide.

Die Ausrüstung der kunstseidenen Waren.

Die Ausrüstung der kunstseidenen Waren bot in jeder Hinsicht große Schwierigkeiten, die ihren Grund hauptsächlich in der Empfindlichkeit des Fadens und in der geringen Festigkeit im feuchten Zustand desselben hatten. Abgesehen von den Produkten der chemischen Großindustrie, wie deren Spezialfarben und sonstige Chemikalien für Kunstseide, konnten die übrigen Einrichtungen nicht sofort gleichen Schritt mit der Entwicklung halten. Dies gilt namentlich von der Ausbildung bzw. Umänderung der gesamten Ausrüstungsmaschinen und mechanisch-technischen Einrichtungen. Es ergab sich daher zunächst die Behandlung der Ware von Hand, diese ist z. T. so eingebürgert, daß sie sich nur langsam verdrängen läßt. Eigenversuche der Ausrüstungsanstalten, ihre bereits vorhandenen Maschinen für andere Faserarten (wie Baumwolle usw.) auch für Kunstseide anzuwenden, scheiterten, da sie viel zu primitiv waren und konstruktiv meist verfehlt. Erschwerend wirkte fernerhin, daß ein großer Teil der kunstseidenen breiten Ware nicht als gewebte, sondern als gewirkte Ware auftrat; mitunter sogar in Schlauchform. Wirkware, die durch ihre Maschenbindung viel elastischer ist als Webware, verzieht sich sehr leicht beim Durchgang durch die Behandlungsmaschine; Zugspannungen und Druckeinwirkungen auf Maschenware fällt viel energischer und dauernder aus als wie auf Webware. Zu all diesen Schwierigkeiten kommt fortgesetzt die Empfindlichkeit des kunstseidenen Fadens gegen Zug, Reibung und Druck bzw. erhöhter Temperatur. Wenn eine Zeitlang die Handarbeit den Bedarf decken konnte, so ist dies bei der jetzigen Massenproduktion durchaus nicht mehr der Fall; um so weniger, weil die Gewinnung so vieler und geschickter Arbeitskräfte äußerst schwierig ist und der Raum für deren Betätigung meist fehlt. Die für die angewendete Handarbeit verfllossene Zeit ist von den Konstrukteuren der Ausrüstungsmaschinen nun bestens zum Ausbau neuer Spezialtypen für kunstseidene Waren benutzt worden. Die im

nachstehenden Kapitel über Ausrüstung aufgeführten Maschinen stellen ausschließlich die neuesten, zugleich aber vollkommen bewährten Konstruktionen dar. Die jeweils bei den Einzelmaschinen erwähnten Ausrüstungseffekte sind vollkommen erreicht worden und ist meistens auch die Art und Weise geschildert, wie die Effekte innerhalb der Maschine erzielt wurden.

Maschinen zur Ausrüstung der Kunstseide.

Das Färben von kunstseidenem Stranggarn. Die Abb. 1 zeigt eine Stranggarn-Färbemaschine der Maschinenfabrik Gerber in Crefeld. Meist wird die Maschine in doppelseitiger Ausführung mit je 50 Haspeln auf jeder Seite gebaut, jede Haspel vermag ca. 2 kg Kunstseide aufzunehmen, so daß ein Gesamtfassungsvermögen von 200 kg Kunstseide geschaffen ist. Die mit Stranggarn behängbare Haspellänge beträgt ca. 700 mm; die Haspeln bestehen aus rund geripptem, hochfein glasiertem Porzellan. Unterhalb der Haspeln sind die Farbkufen aus Kupfer oder Holz angeordnet. Durch dicht schließende, herausnehm-

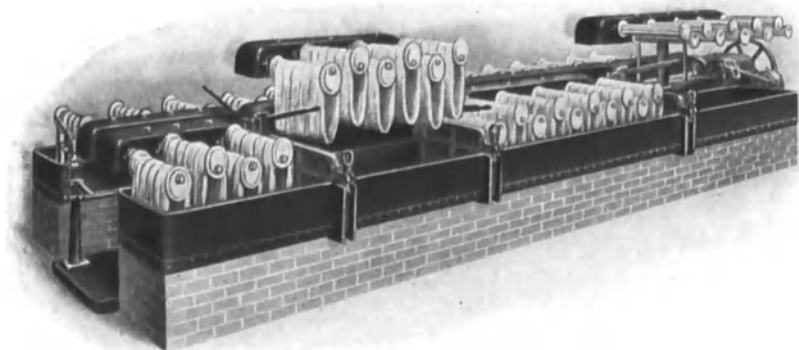


Abb. 1. Stranggarn-Färbemaschine.

bare Schotten können Abteile innerhalb der Kufen geschaffen werden, um größere Partien Stranggarn völlig gleichmäßig zu färben. Entsprechend der schwierigen Färbbarkeit der Kunstseide ist die bisher betriebene Handarbeit mit dem Stock und das Umziehen der Stränge sorgsam vom Maschinenbetrieb nachgeahmt. Die Haspelgruppen einer Seite sind bei Beginn des Färbeprozesses hydraulisch hochgehoben und werden mit dem Kunstseide-Stranggarn behängt. Durch Ablassen des Wasserdruckes vermittels des Steuerventiles senken sich nun die einzelnen Haspelgruppen, und die Stränge tauchen in die Flotte ein. Mit Erreichung der Tiefstellung beginnt selbsttätig die Drehbewegung der Porzellanhaspeln, und die Stränge werden in der Flotte umgezogen. Durch einen selbsttätigen Schaltapparat werden den Haspeln abwechselnd Rechts- und Linksdrehungen erteilt, und zwar in gegenseitig verschiedener Anzahl. Diese Einrichtung bewirkt, daß die Umdrehung niemals auf derselben Auflagefläche des Garnes erfolgt. Da außerdem die Haspeln außer der rein drehenden Bewegung auch durch exzentrische Lagerung dem aufgehängten Stranggarn eine schwingende Bewegung beim Durchgang durch die Flotte erteilen, so wird eine besonders intensive und gleichmäßige Durchfärbung erreicht. Diese Sondereinrichtung hat sich für das Färben der Kunstseide ausgezeichnet bewährt.

Die konstruktive Ausführung, namentlich die Wellenlagerung der Haspeln trägt sorgfältig den Färbereiverhältnissen Rechnung. Für die hydraulische He-

bung der Haspelgruppen wird Wasserdruck von 8 Atm. Spannung angewendet, der in der bekannten Weise durch ein Pumpwerk erzeugt und einem ausgleichenden Akkumulator entnommen wird. Der Antrieb erfolgt durch Riemen von der Transmission oder durch direkt gekuppelten Elektromotor, es können hierbei mehrere Geschwindigkeiten eingestellt werden, um die Durchzugsgeschwindigkeiten der Garne durch die Flotte zu verändern und somit der jeweiligen Garnqualität anzupassen.

Das Trocknen der kunstseidenen Garne. Die von der Zentrifuge ausgeschleuderten Stranggarnen besitzen noch viel Feuchtigkeit, deren Entfernung nur durch Wärmezufuhr, also Verdampfung geschieht. Die zur Verdampfung erforderliche Wärme wirkt in Form von erhitzter Luft auf das feuchte Stranggarn in abgeschlossenen Räumen ein. Die moderne technische Ausführung dieses Vorganges wird in Kanaltrocknern (Abb. 2) vorgenommen, deren besondere Ausführung aus nachstehender Beschreibung hervorgeht. Die Trockner bestehen zunächst aus

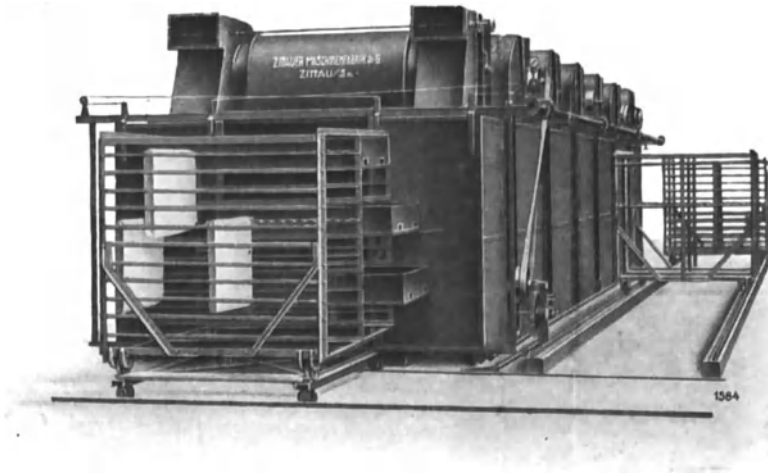


Abb. 2. Kanaltrockner.

einem schmiedeeisernen Gerüst, welches mit starken Platten verkleidet ist, die gegen Wärmeverlust isoliert sind. Der so geschaffene kammerartige Raum hat auf der einen Stirnseite S eine Schiebetür (siehe Abb. 3 und 3a), die beim Einfahren des Trockengutes geöffnet werden kann; das andere Ende des Kammerraumes S^1 ist dauernd offen, um Frischluft einzusaugen und hierbei das Trockengut abzukühlen und auf angenäherte Raumtemperatur zu bringen. Die Gesamtlänge der Kammer setzt sich aus einzelnen Trockenabteilen T zusammen, deren Anzahl der gewünschten Gesamttrockenleistung entspricht. Jedes Trockenabteil ist an beiden Längsseiten mit einer Heizkammer H versehen und mit dieser durch einen unten angebrachten Schlitz in der Kanalwand in Verbindung.

Die Heizkammern bestehen aus dampfdurchströmten Röhren R , an denen die Luft durch Ventilatoren vorbeigeführt und in das Trockenabteil eingeblasen wird, wo sie das Trockengut durchströmt und die Feuchtigkeit fortführt. Um die hier herrschende Temperatur zu messen, ist ein Thermometer angebracht, die Temperatur ist dann jeweils durch Veränderung der Dampfzufuhr in die Heizröhren R mittels Ventil regelbar. Zur Messung des Wassergehaltes der Luft im Kanaltrockner ist ein Hygrometer angebracht. Seine Angaben zeigen, welche Feuchtigkeit aus dem Trockengut in die Warmluft übergegangen ist; lassen

also einen Schluß auf die erreichte Trocknung zu und können zur Regelung des gesamten Trockenvorganges verwertet werden.

Die Ventilatoren sind für jedes Trockenabteil zu je zwei auf gemeinsamer Welle angebracht und werden durch eine einzige Riemenscheibe angetrieben, beim Eingangsende des Trockenkanales besitzen die Ventilatoren Ausblaseöffnungen A mit Regelklappen für das Fortschaffen der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft. Die Ventilatoren haben einen gemeinsamen Ansaugekanal, der in den Trockenraum mündet, aus welchem sie die Luft durch das Trockengut hindurchsaugen und somit diesem die Feuchtigkeit entziehen. Die Bewegung der Warmluft in den Trockenabteilen erfolgt durch Umwälzen von unten durch das Trockengut nach oben, wobei die jeweilige Warmlufttemperatur vom ersten Trockenabteil beim Eingang abnimmt, in den folgenden Abteilen bis zum letzten am Ausgang, wo sie am tiefsten ist, wenig höher ist als die Raumluft. Die niedriger werdende Lufttemperatur in den einzelnen Trockenabteilen wird durch kleiner werdende Heizflächen der dampfdurchströmten Rohre erzielt, was durch Verminderung der Rohrzahl und Länge leicht möglich ist. Das letzte Abteil am Ausgang hat keine Beheizung, vielmehr strömt hier die Raumluft ein und kühlt

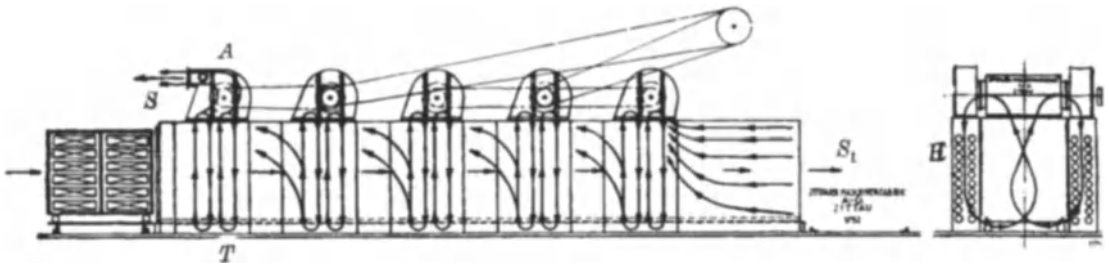


Abb. 3.

Abb. 3a.

Abb. 3. Kanaltrockner (Seitenansicht).

Abb. 3a. Kanaltrockner (Vorderansicht).

die Ware auf ihre Temperatur ab, was späteres Einschrumpfen verhütet. Der ganze Trockenvorgang geht demnach so vor sich, daß beim Eintritt das nässeste Trockengut mit der heißesten Trockenluft in Berührung kommt, die durch Verdampfen dem Trockengut entnommene Feuchtigkeit wird durch die Ausblaseöffnungen der Ventilatoren bei A fortgeblasen, in den folgenden Abteilen wird Warmluft von abnehmender Temperatur durch das Trockengut gesaugt und immer ein Teil derselben zum Ventilator nach A fortgerissen und als gesättigte Luft abgeblasen. Der Ersatz dieser Luft geschieht durch Nachströmen von Raumluft normaler Temperatur bei S_1 . Man nennt den Vorgang Trocknen nach dem Gleichstromprinzip; dadurch gekennzeichnet, daß immer das nässeste Trockengut mit der heißesten Trockenluft, das am weitesten trockene Warengut mit am wenigsten erwärmter Luft in Berührung kommt. Diese Art der Trocknung hat sich sowohl für die meisten Textilfabrikate als besonders auch für die kunstseidenen Garne und Waren aufs beste bewährt, die Faser wird äußerst geschont. Ein Hart- und Sprödwerden ist durch die gute Regelbarkeit sowie durch die Meßinstrumente vollkommen vermeidbar. Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des eingebrachten Stranggarnes können unter normalen Verhältnissen pro Trockenabteil und Stunde 30 bis 35 kg Wasser verdampft werden; bei kunstseidenen Spulen etwa 25 bis 30 kg, weil hier die Trockenluft natürlich infolge des festeren Gefüges der Spule längere Zeit zum Durchdringen in das Spulennere braucht.

Um die Bedienung beim Ein- und Ausfahren des Trockengutes zu erleichtern

und die Leistung zu steigern, sind Wagen angeordnet (siehe Abb. 2), in welche das Trockengut eingelagert wird. Je nach deren Art handelt es sich um durchlochte Hordenkästen, etwa für kunstseidene Spulen, oder um Wagen mit eingelegten Stäben für Stranggarn. In letzterem Falle lassen sich nach Bedarf die Aufhängestäbe auch so einrichten, daß das Stranggarn unter leichter Spannung trocknet. Das Einfahren und die Fortbewegung der Wagen geschieht äußerst bequem durch eine Vorschubeinrichtung, die auf der rechten Seite der Abb. 2 sichtbar ist. Von der Ventilatorwelle des ersten Trockenabteiles treibt ein Riemen auf ein Vorgelege, welches mit Zahnrädern, Welle und daraufsitzen den Kettenrädern zwei endlose Transportketten in Bewegung setzt. An diese schließen sich die Transportwagen an, und zwar so, daß beim Einfahren eines Wagens dieser den ersten Trockenabteil einnimmt, die vor ihm stehenden Wagen um die Länge eines Trockenabteiles verschiebt und darauf automatisch stillsteht. Am Ende des Kanaltrockners S_1 tritt hierbei ein Wagen mit fertig getrocknetem Gut aus und wird entleert, um neugefüllt auf der anderen Seite wieder vorgefahren zu werden. Diese Bewegung wird durch zweckmäßig angelegte Gleise und Schiebebühnen ermöglicht. Die gesamte Bedienung erfordert daher nur geringe Kosten und zeichnet sich durch wenig Platzbedarf, Übersichtlichkeit und größte Leistungsfähigkeit aus, ohne durch Wärmeausstrahlung das Personal zu schädigen.

Das Färben der breiten Ware. Bei der maschinellen Ausführung dieses Vorganges muß Rücksicht genommen werden auf die Warenfestigkeit; besonders unterscheiden sich hierbei gewebte Waren und gewirkte Waren.

Bei den letzteren sind wieder besonders zu beachten die Schlauchwaren. Handelt es sich um gewebte Waren von genügender Festigkeit für Längszug, so können Aufsatzkästen ohne Quetschwalzen (Abb. 4) bei Anwendung substantiver Farbstoffe Verwendung finden, desgleichen zum Waschen. Die Kästen bestehen aus Holz und sind durch gußeiserne Gestellwände verstärkt; letztere tragen auch den Aufbau für die Walzen und deren Lagerung. Die breite Ware wird in eine bremsbare Abwicklung als Docke eingelegt. Der Warenlauf wird nun mittels dreier hölzerner Leitwalzen durch die Farbflotte geführt und dann von einer hölzernen Trommel nach oben gezogen und in einer Steigdocke mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit aufgewickelt. Der Antrieb der Zugwalzen geschieht durch Winkelräderpaare, die Ein- und Ausrückung bzw. Umsteuerung durch Handhebel und Klauenmuffen mit Gummipuffern. Der Hauptantrieb erfolgt mittels Riemen und Festscheibe, welche auf einer gemeinsamen Längswelle an der Seite des Aufsatzkastens gelagert ist. Als eine bisher beobachtete Leistung unter mittleren Verhältnissen kann man für ein Paar Aufsatzkästen etwa 2000 m Warenlänge in achtstündiger Arbeitszeit rechnen. Naturgemäß spielen bei der erzielbaren Leistung Warenbeschaffenheit und örtliche Verhältnisse eine große Rolle, so daß sich vorstehende Leistung verändern kann. Ebenfalls zum Färben breiter Ware im Strang dienen die Haspelkufen, die im nachstehenden beschrieben und abgebildet sind. Abb. 5 zeigt eine Haspelkufe, deren hölzerner Bottich durch starke eiserne Anker zusammengehalten

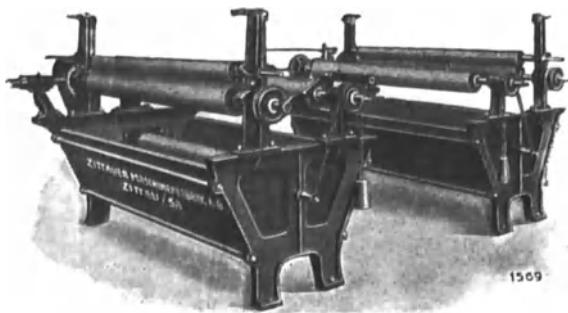


Abb. 4. Aufsatzkästen ohne Quetschwalzen.

ist. Der Bottich besteht aus einem Hauptabteile zum Färben und einem Nebenabteile mit Abßventil zum Ansetzen der Farbe, beide sind durch eine gelochte Zwischenwand getrennt. Über dem Hauptabteile zum Färben ist eine hölzerne Strangumziehaspel gelagert, welche direkt mit Fest- und Losscheibe angetrieben wird. Zur Führung der Warenstränge ist vor der Haspel ein hölzerner Rechen angebracht, sowie eine Holzleitwalze. Die Leistung dieser Haspelkufe ist ungefähr dieselbe wie bei den vorstehenden Aufsatzkästen bei denselben Voraussetzungen.

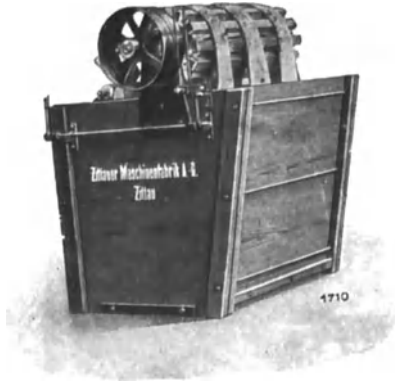


Abb. 5. Haspelkufe.

am meisten Anwendung. Da hierbei zugleich scharfer Längs- und Seitenzug auf das zu färbende Stück vermieden wird, ist das Verfahren auch das ge-

Das Färben der breiten Ware im Strang.
Beim Färben im Strang befindet sich die Ware in ockerem Zustande und vermag den Farbstoff leichter aus der Flotte aufzunehmen. Es findet dieses Verfahren daher für das Färben kunstseidener Ware z. Zt.

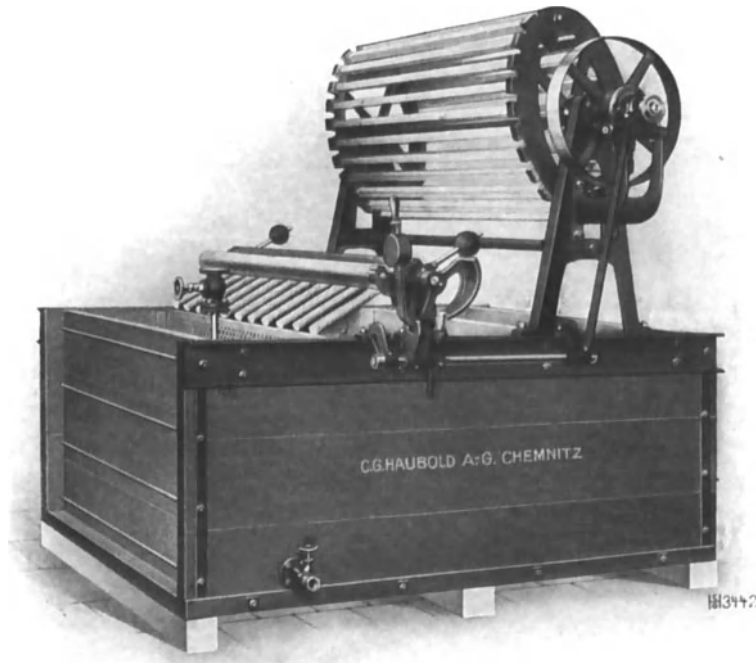


Abb. 6. Färbemaschine für breite Ware im Strang.

eignetste bei der Behandlung kunstseidener Ware, die ja im nassen Zustande eine nur geringe Festigkeit zeigt. Die Einzelfäden werden geschont, ihr Zusammenhang und ihre Lage im Warenkörper nicht nachteilig beeinflußt; die ganze Ausführung kommt dem Färben durch Umziehen von Hand am nächsten.

Die Abb. 6 zeigt eine Färbemaschine für breite kunstseidene Ware im Strang von C. G. Haubold A. G., Chemnitz. Die Maschine besteht aus einem geräumigen Holzbottich, der durch eine gelochte Wand in zwei Teile geschieden ist. Im kleinen Abteil wird die Flotte angesetzt und durch eingelegte Dampfheizschlangen erwärmt. Der Warenstrang kommt, da die gelochte Zwischenwand trennt, nie mit dem Dampf oder dessen direkter Wärmewirkung in Berührung, was nur schädlich sein würde. Im größeren Abteil des Bottichs geht die Färbung in folgender Weise vor sich. Der Warenstrang ist um eine rotierende Haspel mit Holzstäben vielfach umgeschlungen und wird von dieser mit einer Geschwindigkeit von etwa 70 m pro Minute in der Flotte umgezogen, wobei die Farbaufnahme erfolgt. Die Haspel ist in eisernen Gestellen gelagert, die auf dem hölzernen Bottich aufgeschraubt sind. Der Antrieb der Haspelwelle geschieht durch Einriemenscheiben und ausrückbarer Kupplung. Diese Haspel besitzt ovalen Querschnitt, so daß eine schlagende Wirkung auf dem Strang beim Ziehen durch die Flotte ausgeübt und somit eine bessere Durchsättigung mit Flotte erzielt wird. Es kürzt sich zudem hierdurch die Behandlungsdauer, und die Maschine wird leistungsfähiger. Vor der Haspel ist ein feststehender Holzrechen angeordnet, welcher die einzelnen Warenstränge voneinander trennt und führt. Sollte durch besondere Umstände eine Schlingenbildung im Warenstrang eintreten, so besitzt der Rechen eine Ausrückvorrichtung, welche die Maschine sofort selbsttätig stillsetzt. Hierdurch ist ein Zerreißen der Ware oder deren Beschädigung vermieden. Hinter dem Rechen ist eine hölzerne Leitwalze angeordnet zur Überführung des Warenstranges an die Haspel. Außer zum Färben eignet sich die Maschine auch zum Waschen und Spülen der Strangware; was sogleich im Anschluß vorgenommen werden kann nach Ablassen der Farbflotte.



Abb. 7. Zentrifuge mit Unterbetrieb durch Vorgelege und Riemen.

Nach dem Färben, Waschen und Spülen erfolgt die Entnässung der Ware durch Ausschleudern auf Zentrifugen. Die allgemeine Konstruktion der Zentrifugen dürfte ja so gut bekannt sein, daß sich eine nähere Beschreibung derselben erübrigt. Man wendet für die kunstseidenen Waren Zentrifugen mit genügend großem Fassungsraum für das ganze Warenstück an, vielfach Kesseldurchmesser von 850 bis 1000 mm. Die kupfernen Kessel besitzen in der Regel Schlitzlochung für das abzuschleudernde Wasser, die Innenwandung der Kessel muß vollkommen glatt sein, damit keinerlei Beschädigung der empfindlichen Ware erfolgen kann. Besonders sind hier die Kanten der Schlitzlöcher zu prüfen, die keinerlei Grat aufweisen dürfen. Die Einlagerung des nassen Warenstranges erfolgt von Hand, wobei ungleiche Gewichtsverteilung kaum zu vermeiden ist. Die Folge hiervon ist ein Schlagen des Kessels bei der Ingangsetzung der Zentrifuge, was unruhigen Lauf und starke Lagerbeanspruchung hervorruft und nur durch erprobte Konstruktion überwunden werden kann.

Die Abb. 7 zeigt eine Zentrifuge mit Unterbetrieb durch Vorgelege und Riemen von C. G. Haubold A. G., Chemnitz. Das Lager der Kessel-

welle ist durch Gummipuffer elastisch im Untergestell eingebaut und vermag somit die Schläge des Kessels infolge ungleichmäßiger Einlagerung des nassen Warenstranges gut auszugleichen. Nach wenigen Umläufen geht der Kessel vollkommen ruhig; das Wasser wird durch die Lochung des Kessels ausgeschleudert und von der Ummantelung sowie einer Rinne aufgefangen und durch einen Rohrstutzen nach unten abgeleitet. Außer der erforderlichen Bremse besitzt die Maschine einen Riemenantrieb, der durch Deckel und Sicherheitsverschluß der Zentrifuge während des Ganges gesperrt ist, Unglücksfälle somit ausschließt.

Unter den Zentrifugen, welche zum Ausschleudern der kunstseidenen Waren gebaut werden, gibt es natürlich verschiedene Bauarten, die immerhin wenig voneinander abweichen. Man kennt z. B. Zentrifugen, deren Kessel zur Aufnahme von Stranggarn, auf Stöcken hängend, eingerichtet sind, und die entsprechende Anwendung finden. Um schließlich sehr schnell das Ausgleichen der eingebrachten Ladung und damit ruhigen Lauf des rotierenden Kessels herbeizuführen, verwendet man mit Vorliebe

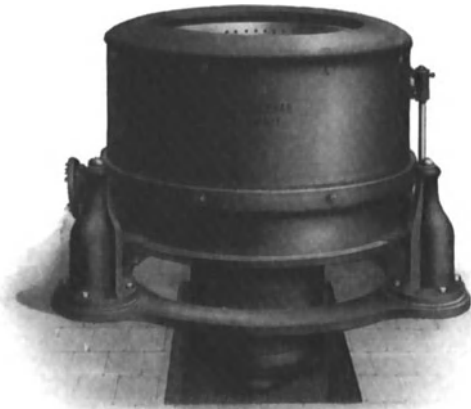


Abb. 8. Zentrifuge, pendelnd aufgehängt.

auch die: Pendelnd aufgehängten Zentrifugen. Abb. 8 zeigt eine solche Ausführung von C. G. Haubold A. G., Chemnitz. Bei diesen Maschinen ist das ganze Oberteil in 3 Säulen pendelnd aufgehängt. Diese Zentrifugen zeichnen sich durch besonders schnell erreichten, ruhigen Lauf aus; die Bauart ist etwas niedriger und somit für die Bedienung sehr bequem. Die Abbildung zeigt eine Zentrifuge mit Antrieb durch Elektromotor, welcher direkt auf die Kesselwelle aufgesetzt ist. Die Pendelzentrifugen können jedoch ebensogut für Riemenantrieb und dergleichen eingerichtet werden.

Das Trocknen der breiten Ware. Das Trocknen breiter kunstseidener Waren geschieht z. T. noch auf Handspannrahmen, auf welchen die Ware aufgenadelt wird, ähnlich wie beim Gardinenspannen. Diese Art des Trocknens unter Spannung wird von einem großen Teil der Kunstseide-Ausrüstungsanstalten für unerreicht in einer schonenden und individuellen Wirkung angesehen und ausgeübt. Es soll den Anhängern dieser Methode die weitere Anwendung überlassen bleiben, solange sie die Gestehungskosten mit den Ausrüstungspreisen in Einklang bringen können. Offenbar besitzt jedoch der Handrahmen den Nachteil der Erfordernis vielen und geschickten Personals und dementsprechende Lohnausgaben. Der Ausfall der fertigen Ware kann trotzdem von falscher Trocknung, namentlich Übertrocknung beeinträchtigt werden, da meistens die zugehörigen Trockenräume primitiver Art sind. Ein Hauptnachteil der Spannrahmen besteht noch darin, daß die Warenkanten zwischen je 2 Nadeln bogenförmig einschrumpfen und hierdurch stärkerer Schneidabfall bei der Konfektion entsteht. Die verhältnismäßig geringe Leistung an fertiger, trockener Ware macht außerdem die Methode der Handspannung unwirtschaftlich.

Um diese Übelstände zu vermeiden, sind die bisher bekannten Trockenmaschinen für die speziellen Anforderungen der kunstseidenen Ware sinngemäß

umkonstruiert worden und eignen sich die jetzigen Ausführungen durchaus für die vorkommenden normalen Gewebe und Gewirke aus Kunstseide.

Als erste Maschine dieser Art sei die

Spann-, Rahm- und Trockenmaschine für seidene und kunstseidene Wirkwaren erwähnt. Die Abb. 9 zeigt eine derartige Maschine der Firma C. G. Haubold A. G., Chemnitz. Der Eingang der Ware in die Maschine erfolgt durch eine spezielle Einführ- und Kantenausrollvorrichtung, die mit 3 Walzen arbeitet. Die Ware wird hierdurch gleichmäßig und sorgfältig von der Mitte aus bis zur äußersten Kante ausgerollt. Die hier verwendeten Nadelketten fassen die gut ausgebreitete Ware zuverlässig und strecken sie in schonendster Weise



Abb. 9. Spann- und Trockenmaschine.

allmählich auf die gewünschte Breite. Ganz besondere Sorgfalt ist bei diesen Maschinen den Antriebsorganen gewidmet. Durch ein Rädervorgelege mit 8 Geschwindigkeiten, die während des Ganges stoßfrei und ohne Stillstand der Ware einschaltbar sind, wird die jeweils erforderliche Warengeschwindigkeit eingestellt und sicher beibehalten. Als Trockenmittel dient erwärmte Luft, die durch Filter gereinigt wurde. Die Gewinnung der Warmluft geschieht an

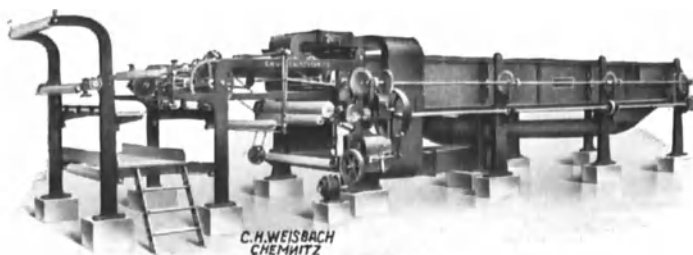


Abb. 10. Spann- und Trockenmaschine.

den dampfgeheizten Flächen der Lufterhitzer (Kalorifer), indem Ventilatoren die Raumluft durch Filter einsaugen und über die Heizflächen blasen. Die so gewonnene Warmluft wird durch weite Blechrohre an die Warenbahn geführt und trocknet diese. Die Wärmeausnutzung ist hierbei trotz geringem Dampfverbrauch vorzüglich und wirtschaftlich. Im allgemeinen werden die Maschinen bis zu 4 m Warenbreite gebaut. Die Maschine selbst ist als Einetagen-Spannmaschine mit Nadelkluppen gebaut, sie besitzt Vorrichtungen zur genauen Breitenstellung und Regelung der Längsspannung in der Ware. Die so wichtige Schmierung der Nadelkette ist selbsttätig eingerichtet. Zum Abführen der Ware dient eine Zugwalze nebst pendelndem Faltenleger.

Eine Spann- und Trockenmaschine für kunstseidene Gewebe von C. H. Weißbach, Chemnitz, stellt Abb. 10 dar. Sie ist ebenfalls nach

dem System der Einetagen-Spannmaschine konstruiert und arbeitet mit Nadelkette. Außer der Möglichkeit, die Ware in Hin- und Rücklauf durch die Maschine zu senden, besitzt dieselbe auch die Möglichkeit, die Ware nur im oberen Kettenlauf durch die Maschine zu schicken und dann direkt abzunehmen; die Kette geht leer zurück. Diese Ausführung ist namentlich für Kunstseiden-Webware mit Karomustern beliebt, wenn es nötig wird, diese Karos, welche verzogen sind, innerhalb der Maschine gerade zu richten. Hierzu wird die Maschine mit einer mechanischen Kettenrückhalte-Vorrichtung versehen, die die Karos rechtwinklig zieht. Fernerhin kann die Maschine im Eingangsfeld mit einem Dämpfapparat versehen werden zum Andämpfen der Gewebe, falls letztere zu trocken sind und es sich um Egalisierung betreffs der Karologie handelt. Auch hier geschieht die Trocknung mit gefilterter Warmluft, die mittels Ventilator und Kalorifer gewonnen wird und durch mehrteilige Lufteinblasung an die Ware

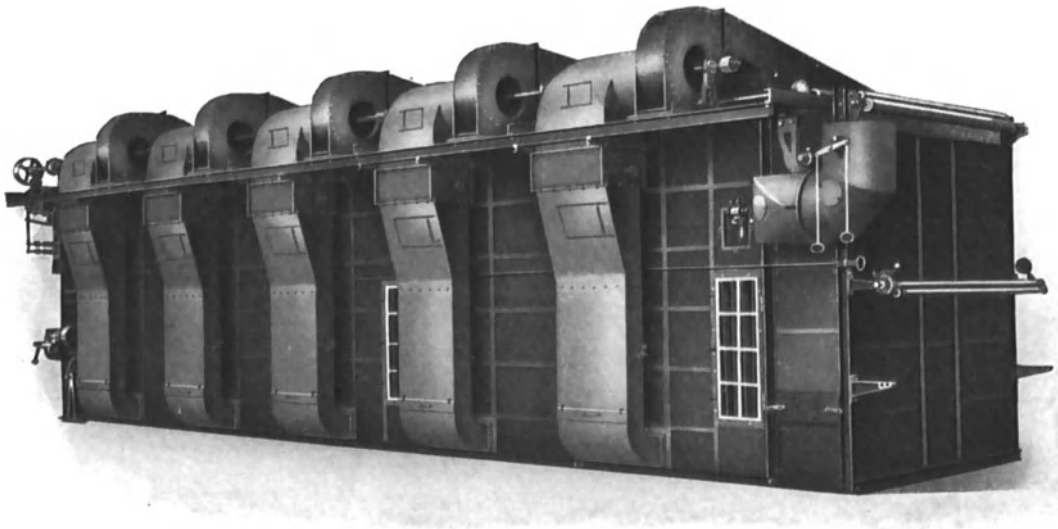


Abb. 11. Hänge-Trockenmaschine.

herangebracht wird. Für mittlere Verhältnisse beträgt die Leistung der Maschine etwa 600 m pro Stunde, die Leistung hängt naturgemäß sehr vom Feuchtigkeitsgehalt der Ware ab. Der Heizdampfverbrauch ist gering, der Kraftaufwand beträgt ca. $1\frac{1}{2}$ PS für die Maschine, der Ventilator benötigt etwa 5 PS.

Eine Spezial-Seiden-Hänge-Trockenmaschine von E. Gessner A. G., Aue i. Erzgeb., stellt Abb. 11 dar. Sie besteht aus einem Trockenraum, der aus einem schmiedeeisernen Rahmenwerk, welches mit Blechplatten verkleidet ist, gebildet wird. Diese Platten sind durch Korkauflage gegen Wärmeverlust sorgfältig isoliert, belästigen somit auch nicht die Bedienung durch Wärmeausstrahlung. Die eine Längswand ist mit Beobachtungsfenstern für den Warenlauf, sowie mit Einsteigetüren versehen. Innerhalb des Trockenraumes bewegt sich oben ein Kettenpaar aus Temperstahlguß, welches bestimmt ist, die Aufhängestäbe für die Warenschleifen zu tragen und durch den gesamten Trockenraum durchzuführen. Auf der Eingangsseite der Maschine werden die Ware und die Hängestäbe aus prima Erlenholz zugeführt. Die Maschine bildet selbsttätig gleichlange Warenschleifen, die den Trockenraum durchwandern. Um

hierbei die Auflageflächen für die Warenbahn zu verändern, ist eine Einrichtung vorgesehen, die Stäbe periodisch oder dauernd um ihre Achse zu drehen. Am Ausgang der Maschine werden die Warenschleifen selbsttätig hochgezogen und aus der Maschine abgeführt, die Aufhängestäbe für weitere Verwendung freigegeben. Auch bei dieser Maschine findet Warmluft als Trockenmittel Anwendung. Dieselbe wird in Prof. Junkerschen Lamellen-Kaloriferen mit Dampfheizung erzeugt und ist durch Filter vom Staube gereinigt. Mitteldruckventilatoren, die an der Maschine angebracht sind, sorgen für die Luftbewegung. Die Heißluft tritt z. T. am Boden des Trockenraumes ein, trifft hier auf den untersten und nassesten Teil der Warenschleife und steigt senkrecht auf, wobei den Warenschleifen die Feuchtigkeit entzogen wird. Ein anderer Teil der Heißluft wird in den oberen Teil des Trockenraumes geleitet um die oberen Enden der Warenschleifen, das sind die Rückseiten, zu trocknen.

Der Heißluftstrom zirkuliert quer zur Bewegungsrichtung der wandernden Warenschleifen dauernd zwischen Ventilator, Erhitzer und Stoffbahn. Die mit Feuchtigkeit völlig gesättigte Luft wird im oberen Teil der Hänge, nahe der Decke, durch Exhaustor abgeführt. Sind die Warenbreiten größer als 2,5 m, so wird die Maschine mit Ventilatoren zu beiden Seiten ausgeführt; die Warmluftströme kreuzen sich dann im Trockenraum und bewirken einen völligen Ausgleich der Temperaturen und der Luftverteilung. Die z. Zt. gebauten Maschinengrößen haben eine Warenfassung von ca. 250 bis 475 m.

Eine Spezial-Dampf- und Ausrüstungsmaschine für kunstseidene Trikotschläuche von Paul Jahreis, Göppingen. Diese Maschine nach Abb. 12 dient insbesondere der Behandlung von kunstseidenen Trikotschläuchen, jedoch lassen sich auch andere Trikotstoffarten darauf behandeln, da Einstellvorrichtungen für abgestufte Pressung und Dekatur vorgesehen sind.

In den beiden Seitengestellwänden lagern als Hauptorgane der Maschine eine mit Dampf von ca. 0,2 bis 0,5 Atm. heizbare Bügelwalze aus Stahl, zwei Preß- und zwei Spannwalzen für die Transportfilze. Der vordere Führungsfilz ist als transportable Auflage für den Breithalter ausgebildet, während der hintere Führungsfilz halbkreisförmig um die Bügelwalze und die zugehörigen Spannwalzen herumgeht. Die Pressung der Ware erfolgt in schonender, aber nachhaltiger Weise zwischen beiden Filzen, und sind die unter Federbelastung stehenden Druckwalzen beliebig einstellbar, so daß man stärker oder schwächer pressen kann und hiermit verschiedene Ausrüstungseffekte erzielt. Die Bildung von Moiré oder Speckglanz ist dadurch unmöglich gemacht, daß die Ware nicht in direkte Berührung mit der geheizten Bügelwalze gebracht wird. Letztere erfüllt lediglich den Zweck, die Filze anzuwärmen und ihnen die durch die gedämpften Stoffe zugeführte Feuchtigkeit wieder zu entziehen. Am Eingange der Maschine befinden sich zwei mit Meltonstoff überzogene Zuführungswalzen, deren Umfangs-

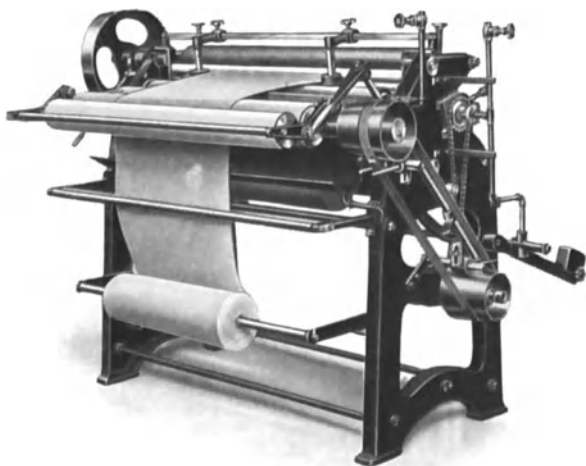


Abb. 12. Dampf- und Ausrüstungsmaschine für Trikot.

geschwindigkeit durch ein Konoidengetriebe reguliert werden kann. Erfordert ein Warenstück abnormale Ausstreckung der Breite nach, so kann durch eine Hebelbetätigung die Stoffzuführung derart beschleunigt werden, daß durch den Breithalter die Ware bequem um 20 % über die zugeführte Breite ausgeweitet werden kann. — Will man die Ware schmaler machen, dann ist die Geschwindigkeit der Zuführungsswalzen durch das erwähnte Konoidengetriebe entsprechend zu verlangsamen.

Ferner liegt die Möglichkeit vor, Stoffe, welche besonders stark in der Breite ausgestreckt werden sollen, durch einen unterhalb der Zuführungswalzen anzuordnenden Breithalter vorzustrecken, so daß die Ware in einer Passage durch zwei Breithalter ausgestreckt wird.

Die Dämpfeinrichtung der Maschine ist in folgender Weise ausgebildet. Zwischen den regelbaren Zuführungswalzen und dem vorderen Führungsfilz ist eine Dämpfeinrichtung vorgesehen, welche aus einem dichtgeschlossenen rostfreien Kasten besteht. Ein in diesen Kasten eingebautes Rohr sorgt für eine gleichmäßige Dampfverteilung. Der in dem Kasten unter 0,2 bis 0,5 Atm. Spannung gehaltene Dampf entweicht nach oben durch ganz feine Öffnungen, und da der Querschnitt derselben in einem bestimmten Verhältnis kleiner ist als der Querschnitt der inneren Dampfzuführung, so erreicht man damit eine kräftige aber sehr feine Dampfzerstäubung, so daß die Ware auf beiden Seiten gleichmäßig und nach Belieben mehr oder weniger stark gedämpft werden kann. Durch ein eingebautes Zinkblech werden die in die Maschine ziehenden Dämpfe wieder nach vorn geleitet, so daß sie nicht an den Breithalter gelangen und dort Wassertropfen verursachen können. Durch das Dämpfen gehen die Maschen auf, die Ware wird weich und griffig, erhält ein schönes glattes Aussehen und wird gegen Feuchtigkeit widerstandsfähiger gemacht. Der Wareneinlauf erfolgt ziemlich wagrecht in bequemer Höhe und kann die Maschine auch derart eingerichtet werden, daß zwei Warenstücke unabhängig voneinander gleichzeitig behandelt werden können.

Breithalter: Der in das Schlauchinnere gelegte und auf beliebige Breite einstellbare Breithalter ist zur Schonung der empfindlichen Kunstseidenstoffe sehr leicht und zweckmäßig ausgebildet und ruht nicht, wie bei anderen Maschinen, auf einer Platte, sondern liegt auf dem vorderen Transportfilz auf. Durch diese Anordnung des Breithalters werden schädliche Reibungen, die zumeist ein Zurückbleiben oder Verschieben der unteren Wareseite zur Folge haben, vermieden und eine gleichmäßige Zuführung bzw. Behandlung beider Stoffseiten gewährleistet.

Aufrollvorrichtung: Um das lästige Eingehen der ersten Stofflagen auf der Aufwickelstange zu vermeiden, wird letztere aus Holz mit durchgehendem Stahlkern ausgeführt. Da die Aufwicklung mit einem der endlosen Filze zusammenarbeitet, so bietet die Maschine die beste Gewähr dafür, daß die Stücke in der eingestellten Breite erfaßt und gleichmäßig aufgerollt werden. Mittels eines Vorgeleges kann die Geschwindigkeit des Warentransportes im Übersetzungsverhältnis 1 : 4 von 2 bis 8 m in der Minute abgestuft werden.

Trockeneinrichtung in Verbindung mit einem Kalandar von Paul Jahreis in Göppingen. Die Einrichtung nach Abb. 13 besteht zunächst aus zwei Warenkesseln, deren Einstellung durch Hebel mit Feststellvorrichtung erfolgt. Der eine der Warenkessel gibt die Ware in die oberhalb angeordnete Maschine ab, während der andere Warenkessel zur Aufnahme der feuchten Stücke bereit steht, um nach erfolgter Auffüllung an die Stelle des ersteren versetzt zu werden.

Jeder Warenkessel ist mit einem Zinkblechrohr versehen, dessen gelochter Mantelfläche Warmluft entströmt, die den Schlauch ballonartig aufbläst und

trocknet. Im oberen Teil der Warmluftrohre befindet sich je ein vierteiliger Rundstreckker, der von der Bodenöffnung aus mittels eines Ringes bedient wird. Die aus der Zentrifuge kommenden Warenschläuche „a“ werden durch eine Einföhrungsvorrichtung über das gelochte Heißluftrohr „c“ hinweg in den Warenkessel „d“ geleitet. Nach Einföhrung des zu behandelnden Stückes wird die ganze Einrichtung mittels Einstellhebels „E“ derart um die Achse „f“ gedreht, daß der Warenkessel „d“ auf die Stelle des Warenkessels „d₁“ kommt und sich damit in senkrechter Richtung unter der Einföhrung der oberen Maschine befindet.

Der Anfang des Warenstückes wird von dem Endstück abgenommen und durch die verstellbare Stoffführung „h“ der Maschine in bekannter Weise ausgeführt. Die Luftmenge und -stärke wird durch zwei in dem Verteilungsrohr „i“ eingebaute Drosselklappen reguliert, und zwar durch den Hebel „l“. Eine überaus wichtige Neuerung liegt noch darin, daß der Luftstrom nach Bedarf seitlich oder nach oben verlaufend eingestellt werden kann, so daß man also die Möglichkeit hat, schon durch kräftigen seitlichen

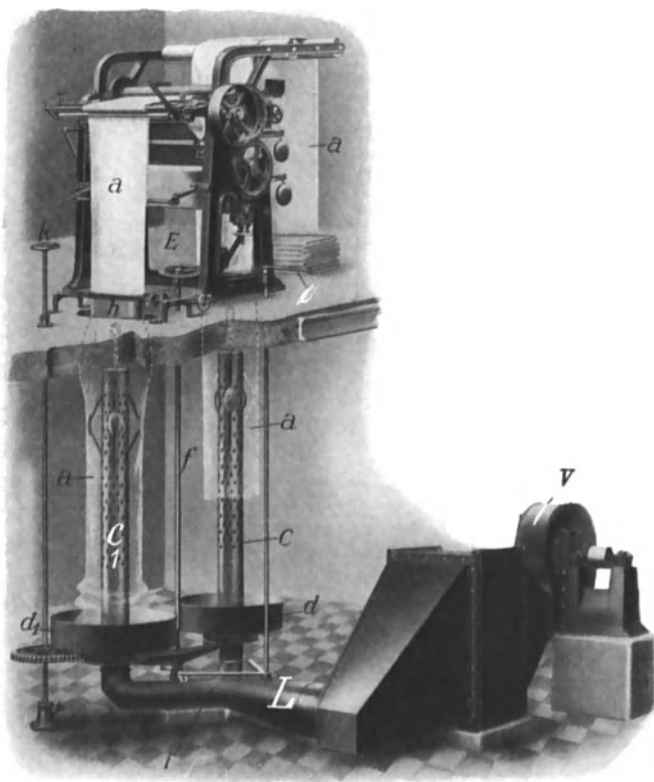


Abb. 13.

Luftdruck die Ware gleichmäßig auf ihrem Umfange während des Trockenprozesses auszuweiten. Eine gleichgute Ausweitung kann mit den vollkommendsten mechanischen Breitstreckern niemals erreicht werden, weshalb die Trockenrichtung auch hinsichtlich maschengerader Ausweitung und Behandlung diesen überlegen ist. Die drehbaren Warenkessel „d“ und „d₁“ laufen auf Rollen und erhalten ihre Drehbewegung von dem am Bedienungsstand angeordneten Handrad „k“, so daß Stoffverschränkungen jederzeit schnell ausgeglichen werden können, wodurch eine maschengerade Behandlung der Stücke gewährleistet wird. Da sämtliche Bedienungsorgane in übersichtlicher Weise an der oberen Maschine angebracht sind, so ist eine besondere Bedienung der Maschinenteile im unteren Stockwerk nicht erforderlich.

Der Lamellen-Luftherhitzer liefert bei ca. 100000 WE (Kalorien) stündlich

ca. 5000 cbm Warmluft, die zum Trocknen einer täglichen Menge von ca. 250 kg Trikotschläuche ausreicht. Der Apparat ist zudem so konstruiert, daß er jederzeit leicht vergrößert werden kann, falls später eine Produktionserhöhung vorgenommen werden sollte. Der Luftherhitzer ist aus Schmiedeeisen hergestellt und erwärmt die vorerwähnte Luftmenge von 0 auf 65 °C bei 0,1 bis 0,2 Atm. Druck des Heizdampfes. Der Ventilator „V“ ist in der Leistung reichlich bemessen, weil bekanntlich der Trockenprozeß durch große Luftmenge mehr gefördert wird als durch allzu heiße Luft. Da außerdem durch guten Luftzug die Ware während des Trocknens beständig in Bewegung gehalten wird, so wird sie nicht spröde, sondern geschmeidig. Der Ventilator „V“ saugt die erforderliche Menge Frischluft von außen an und drückt sie durch den Lamellen-Luftherwärmer in das Verteilungsrohr und dessen Stutzen „L“. Von dort gelangt die Warmluft durch die gelochten Luftrohre „c“ und „c₁“ an die feuchte Ware und trocknet diese auf dem Wege zur oberen Maschine; dem Kalandern.

Der Kalandern zur Behandlung der kunstseidenen Warenschläuche ist ein doppelseitig konstruierter Friktionskalandern. Er kann mit zwei geheizten Walzen die Ware gleichzeitig an der Ober- und an der Unterseite bügeln. Seine Wirkungsweise ergibt eine volle und griffige Ware von schönem Aussehen. Diese Wirkung kann nur durch Nachahmung des Handbügelverfahrens erzielt werden, wie es diesem Kalandern als Konstruktionsgedanke zugrunde gelegt ist und durch kein Flachpreßverfahren mit Plattenpressen erreicht werden kann. Die kunstseidene Schlauchware, die aus der vorbeschriebenen Trockenvorrichtung senkrecht aufsteigt, passiert zunächst eine Dämpfvorrichtung; in dieser wird die Ware durch schwache Feuchtigkeitsaufnahme geschmeidig gemacht. Nach dieser legt sich die Ware auf einen Transportfilz auf und wird an die erste Bügelwalze herangetragen, wobei im Inneren des Warenschlauches der einstellbare Breithalter eingelegt wurde. Waren- und Breithaltergewicht werden hierbei vollkommen vom Transportfilz abgetragen und die so empfindliche kunstseidene Masche geschont. Die Ware gelangt nunmehr in das erste Glättwerk, bestehend aus dampfgeheizter und geschliffener Bügelwalze, der Andruck der Ware erfolgt durch den nachgiebigen Filz. Der Bügeleffekt kommt nur dadurch zustande, daß der Filz und damit die Ware eine langsame Geschwindigkeit haben, die Bügelwalze jedoch eine ca. 7 bis 8mal so große Umfangsgeschwindigkeit. Da gleichzeitig der Walzendruck durch Federn erfolgt und die Filzunterlage weich ist, erfolgt schonendste Behandlung der Masche. Fremdkörper, wie etwa Nadeln u. dgl., drücken sich in den weichen Filz bei der Bügelpassage ein und wird somit jede Beschädigung der Ware vermieden. Nachdem in vorgeschriebener Weise die Ware an der Oberseite im ersten Glättwerk gebügelt wurde, wird sie durch den Transportfilz an das zweite Glättwerk weitergetragen und hier in ganz gleicher Weise an der Unterseite gebügelt. Der Filz trennt sich von der Ware und geht nach dem Einlauf zurück (als endloses Band), die Ware geht zur Aufrollung. Die eingebauten fein polierten Bügelwalzen bestehen aus nahtlosem Stahlrohr von geringer Wandstärke, es wird hierdurch möglich, erstens Heizdampf von nur geringer Spannung (etwa 0,2 bis 0,5 Atm.) anzuwenden, und zweitens ist die Maschine wegen der schwachen Wandstärke der Walzen schon in kürzester Zeit betriebsfertig. Die Anwendung von Heizdampf von 0,2 bis 0,5 Atm. Spannung gestattet Niederdruckdampfkessel anzuwenden, die in Beschaffung, Aufstellung und Betrieb weit billiger sind als Hochdruckkessel.

Bei der Ausrüstung kunstseidener Stoffe auf Kalandern wird mitunter ein Effekt verlangt, der einen möglichst vollen und weichen Griff ergibt, ohne jedoch der Ware im geringsten einen speckigen Glanz zu geben. Dieser Effekt kann erzielt werden auf einem

Roll- und Friktionskalanders in Sonderausführung für Trikotschlauchware für doppelseitigen Hochglanz bei einmaligem Durchgang der Ware. Abb. 14 zeigt einen solchen Kalanders von C. G. Haubold A. G. in Chemnitz. Der Kalanders besitzt eine obere und eine untere geheizte Stahlwalze; zwischen beiden sind zwei Papierwalzen gelagert. Diese Anordnung bietet den besonderen Vorteil, daß je eine Heizwalze ihre Wärme auf die benachbarte Papierwalze überträgt, und zwischen diesen gleichwarmen Papierwalzen läßt man die Ware laufen. Gerade bei dieser Anordnung, bei welcher die Ware überhaupt nicht mit der geheizten Stahlwalze in Berührung kommt, verbürgt einen vollen Hochglanz ohne jedes speckige Aussehen. Der Kalanders kann sowohl als Rollkalanders für reinen Preßeffekt als auch als Friktionskalanders, also mit verschiedenen Walzengeschwindigkeiten laufen. Er ist eingerichtet sowohl für die Behandlung von offenen Stücken als auch für Schlauchware, wobei er mit einem Spezialbreithalter für letztere versehen wird. Die in Rollen vorgelegte Ware geht über eine Leitwalze durch einen Dämpfapparat, um durch Aufnahme geringer Feuchtigkeit die kunstseidenen Fäden geschmeidig zu machen. Von hier aus geht die Ware über den Spezialbreithalter senkrecht nach oben und dann in bequemer Bedienungshöhe horizontal durch die Papierwalzen, welche Druck und Wärme auf die Ware übertragen und die vorbeschriebenen Ausrüstungseffekte erzeugen. Auf der Rückseite des Kalanders tritt die Ware fertig auf beiden Seiten in einmaliger Behandlung ausgerüstet aus und kann aufgerollt bzw. in Falten gelegt werden. Im übrigen sind auch Kalanders mit zwei Papierwalzen und



Abb. 14. Roll- und Friktionskalanders.

einer oben oder unten gelagerten stählernen Heizwalze in Gebrauch und bewähren sich durchaus für die Ausrüstung gewisser kunstseidener Waren. Man hat hierbei immerhin zu beachten, daß zwar die Erwärmung der ersten, mit der Heizwalze direkt zusammenliegenden Papierwalze eine stärkere ist als die der zweiten. Letztere empfängt ja ihre Wärme erst durch Umfangsübertragung von der ersten Papierwalze her, es können demnach die Effekte auf beiden Warensseiten etwas verschieden sein.

Das Weben der Kunstseide.

Der kunstseidene Faden besteht seiner Herstellungsart nach aus vielen Einzel-fäden, von denen bis 20 Stück zu einem Faden lose zusammengedreht sind. Dieser Aufbau des Fadenkörpers nötigt zur größten Sorgfalt bei der Verarbeitung der Kunstseide, besonders auch bei den Vorbereitungsarbeiten zum Weben, um später ein reines Gewebe zu erzielen.

Die von den Ausrüstungsanstalten an die Webereien abgegebene Kunstseide erscheint in zusammengedrehten Strähnen oder Docken, den sog. Zahlen. Diese Zahlen müssen vorsichtig geöffnet werden und beim Aufhängen auf den Bock ebenso sorgsam auseinandergeteilt werden, ohne zu klopfen, wie dies bei realer Seide üblich ist. Das Auflegen der Zahlen auf die Winde hat ganz gleichmäßig zu geschehen und ist darauf zu achten, daß man nicht mit der Hand hängen

bleibt. Wird diese Sorgfalt nicht beachtet, so wird die Zahl verzogen und es gibt die größten Widerstände beim Abwinden. Die Winden oder Haspeln müssen gut gegen Zusammenfallen während des Ganges gesichert sein, weil sonst ein störungsfreier Verlauf des Spulens oder Treibens unmöglich ist. Man spult nun die für das Weben erforderlichen Schußspulen für den Webschützen, sowie die Scheiben- oder Kreuzspulen zum Aufstecken auf das Bobinengestell der Ketten-schärmaschine auf den nun folgenden Schußpul- und Kreuzspulmaschinen.

Zweiseitige Kreuz-Schußpulmaschine (Abb. 15) von der Sächs. Webstuhl-fabrik (Louis Schönherr) in Chemnitz. Die Maschine eignet sich außer zum

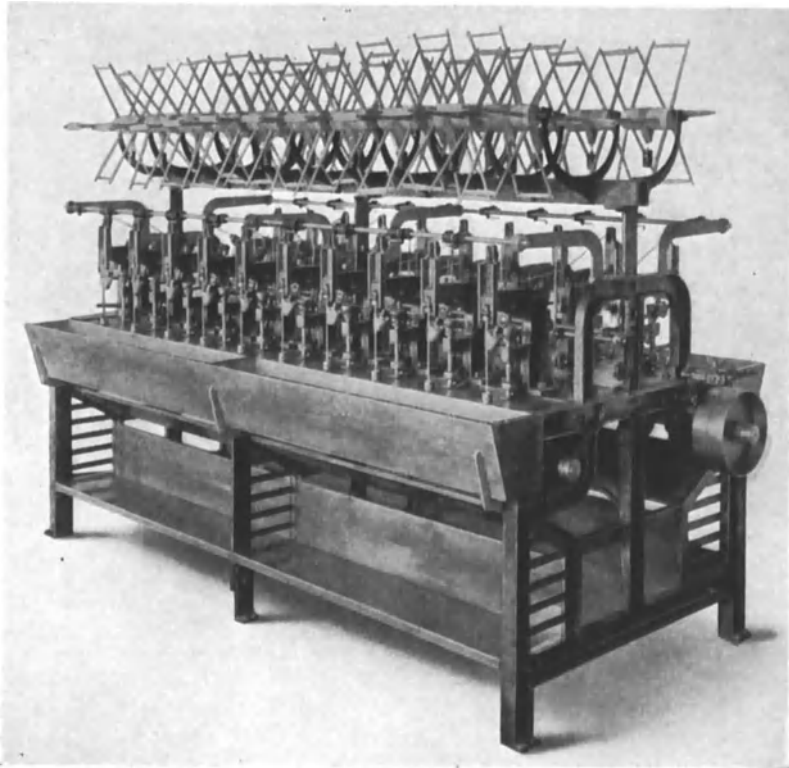


Abb. 15. Zweiseitige Kreuz-Schußpulmaschine.

Spulen von Kunstseide auch noch für feinere Woll-, Baumwoll- und Leinengarne. Diese Möglichkeit der Benutzung ist durchaus erwünscht für die Herstellung von Halbseidefabrikaten. Das Fadenmaterial wird von Winden, Köttern, Scheiben oder Kreuzspulen abespult auf glatte oder mit konischem Hals versehene Papp-, Holz- oder Blechhülsen. Die Maschine wird bei 22 cm Spindelteilung bis zu 100 Spindeln Fassung gebaut evtl. auch in einseitiger Ausführung. Um den verschiedenen Fadenqualitäten und ihren Festigkeiten Rechnung zu tragen, kann die Maschine mit Stufenscheibenantrieb für drei Geschwindigkeiten versehen werden, wobei die Fadengeschwindigkeit je nach Garnqualität bis zu 250 m pro Minute betragen kann. Die Spulspindeln sind entlastet und erfolgt ihr Antrieb durch Reibscheiben und gefräste Zahnräder. Die Bewegung des Fadenführers wird durch konische Nutexenter und leichte Rollenhebel

bewirkt, welche direkt am Spulenkonus auf- und abschwingen. Die Klappwinden zur Aufnahme des vorgelegten Garnes haben 49 cm Durchmesser und geben den Faden über einstellbare Glasscheiben-Fadenbremsen nach den eisernen Kötzerspulen weiter. Sollen Scheiben- oder Kreuzspulen abgerollt werden, so ist für deren Aufnahme eine Spanndrahteinrichtung angebracht. Die Spulengröße ist zwischen 3,5 cm Durchmesser und 16 cm Länge bis zu 4,5 cm Durchmesser und 21 cm Länge herstellbar. Der Kraftbedarf einer solchen Maschine beträgt ca. 1 PS für je 15 Spindeln.

Zweiseitige Ketten-Kreuzspulmaschine (Abb. 16) der Sächs. Webstuhlfabrik (Louis Schönherr) in Chemnitz. Die Maschine findet Anwendung für das Abspulen der kunstseidenen Stranggarne (Zahlen) in Kreuzspulen, die man auf das Spulengestell der Kettenschärmaschine aufsteckt. Der Faden wird hier unter gleicher Vorsicht wie bei den Schußspulmaschinen auf die Haspeln aufgelegt, über die Glasfadenbremsen geführt und vom Fadenführer in Kreuzwindungen an die Spule geführt. Die Maschine gestattet äußerst Spulen von 15 cm Durchmesser und 13 cm Garnlänge herzustellen; die Fadengeschwindigkeit beträgt bis ca. 120 m in der Minute. Die Spindelzahl beträgt je nach Größe der Maschine 10 bis 100 und benötigen je 15 Spindeln ca. 1 PS.

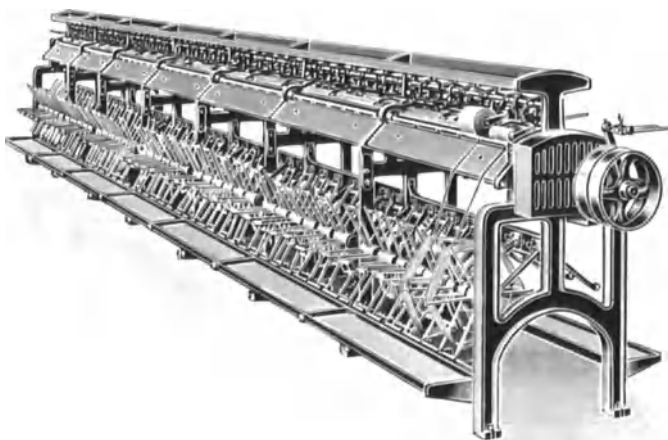


Abb. 16. Zweiseitige Ketten-Kreuzspulmaschine.

Das Schären der kunstseidenen Ketten.

Bei dem so empfindlichen Material, wie es

der kunstseidene Faden ist, empfiehlt es sich dringend, bei allen Spularbeiten streng darauf zu achten, daß die Fadenführer vollkommen glatt sind und keinerlei Einschnitte haben oder rauhe Stellen besitzen, wo immer zugänglich, sind gläserne Führer besonders geeignet. Wird statt von Kreuzspulen auf dem Spulengestell von Scheibenspulen ab geschoren, so sollen diese Spulen (Pfeifen) nicht übermäßig vollgespult sein, d. h. in der Spulenlänge gegen die Randscheibe der Spule zu soll auch etwas unbespulten Rand sein. All diese Vorsichten bezwecken ein überall reibungs- und hemmungsloses Abspulen des Fadens zu gewährleisten und somit ein etwaiges Splittern desselben (der ja aus vielen lose zusammengedrehten Einzelfäden besteht) zu vermeiden. Es folgt nun das eigentliche Schären der Kunstseide. Dazu ist erforderlich, daß das Schärblatt vollständig sauber ist und sich in demselben keine Einschnitte befinden. Der Zwischenraum zwischen Schärblatt und Schärlatte muß bei Kunstseide etwas länger gehalten werden wie bei realer Seide.

Es wird hierdurch eine zu große Spannung der kunstseidenen Fäden vermieden, was unbedingt nötig ist, weil sonst leicht ein Splittern der äußeren Fäden eintritt. Vorteilhaft ist es auch, das Schärblatt etwas gröber zu halten als das Webblatt.

Das Schären der kunstseidenen Ketten auf der Schärmaschine. Man benutzt hierzu die unter dem Namen Konus-Kettenschärmaschinen bekannten Ausführ-

rungen. Die Abb. 17 zeigt eine derartige Maschine von der Sächs. Webstuhlfabrik (Louis Schönherr) in Chemnitz. Dieselbe besitzt eine konische Schärtrommel, deren Konussteigung 1:3 beträgt und hat 20 Trommellatten. Der Antrieb geschieht durch Friktion mit 3 Geschwindigkeiten und wird die Ein- und Ausschaltung der Bewegung durch Fußtrittleiste betätigt. Die Trommel dreht sich, durch eingebauten Freilauf, so leicht, daß man sie beim Fadensuchen mittels des Fadenbandes rückwärts drehen kann. Der Schärschlitten, der die Fäden zu einem Bande auf die Trommel auflaufen läßt, wird bis zu $\frac{1}{100}$ mm genau durch seine Antriebsmechanismen verschoben und besitzt selbsttätigen Rückgang beim Rücklauf der Trommel. Ein Meterzähler bis 1000 m zählend, gestattet die gewünschte Kettenlänge abzulesen und einzuhalten; ein Tourenzähler an der Schärtrommel mit automatischer Abstimmung tritt in Wirkung bei

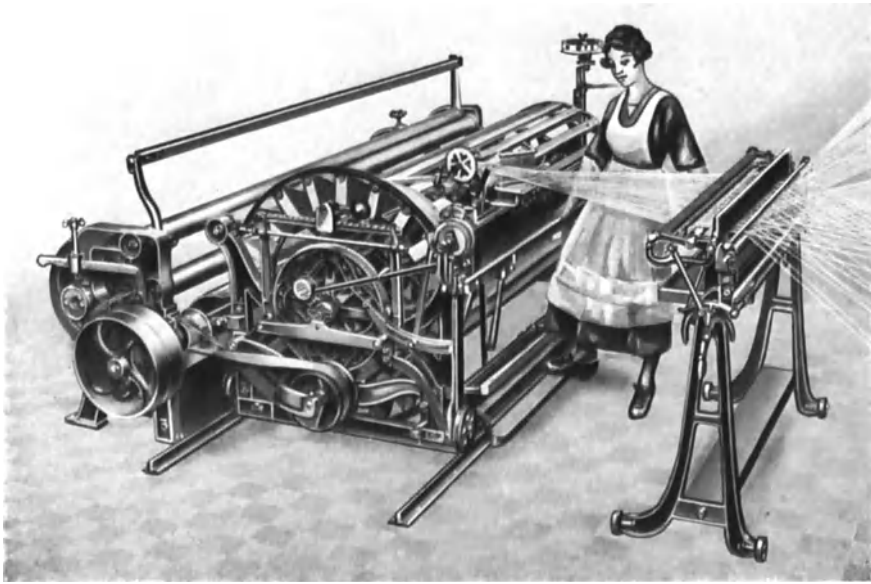


Abb. 17. Konus-Kettenschärmaschine.

der erreichten, beliebig wählbaren Kettenlänge. Von der Konustrommel der Schärmaschine werden nun die dort zu Bändern vereinigten vielen Einzelfäden auf die Bäummaschine überführt, welche gleich an der Schärmaschine angebracht ist. Nach Ausrücken des Trommelantriebes, so daß letzterer frei laufen kann, werden die Enden der Bänder ergriffen und in die Nut des Kettenbaumes eingelegt und durch Stab festgehalten. Der Kettenbaum, der später dem Webstuhl vorgelegt wird, erhält nun in der Bäummaschine seine Umdrehung durch Wechselgetriebe für langsamen und schnellen Gang. Ein angeordnetes Schiebelager gestattet auch die Benützung kürzerer Kettenbäume als die Länge der Schärtrommel beträgt. Der zwischen der Schärmaschine und dem Spulengestell befindliche Kreuzblattständer ist ebenfalls fahrbar angeordnet, um auf die Länge der Schärtrommel verschoben werden zu können. Er dient zur Bildung des Fadenkreuzes und besitzt eine stellbare Fadenbremse sowie Fadenzuführstangen (Glas) und Teilstangen. Der Gesamtkraftbedarf der Schärmaschine schwankt je nach der Breite von etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 PS.

Es würde nun nach dem Schären der kunstseidenen Ketten und Aufbäumen der Bänder auf den Kettenbaum die Überführung des letzteren an den Webstuhl stattfinden. Hier wird er in seine Lager eingelegt und durch Seilbremsen gebremst, so daß die Kettenfäden immer in richtig gespanntem Zustande ablaufen, wie sie der Webprozeß erfordert. Bei der Lagerung des Kettenbaumes im Webstuhl ist es für kunstseidene Kettfäden von Vorteil, wenn der Baum mittels Verlängerung hinter der Schwingstange angeordnet ist. Diese Anordnung ergibt etwas größere freie Länge des kunstseidenen Fadens zwischen Kettenbaumablauf und Helfenaugen. Diese größere freie Länge des kunstseidenen Fadens verbürgt mehr Elastizität und vermindert die übergroße Spannung, so daß der Fadenbruch eingeschränkt wird. Der Faden gelangt nun in das Webgeschirr. Gerade dieses Webgeschirr ist beim Weben mit Kunstseide in seiner Beschaffenheit außerordentlich wichtig und muß ganz bestimmte Eigenheiten haben, die bei anderem Fadenmaterial (wie Baumwolle usw.) kaum ins Gewicht fallen. Ganz allgemein sollen die Litzen oder Helfen des Webgeschirres jegliches Einklemmen und Reiben der Fäden vermeiden, die Helfenaugen sollen länglich und flach gewählt werden und müssen beim Gange sich äußerst leicht bewegen, d. h. rumoren. Derartige Helfen, die speziell alle für Kunstseide erforderlichen Eigenschaften in sich vereinigen, sind u. a. die Fabrikate der Firma Grob & Co., Horgen i. d. Schweiz. Abb. 18 zeigt eine Universallitze, bei welcher der vordere Augenschenkel nach links, der hintere nach rechts gebogen ist, das Auge wird durch Stanzen aus einem Stück Flachstahl gebildet. Diese Hilfe eignet sich für Kunstseide bis zu 100 deniers und ist der Flachstahl etwa 2 mm breit und 0,2 mm stark, für noch feinere Titres wendet man Litzen von 1,4 mm Breite an, wobei es möglich wird, 18 bis 20 Litzen auf 1 cm und Schaft zu vereinigen. Es geht hieraus hervor, daß auch für sehr dichte Gewebe diese Litzen anwendbar sind. Von den weiteren notwendigen Eigenschaften, welche diese Litzen zum Verweben kunstseidener Fäden besonders geeignet machen, seien die folgenden hervorgehoben.

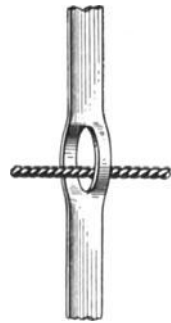


Abb. 18.
Universallitze.

Da die Litze aus Flachstahl gestanzt ist, fehlen die sonst üblichen rauhen Drahtwindungen und die weichen Lötstellen, welche leicht vom Faden eingeschnitten werden. Die gestanzten Augen sind sorgfältig glatt und fein poliert und findet der Faden keinerlei Reibung, selbst wenn Knoten und Verdrehungen durchlaufen; Fadenbrüche werden somit zur Seltenheit. Die Litze ist vernickelt, schmutzt also nicht ab wie verzinnete Litzen und kann daher für hellste und zarteste Gewebe angewendet werden. Infolge ihres flachen Querschnittes stellt sich die Litze selbsttätig in die zweckmäßigste Stellung, sie kann sich nicht quer zur Kette stellen wie Drahtlitzen. Aus diesem Grunde spielt (rumort) diese Speziallitze auf den Aufreihschienen besser als die gewöhnliche Drahtlitze und arbeitet selbst bei den heikelsten Zetteln äußerst produktiv.

Kurbel-Zeugwebstuhl (Abb. 19) der Sächs. Webstuhlfabrik (Louis Schönherr) in Chemnitz. Dieser Stuhl findet Anwendung für das Weben von Stoffen aus Baumwollkette und kunstseidenem Schuß in glatten Bindungen (Leinwand, Köper, Atlas, Rips u. dgl.). Diese Stoffe werden namentlich für Konfektions- und Hutputzzwecke benötigt.

Der Stuhl hat Oberschlag für den Schützen und besitzt eine glatte Lade mit poliertem Ladendeckel; er ist mit Seitentritteinrichtung bis mit 8 Schäften eingerichtet. Der Kettenbaum von 125 mm Durchmesser hat gußeiserne Bremsringe und Bremscheiben, der Streichbaum ist im allgemeinen fest, kann jedoch auch beweglich eingerichtet werden. Der Warenabzugsbaum besteht aus

schmiedeeisernem Rohr und ist mit gelochtem Stahlblech belegt, der Regulator wirkt positiv. Gabelschußwächter und Breithalter sind vorgesehen. Der Stuhl kann mit zwei-, vier- oder sechsfach einseitigem, beliebig überspringendem Steig-

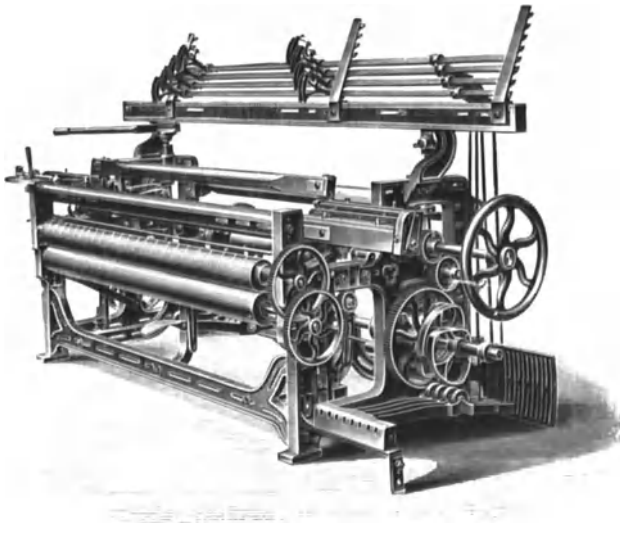


Abb. 19. Kurbel-Zeugwebstuhl.

(Abb. 20) mit sechsfach einseitigem Revolver-Schützenwechsel. Im allgemeinen bedient man sich dieses Stuhles für die Herstellung kariierter kunstseidener Blusen-

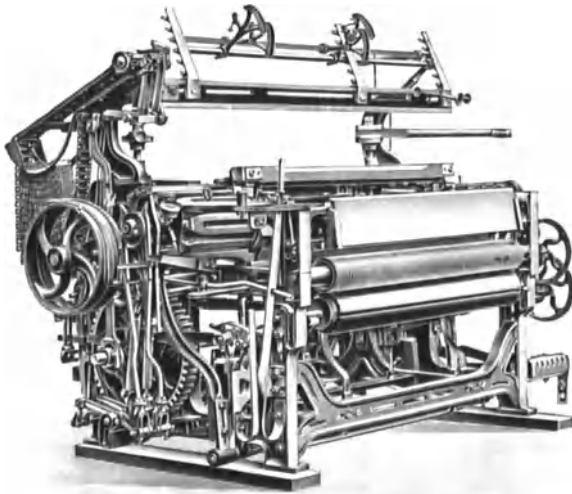


Abb. 20. Kurbel-Zeugwebstuhl.

Soll der Stuhl für reicher gemusterte Gewebe, wie Futterstoffe, Dekorationsstoffe u. dgl. Anwendung finden, so wird er mit einem Kartenlauf (Muster) für Karten ausgerüstet.

Für die z. Zt. angefertigten modernen Dekorationsstoffe, die vielfach aus Baumwollzwirnkette und aus zwei oder auch mehr Kunstseiden-Schüssen be-

kastenwechsel oder mit sechsfach einseitigem, nicht überspringendem Revolverwechsel eingerichtet werden. Es kann der Stuhl je nach der gewünschten Mustermannigfaltigkeit mit Schaufel- oder doppelhebender Offenfach - Schaftmaschine oder schließlich mit Jacquardeinrichtung gebaut werden. Der Kraftverbrauch beträgt bei dem jetzt viel üblichen elektrischen Einzelantrieb zirka $\frac{1}{2}$ PS und beträgt die Tourenzahl (Schlagzahl) je nach der Breite 130 bis 160 pro Minute.

Kurbel - Zeugwebstuhl

Um eine Bereicherung der Musterung in Hinsicht wirkungsvollerer Bindungseffekte zu erhalten, baut man ihn mit Hodgson-Schaufelschaftmaschine oder mit Hatterley-Doppelhubmaschine. Gegebenenfalls bekommt er eine Jacquardeinrichtung, um die vielseitigsten Bindungseffekte zu erzielen. Der für Oberschlag eingerichtete Webstuhl besitzt hölzerne Lade mit poliertem Deckel und hat eine Seiteneinrichtung bis zu 8 Schäften, positiven Warenbaumregulator. Je nach der Breite sind 100 bis 160 Schuß pro Minute erreichbar.

stehen, wendet man ebenfalls Kurbel-Zeugwebstühle jedoch mit Jaquard-Maschine an (siehe Abb. 21). Der Antrieb der letzteren erfolgt durch Hebelbewegung mit Ruhe. Der Stuhl erhält zweiseitig vierkäftigen Schützenwechsel, der sowohl getrennt oder auch verbunden arbeiten kann. Diese Ausführungsart gewährleistet eine genügend große Vielseitigkeit in der Musterung, wie sie die Dekorationsstoffe erfordern. Die sonstige Stuhlausführung ist als normal anzusehen, der Warenbaum erhält positiven Regulator, der Schußwächter sitzt in der Mitte der Ladenbahn. Die Stuhlleistung beträgt für mittlere Breiten etwa 120 Schuß in der Minute bei einem Kraftbedarf von ca. 1,25 PS unter Voraussetzung elektrischen Einzelantriebs, der hier gern angewendet wird.

Die Weberei stellt unter ihren vielen Fabrikaten auch solche her, die man „brochierte Gewebe“ nennt. Man versteht darunter solche, bei denen das Gewebe zum größten Teil etwa aus Baumwolle besteht, in welches kleine Muster aus realer Seide eingestreut sind. Es wird hier die reale Seide meist als Schuß-

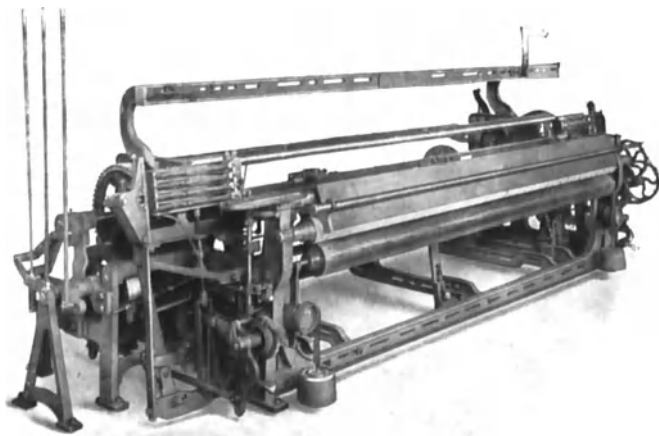


Abb. 21. Kurbel-Zeugwebstuhl mit Jaquard-Maschine.

faden eingetragen und bildet dieser das Muster. Um nun möglichst an der teuren Seide zu sparen, ließ man die Schußfäden nicht über die ganze Gewebebreite laufen (wobei große Teile nicht gebunden, genannt flottierend, auf der Rückseite sichtbar waren), sondern man trug den kurzen Schuß nur an der Musterstelle in die Kettfäden ein und band ihn hier ab. Die hierzu erforderlichen Einrichtungen, die Brochierladen, sind ziemlich kompliziert und verlangsamen den sonst zulässigen Lauf des Stuhles erheblich; es wird wenig Ware fertig in der Tagesleistung. Daher werden in Kunstseide nur sehr wenig oder besser gar keine brochierten Gewebe dieser Art erzeugt, weil das kunstseidene Schußmaterial billiger ist wie Naturseide, und Stühle mit Brochierladen wenig Produktion bringen. Will man die auf der Schauseite wie brochiert aussehenden Gewebe mit kunstseidenen Schuß herstellen, so arbeitet man auf gewöhnlichen Webstühlen und schießt den kunstseidenen Faden über die ganze Breite. Auf der Rückseite wird eben dann der freiliegende Schuß sichtbar, was für viele Verwendungszwecke gänzlich belanglos ist. Bei gleicher Ansichtswirkung sind solche mit Kunstseide unecht brochierte Gewebe mit größerer Stuhlleistung herzustellen und billiger als solche mit realer Seide in echter Brochierung.

Für die Herstellung von Geweben, die nur zum Teil aus Kunstseide, etwa als Schuß, bestehen und zum andern Teil aus Water und Kammgarn als Ketten, macht sich noch vor dem Weben ein Ausrüsten der letzteren nötig.

Abb. 22 zeigt eine Ketten-, Schlicht-, Lufttrocken- und Bäummaschine der Sächsischen Webstuhlfabrik (Louis Schönherr) in Chemnitz.

Die Water und Kammgarnketten sind auf Zettelbäumen der Maschine vorgelegt und werden von da die Einzelfäden zunächst durch eine Schlichtmaschine geleitet, wo sie die Schlichte angetragen erhalten. Dies geschieht über einem geheizten kupfernen Schlichtetrog vermittelt zweier Paare kupferner Quetschwalzen zum Auspressen der überschüssigen Schlichte. Im Weiterlauf der nassen Garnkette sind 3 rotierende Messingtrennstäbe angebracht, welche die Einzelfäden nun in die eigentliche Trockenkammer überführen. Diese Trockenkammer mit dampfgeheizten Rippenrohrelementen trocknet nun die nasse Schlichte an den Fäden; der Vorgang wird noch unterstützt durch eine Luftabsaugung mittels Exhaustor. Nach der Passage des Trockenraumes gehen die Fäden über 12 Ketten-

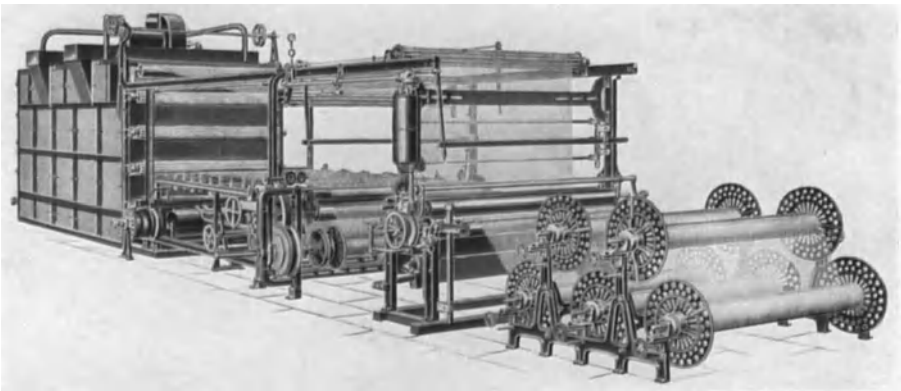


Abb. 22. Ketten-, Schlicht-, Lufttrocken- und Bäummaschine.

leitwalzen, die mit ihren Zapfen in Kugellagern ruhen und daher sich so leicht drehen, daß keine Überspannung in den Fäden eintritt. Zuletzt gelangen die Kettfäden auf die Bäummaschine, wo sie auf den Kettenbäumen aufgebäumt und später den Webstuhl vorgelegt werden. Die Bäummaschine besitzt außer den erforderlichen Trennstäben und Walzen den Hauptantrieb mit 3 Geschwindigkeiten für die gesamte Kettenfädenbewegung. Der Kraftbedarf beträgt ca. 2 PS für die Maschine, ca. 1,25 PS für den Exhaustor.

Ein großes Verwendungsgebiet für die Kunstseide ist die Herstellung der sog. Madras-Gardine. Man versteht hierunter ein Produkt, welches ein baumwollenes (Zwirn-) Grundgewebe hat und welches von ein- oder mehrfarbigen Figureschüssen gekreuzt wird. Diese Figureschüsse werden nun mit Vorliebe in Kunstseide ausgeführt und kommen hierbei die vorteilhaften Eigenschaften derselben, wie großer Glanz und lebhaftige Farbengebung voll zur Geltung. Außer zu Gardinen findet das Madras-Gewebe auch als Dekorationsstoff Anwendung. Es gestattet zugleich die wohlfeilere Kunstseide gegenüber realer Seide die Herstellung solcher Schmuckgardinen zu einem Preis, der sie auch breiteren Käuferschichten zugänglich macht. Sowohl für den Inlandsbedarf, wie für den Export, werden viel solcher Madras-Gardinen gefertigt und arbeiten eine sehr große Zahl von Webstühlen für diese Produktion.

Bei der Gardine, die in breiter, faltenloser Fläche vor die Fensteröffnung gehängt wird (als Store), besteht die Wirkung am Tage darin, daß das kunstseidene Muster als dunklere Figur auf dem durchscheinenden (fast nicht sichtbaren) Zwirngrund hervortritt. Bei der künstlichen Zimmerbeleuchtung am Abend reflektieren die glänzenden Kunstseidefäden das Licht stark und tritt somit das Muster auf dem stumpfen Zwirngrund leuchtend hervor. Zur Erhöhung der durchscheinenden Wirkung bei dieser Gewebeat wird die Kette (Zwirnkette) mit dem Binde- oder Grundschuß-(Zwirn) in einer Halbdreherbindung gearbeitet. Der Figurenschuß aus Kunstseide wird eingetragen, wobei die Platinen die Grund- oder Stehfäden ausheben. Es flottiert also auf der Rückseite des Gewebes der kunstseidene Schuß immer von der Grenze der einen Figur bis zur benachbarten. Nach Fertigstellung des ganzen Gewebestückes werden diese flottierenden Stücke des kunstseidenen Schusses auf einer besonderen Aufschneide- oder Schermaschine weggeschnitten. Es tritt dann das kunstseidene Muster allein in klarer Wirkung auf der Vorderseite des Gewebes heraus. Die besonders gute Sichtbarkeit der Figur (Kunstseide) wird durch einen scheinbar helleren Rand erhöht (Bart genannt), welcher durch das Hervorstehen der sehr kurzen Endstücke des Schußfadens (nach dem Aufschneiden und Scheren) aus der Gewebefläche hervorgerufen wird. Das Licht fällt ja unter einem anderen Winkel auf die schräg aus der Gewebefläche hervorstehenden Bärte als auf das Grundgewebe. Es entsteht eine für das Auge sichtbare verschiedene Helligkeit an den Bärten gegenüber der ebenen Grundfläche und somit ein deutliches Hervortreten des kunstseidenen Musters.

In Abb. 23 ist ein solcher Madras-Gardinen-Webstuhl abgebildet, wie er von der Sächs. Webstuhlfabrik in Chemnitz gebaut wird. Derselbe ist mit Unterschlag für den Schützen versehen und besitzt für die Eintragung der kunstseidenen Effektfäden zweiseitig, 6 kästigen, beliebigen Schützenwechsel. Zur Erzielung der vorbeschriebenen Madras-Technik wird der Stuhl mit einer Blattdreher-Einrichtung versehen. Für die herstellbaren Gewebebreiten ist zu beachten, daß im allgemeinen die Blattdreher-Einrichtung eine um ca. 20 cm geringere Gewebebreite als die Blattbreite des Stuhles bewirkt. Die Jacquardeinrichtung, die auf einem verbundenen Gerüst oberhalb des Stuhles sitzt, wird durch Hebelbewegung mit Ruhe angetrieben. Der Warenbaumregulator wirkt

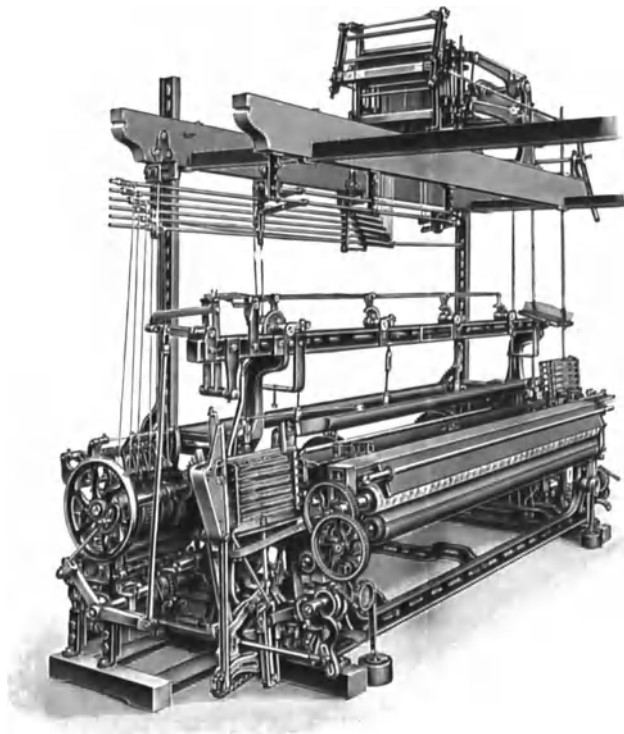


Abb. 23. Madras-Gardinen-Webstuhl.

positiv; der erforderliche Kraftbedarf bei elektrischem Einzelantrieb beträgt ca. 1,5 PS unter Zugrundelegung einer Schußzahl von 80 bis 100 pro Minute. Die Abb. 24 zeigt ein solches Gewebe und zwar links auf der Rückseite, wo die nicht abgebundenen Schußfäden flottieren. Rechts in der Abb. 25 ist ein Stück Gewebe nach dem Scheren sichtbar in der fertigen Ausführung. Nach der Herstellung des Gewebes auf dem Stuhl folgt nun das Wegschneiden oder Scheren der lose liegenden (flottierenden) Fäden auf der Rückseite der Gewebe.

Das Scheren der brochierten Gewebe. Die vom Webstuhl kommenden Gewebe zeigen auf ihrer Rückseite die lose liegenden Schußfäden, die nur an den Konturen des gewünschten Figurenmusters fest mit den Kettfäden einbinden. Das lose liegende Stück Schußfaden muß nun abgeschnitten werden, worauf das Muster scharf umrandet auf dem Grundgewebe sichtbar wird. Zum Scheren

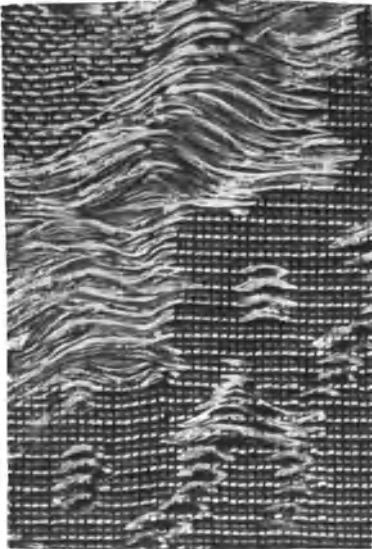


Abb. 24.



Abb. 25.

bzw. Ausschneiden solcher Gewebe bedient man sich entsprechender Maschinen, wie sie etwa die Abb. 26 zeigt. Diese Maschine von C. A. Moritz Schulze in Crimmitschau arbeitet nun in folgender Weise.

Das Gewebe wird im breiten, faltenlosen Zustand über einen Linealtisch straff hinweggeführt, gegen dessen Linealkante das Untermesser des Schneidzeuges in der dem Muster entsprechenden Weise eingestellt wird. Gleichzeitig wird nun durch eine Saugdüse, welche das rotierende Messer zum Teil einkapselt und mit einem Exhaustor in Verbindung steht, an dieser Linealkante ein starker Luftstrom erzeugt, der die Brochéfäden aus dem Gewebegrund anhebt und so dem Schneidzeug zum Schnitt darbietet. Dieser Vorgang des Aufrichtens der Fäden wird oft noch durch entsprechende Bürstvorrichtungen oder auch durch Bürsten oder Klopfen von Hand unterstützt.

Um die Figur von allen Seiten her gleichmäßig kurz und scharf im Broché zu schneiden, ist es nötig, das Gewebe verschiedene Male die Maschine durchlaufen zu lassen und dabei zu wenden, d. h. das Ende, welches vorher vorausgelaufen ist, bleibt beim nächsten Gang das Hinterende. Je nach dem betreffen-

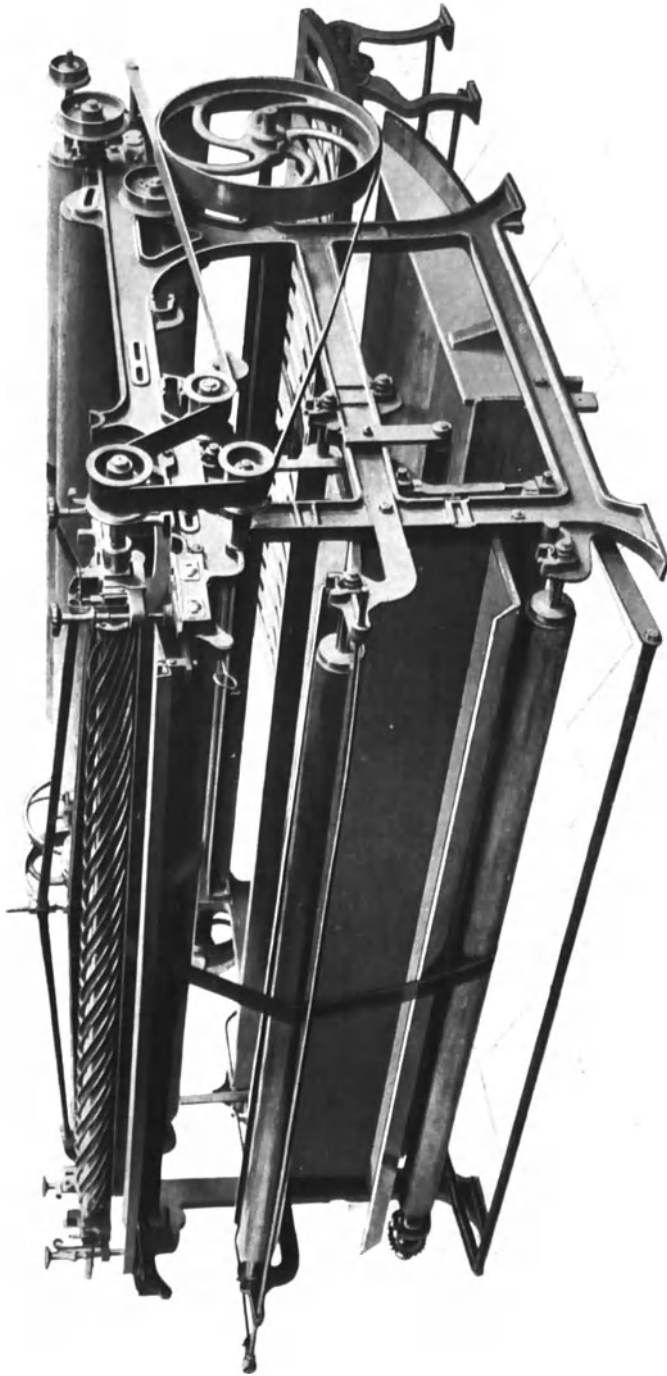


Abb. 26. Ausschneidemaschine.

den Muster läßt man die Ware die Maschine 3 bis 5mal durchlaufen, wobei natürlich auch die Schritthöhe des Messers entsprechend nachgestellt werden muß. Die abgeschnittenen Fäden werden durch den Exhaustor nach einem

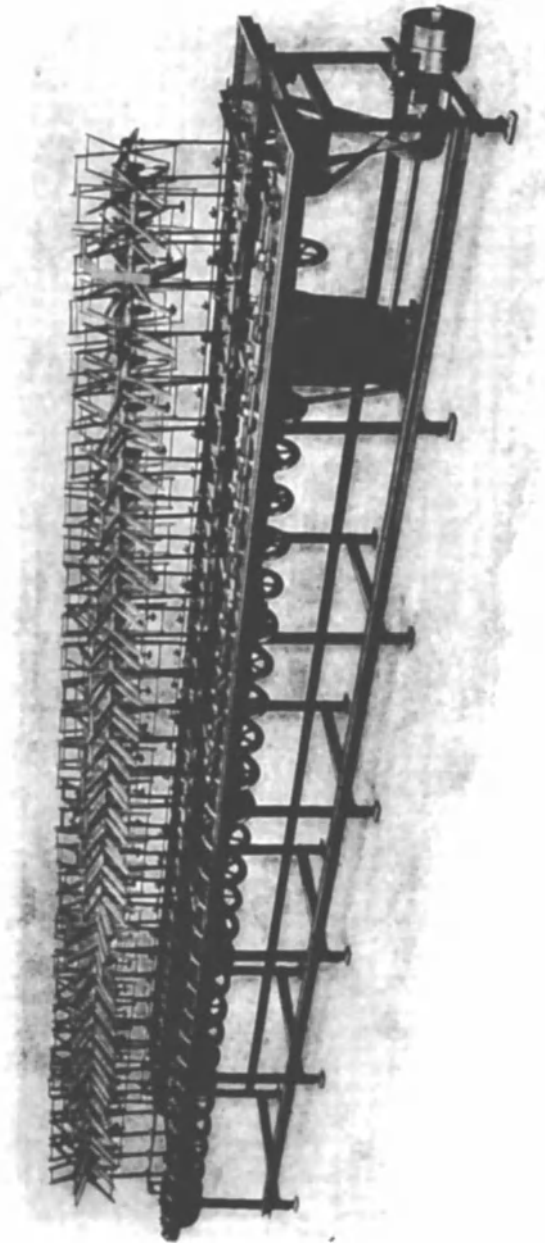


Abb. 27. Windemaschine.

im Freien befindlichen Staubabscheider geführt und dort zur Abscheidung gebracht. Die neueren Maschinen werden noch mit Bürstvorrichtungen, Klopfvorrichtungen und mechanischen Breithaltapparaten ausgestattet, um saubere und fehlerfreie Ware zu erzielen.

Die Maschine eignet sich zum Ausschneiden aller Broché-Waren, sowohl aus Baumwollgarnen als auch aus Kunstseide. Bedingung hierbei ist, daß der Brochéfaden in Richtung des Schusses liegt, damit die Maschine ohne weiteres aufschneiden kann. Liegen die Fäden in Richtung der Kette (z. B. Mull), so bedingt dies, daß diese Fäden vorher von Hand aufgeschnitten werden, so daß also 2 Fäden entstehen, die nur noch mit einem Ende in der Figur des Gewebegundes gebunden sind.

Die Maschine eignet sich zum Ausschneiden von:

Madras - Bagdad - Geweben (Gardinen),

Mulls (sowohl gewebten Kettenbroché als auch gestickten Mulls),

Jacquard-Voile in Madras-Gewebe, also für alle Arten von Broché-Geweben ohne Rücksicht auf das Fasermaterial.

Die Maschine selbst benötigt an Kraft ca. $2\frac{1}{2}$ bis 3 PS, der Exhaustor erfordert, je nachdem wieviel Maschinen gleichzeitig an einem solchen angeschlossen sind, $2\frac{1}{2}$ bis 5 PS. Je nach Art der Ware und des Musters ist die Leistung

der Maschine sehr verschieden, für Broché-Gewebe ist die Stundenleistung ca. 50 bis 80 m fertige Ware, für gestickte Mulls kann diese Leistung noch etwa 30% höher sein.

Windmaschine für Kunstseide von Rudolph Voigt, Chemnitz (Abb. 27). Diese Maschine dient dazu, kunstseidenes Stranggarn auf hölzerne oder Pappspulen mit Seitenscheiben aufzuspulen. Die Bauart der Maschine ist besonders

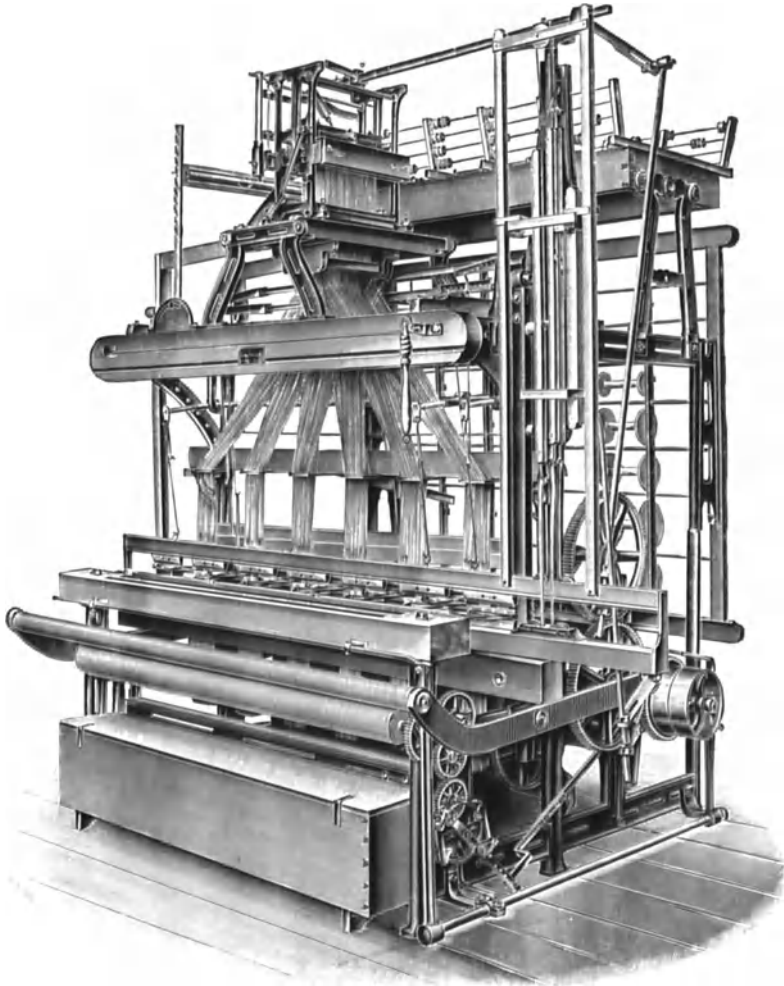


Abb. 28. Bandwebstuhl für gemustertes Gewebe.

den empfindlichen Garnen, zu denen die Kunstseide zu rechnen ist, angepaßt. Die kunstseidenen Garne spult die Maschine deswegen so fehlerfrei, weil nach ihrem Konstruktionsprinzip jede direkt Berührung der zu bewickelnden Spulen mit den Antriebsorganen vermieden ist. Die Durchführung geschieht so, daß die leeren Spulen auf Federspindeln aufgesteckt werden, welche kleine Wirtel besitzen, die ihrerseits auf schmalen Treibrädern aufliegen und von diesen mit der Spindel durch Reibungsanlage in Umlauf gesetzt werden. Dieser Reibungsantrieb der Spulspindeln vermeidet das Abreisen der Fäden, wenn der

Strang sich verfitzt hat bzw. der Kunstseidenfaden hängen bleibt; die Spindel bleibt stehen. Es rutscht dann ihr Antriebswirtel auf dem zugehörigen Treibrade so lange, bis die Spulerin den Faden ausgefitzt hat, man erhält fast knotenfreie Fäden. Die Fadenführung wird durch ein besonderes Steuergetriebe so betätigt, daß die einzelnen Fadenlagen in ihrer Länge dauernd wechseln; hierdurch wird das Einziehen der Fäden an den Spulenden vermieden. Die Maschine kann außer für vorstehenden Hauptzweck auch für das Umspulen von Spulenresten oder Austausch der Bewickelung auf Spulen verschiedenen Durch-

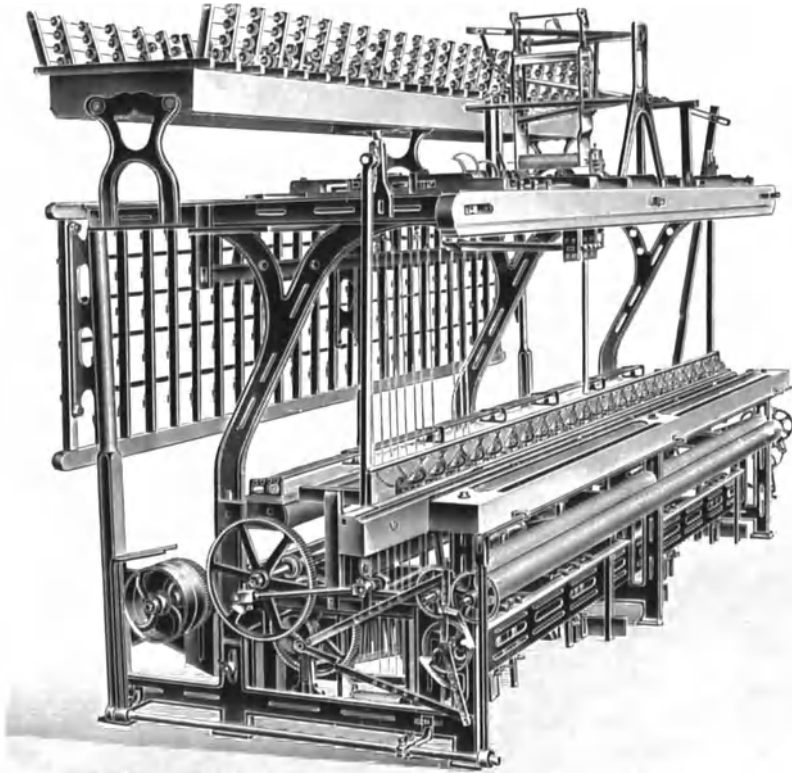


Abb. 29. Bandwebstuhl mit Schaftmaschine.

messers und Randscheiben verwendet werden. Die größten Spulenabmessungen betragen für die Maschine 120 mm Länge und 60 mm Scheibendurchmesser, die normale Spindelteilung beträgt 190 mm. Durch Austausch eines Teiles am Steuerungsgetriebe können auch die Flaschenspulen für die Wirkerei bis zu 190 mm Länge und 60 mm Scheibendurchmesser gefüllt werden. Diese Flaschenspulen eignen sich sehr gut als Vorspulen für Kreuzspulmaschinen und Zwirnrollchen-Spulmaschinen sowie zum Vortreiben der kunstseidenen Garne wie in der Wirkerei gebräuchlich.

Kunstseide zur Verwendung in der Bandweberei. Das kunstseidene Garn findet viel Verwendung zur Herstellung von Bändern, die ja für die Konfektion und den Hutputz in großer Menge benötigt werden. Die gebräuchlichsten Faden-

bindungen sind Taffet, Köper und Atlas, doch kommen auch noch Würfelbindung, Ripsbindung und dgl. in Anwendung.

Die für das Weben erforderlichen Stühle werden nach verschiedenen Systemen gebaut, die sich sowohl durch die Art ihrer Weblade als auch der Vorlage der Kettfadenspulen unterscheiden. Nach dem in Deutschland üblichen Barmer System werden die kunstseidenen Kettfäden auf sogenannten Zettelspulen in einem Gestell dem Webstuhl vorgelagert; die Spulen liegen mit ihren Achsen hierbei parallel zum Webstuhl. Die für den Ablauf des Fadens erforderliche Spannung (Kettfadenspannung) wird an den Spulen durch Bremsung mittels

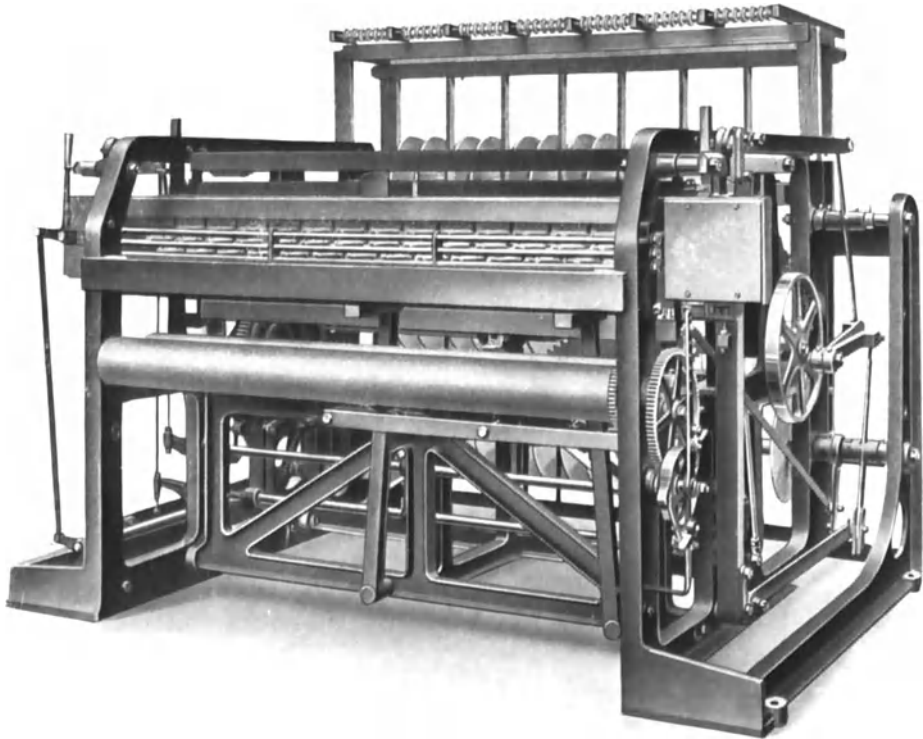


Abb. 30. Schnellläufer-Bandwebstuhl.

Schnuren herbeigeführt. Man webt natürlich gleichzeitig mehrere Bänder auf der gesamten Stuhlbreite, die Anzahl derselben nennt man die Laufzahl des Stuhles. Die Eintragung des Schusses geschah früher mit Hängeladen, jetzt meist mit Kreisläden. Die Bandwebstühle arbeiten mehrschützig je nach der Art der erzeugten Bänder. Die Aufspeicherung der gewebten Bänder erfolgt entweder durch Aufwickelung auf einen Warenbaum oder durch Einlauf in Kästen, wie es jetzt meist üblich ist. Je nach den beabsichtigten Fabrikaten wendet man die Bandwebstühle mit ihren speziellen Ausführungsweisen an. So zeigt z. B. die Abb. 28 Bandwebstühle für gemusterte Gewebe; um eine größere Reichhaltigkeit der Musterung zu erzielen, wird der Stuhl 1- bis 6-schützig gebaut und mit einer Jacquardeinrichtung versehen. Dieselbe ist in üblicher Weise oberhalb des Stuhles angeordnet und wird von diesem betätigt.

Gleichfalls für gemusterte kunstseidene Bänder, z. B. auch für karierte Bänder finden Stühle mit Schaftmaschine Anwendung, wie sie Abb. 29 zeigt. In der Abb. 30 ist ein Schnellläufer-Bandwebstuhl abgebildet, welcher mit 4 bis 26 Schäften arbeiten kann, also bei großer Musterreichhaltigkeit eine bedeutende Produktion aufweist.

Nachdem die Seidenbänder gewebt und von den Stühlen abgenommen sind, findet mitunter eine Ausrüstung derselben statt. Diese Ausrüstung besteht in der Hauptsache in einer Bearbeitung der Oberfläche durch Pressen im leicht angefeuchteten Zustande und unter gleichzeitiger Zufuhr von Wärme. Die hierzu gebräuchlichen Maschinen sind sogenannte Kalandrierer. Es lassen sich mit diesen die verschiedensten Effekte wie Glättung, Prägung (Gaufrier), sowie speziell auch Moirézeichnungen hervorrufen. Das betreffende Muster ist jeweils in eine Stahl-

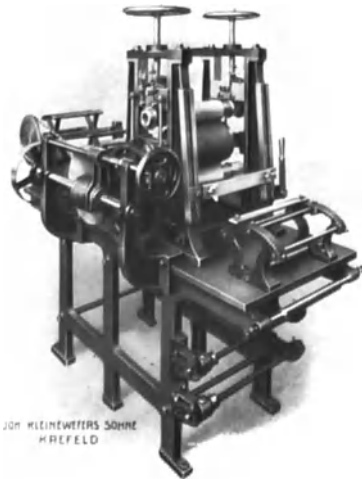


Abb. 31. Band-Moirée-Kalander.

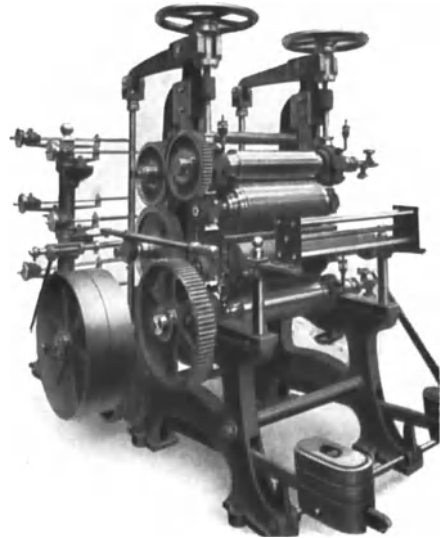


Abb. 32. Band-Glätt-Kalander.

walze eingraviert, die gegen eine Papierwalze gepreßt wird. Das zu behandelnde Band geht zwischen Stahlwalze und Papierwalze durch; da es schwach angefeuchtet ist, gibt es dem Drucke nach, um so mehr, weil es auf der weichen Papierwalze aufliegt und die gravierte Stahlwalze, die geheizt ist, trägt die Prägung ein und fixiert sie.

Die beistehenden Abbildungen zeigen Kalandrierermodelle der Firma Joh. Kleinewefers Söhne, Krefeld, und sollen an Hand dieser Abbildungen die wichtigsten Maschinen besprochen werden. Abb. 31 zeigt einen Band-Moirée-Kalander; er hat den Zweck der Oberfläche der Bänder das bekannte moirée-artige Aussehen zu verleihen. An Stelle des Moirées können auch andere beliebige feine Linienführungen treten. Der Kalander besitzt eine obere und eine untere Stahlwalze, die an ihrer Oberfläche das Muster trägt. Sie ist gebohrt und mit Heizung durch Gas eingerichtet. Die Oberwalze, deren Zapfen in Rollenlagern läuft, wird durch Spindeln mit starrem Druck gegen die Papierwalze angepreßt. Letzteres besitzt eine spezielle Lagerung in Körnern, zwecks völlig genauer Einstellbarkeit.

Auf der Einlaufseite der Bänder sind vor den Walzen zwei Abrollungen mit Spannstäben, Führungsleiste sowie Spanneisen für die Kratzinstrumente vorgesehen. Hinter den Walzen werden die fertigen Bänder durch 2 Abrollhaspeln abgeführt und aufgespeichert.

In Abb. 32 ist ein Band-Glätt-Kalander abgebildet; er dient im allgemeinen dazu, die Oberfläche der Bänder durch eine Art Bügeleffekt völlig zu glätten, wie dies ja für viele Zwecke z. B. Hutputz, Konfektion usw. nötig wird. Der Kalander besitzt 2 polierte Stahlwalzen, die wiederum durch Gas heizbar sind und gegen je eine Papierwalze arbeiten. Das Band läuft zwischen Papier- und Stahlwalzen durch. Die Gewichtsbelastung in Verbindung mit Hebelübertragung gibt den Walzendruck, der hier höher sein muß, an. Die Bänder werden von einem Einlaß kommend durch die Walzen geführt und auf einem freistehenden Wickelgestell aufgewunden. Die Spindeln der Wickelwellen werden mittels Friktion vom Kalander selbst angetrieben.

In Abb. 33 ist ein kleiner Band-Gaufrier-Kalander abgebildet, der in der Hauptsache nur aus einer oberen Stahlwalze und einer unteren Papierwalze besteht. Die Stahlwalze ist hohl und für Heizung eingerichtet, ihre Oberfläche trägt das eingravierte Prägemuster, welches an das Band übertragen werden soll. Um völlig gleiche Umfangsgeschwindigkeit zwischen Stahl- und Papierwalze herbeizuführen, sind beide mit genau gefräßten Rapporträdern verbunden. Hierdurch wird jedes Voreilen der Walzenoberflächen gegeneinander vermieden und die Klarheit des Prägemusters gewährleistet. Die Druckerteilung erfolgt starr durch Handräder und Spindeln auf die Lager der oberliegenden Stahlwalze. Um jedoch die Starrheit des Druckes etwas zu mildern, sind unter die Druckspindeln entsprechend abgestimmte Federn gelegt. Die Bänder werden



Abb. 33. Band-Gaufrier-Kalander.

von der Einlaufseite durch bremsbare Abwicklung und Spannstäbe an die Walzen herangeführt und auf der Gegenseite auf einer Friktionsaufwicklung aufgewunden.

Die Verarbeitung der Kunstseide durch Flechten und Klöppeln, Häkeln und Posamentieren.

Die obigen Arbeitsvorgänge finden besonders viel zur Warenfertigung aus Kunstseide Anwendung und ist demgemäß sowohl die hergestellte Menge als auch die Verschiedenheit der kunstseidenen Waren eine ganz bedeutende. Die Gründe hierzu sind verschieden; sie sind sowohl durch den Charakter des kunstseidenen Fadens als auch durch die besondere Art der Verwendung der hergestellten Fabrikate gegeben. Zunächst schonen obige Arbeitsvorgänge den kunstseidenen Faden, indem übermäßige scharfe Biegung oder besonders große Fadengeschwindigkeit bei viel Reibung vermieden sind; Fadenbrüche und Fehlstellen werden relativ selten. Die Mannigfaltigkeit, die durch die Ansprüche der späteren Verwendung und durch die Leistungsfähigkeit der Maschinen ge-

boten ist, sorgt zudem für eine große Ausbreitung gerade dieser Warengattungen. Zu all diesen Umständen tritt hinzu die verhältnismäßige Billigkeit der geflochtenen, geklöppelten und posamentierten Artikel, sowie die Tatsache, daß die Fabrikate zum Teil nur selten oder gar nicht gereinigt werden. Naßreinigen oder Waschen wird vermieden und durch Spezialreinigung in Großwäschereien ersetzt, die natürlich technisch richtiger arbeitet als der Haushalt. Hierdurch wird der kunstseidene Faden bei seiner jetzigen Empfindlichkeit gegen Wasser sehr geschont, die Festigkeit der Ware, Leuchtkraft und gutes Gesamtaussehen bleiben erhalten. Von den vielen Kunstseidefabrikaten seien im Nachstehenden einige wichtige Artikel herausgegriffen und beschrieben.

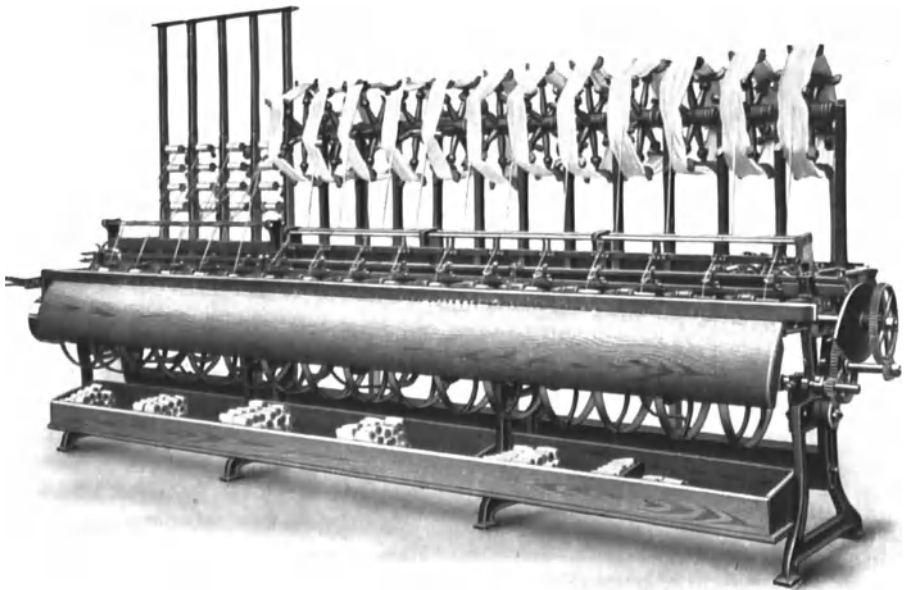


Abb. 34. Spul- und Doubliermaschine.

Das Fadenmaterial, welches Verwendung findet, ist in der Hauptsache folgendes: Kunstseide, auch hier noch Trameseide und Kordonettseide genannt, es ist durchschnittlich $\frac{1}{3}$ billiger als reale Seide.

Naturseide, wiederum in Trame- und Kordonettseide unterschieden, hierzu treten noch Tussahseide und Cuireseide. Sehr häufig findet auch Verwendung merzerisierte Baumwolle, ferner gewöhnliche Baumwollgarne, mitunter auch Wolle als sogenannter Weft.

Als Vorarbeit zur Einleitung der hier beschriebenen Arbeitsverfahren ist das Spulen zu nennen. Die Kunstseide (auch meist die übrigen, oben genannten, Fadenmaterialien) kommt im Strang als sogenannte Zahlen oder Docken in den Handel. Die Zahlen werden vorsichtig auf Haspelräder aufgelegt; die Fitzfäden, welche die Abbindung der einzelnen Fadenzahlen bewirken, werden geöffnet und der Faden abgespult. Zu dieser Arbeit dient eine besondere Spulmaschine, die gleichzeitig auch für das Zusammenlegen, also Doppeln (Doublieren) mehrerer Fäden auf einer Spule eingerichtet ist.

Die Abb. 34 zeigt eine solche Spul- und Doubliermaschine. Diese, sowie die Maschinen nach Abb. 35, 36, 39, 40, 41, 42 werden u. a. von der

Firma Walter Kellner A.-G., Maschinenfabrik in Barmen hergestellt. Wie aus Abb. 34 ersichtlich ist, werden die Stranggarne auf die, oben angeordneten, Haspeln der Spulmaschine aufgelegt. Der Faden läuft über Spannstäbe (für Kunstseide zweckmäßig aus Glas) an die kleinen hölzernen Aufwindespulen heran. Ein Fadenführer (Glas für Kunstseide oder gut emailliertes Eisen) bewirkt die Fadenverlegung auf die gesamte Spulenlänge dadurch, daß sämtliche Führer, auf einer Schiene sitzend, durch ein Exzenter Changierbewegung erhalten und die Spule auf ihre ganze Länge bedecken. Die Holzspulen werden auf Spindeln aufgesteckt, die durch Treibräder in Umlauf versetzt werden. Gewöhnlich sind zwölf Haspel bzw. Spulstellen in einer Maschine vereinigt. Die fertigen Spulen werden in einen hölzernen Kasten auf der Bedienungsseite der Maschine abgelegt. Links an der Maschine wird ein vierfaches Spulengestell sichtbar. Dasselbe dient zur Aufnahme fertiger Spulen, deren Fäden abgerollt werden und auf einer gemeinsamen Spule gedoppelt werden können, wie dies ja für die Erzeugung der Waren auf den folgenden Arbeitsmaschinen oft notwendig wird. Die so gewonnenen Garnspulen werden nun auf die Arbeitsspindeln der folgenden Maschinen aufgesteckt, oftmals in großer Anzahl innerhalb einer Maschine, die Fäden rollen ab und bilden durch den Arbeitsvorgang der Maschine das fertige Fabrikat. Zu diesen Fabrikaten gehört u. a. die geklöppelte Spitze, die ja einen großen Verwendungsbereich besitzt. Die früher namentlich durch Handarbeit hergestellte geklöppelte Spitze wird jetzt auf Maschinen hergestellt, wobei man meist einfädige und zweifädige Fabrikate fertigt.

Die Abb. 35 zeigt eine einfädige Spitzen-Klöppelmaschine. Die Konstruktion ist derart vervollkommen, daß Maschinen zur Aufnahme von etwa 36 bis 120 Spulen (Klöppel) hergestellt werden. Diese Spulen führen sowohl eine Drehung um ihre Achse aus, die der Abrollung des Fadens dient, als auch eine Bewegung in vorgeschriebenen Bahnen, die die Fadenlegung bewirkt, also das Flechten. Den erforderlichen Antrieb erhalten die Spulen durch ein Räderwerk, welches innerhalb zweier Grundplatten angeordnet ist und von einer Zentralstelle aus betätigt wird. Die Gesetzmäßigkeit der Bewegung der Einzelspindeln, die ja das Muster (und damit das Fabrikat) ergibt, wird durch eine Jacquardeinrichtung geleitet sowie durch eine besondere Steuervorrichtung, die radial zum Mittelpunkt des ganzen Rädereystems angeordnet ist. Beim Ingangsetzen der Maschine bildet sich durch die Abrollung der Fäden und deren Verschlingung ein schlauchartiges Gebilde, ein Geflecht. Dasselbe wird an seinen Außenkanten durch einen sog. Mittelfaden zusammengehalten. Die entstehenden Maschen oder Kreuzungsstellen der Fäden werden durch ein, im Zentrum stehendes, Schlägerwerk nach oben geschlagen zur Flechtstelle. Dort befindet sich die sog. Flechtsholle und Dorn, das Fabrikat wird hier fertiggestellt. Über den Dorn hinweg wird nun das schlauchartige Geflecht nach oben an eine Haspel geleitet, welche aufwindet, bis die erwünschte Gesamtlänge erreicht ist. Nun-

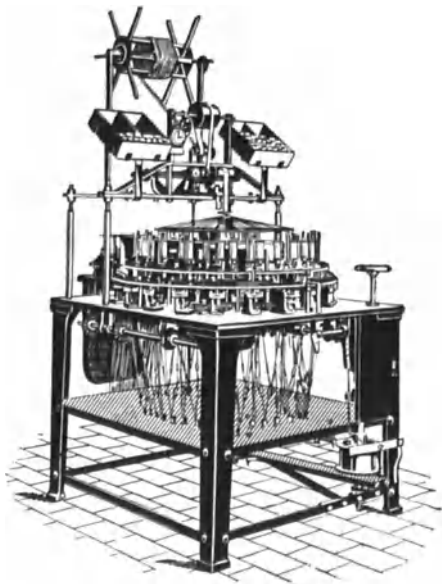


Abb. 35. Einfädige Spitzen-Klöppelmaschine.

mehr wird der Warenschlauch (Spitze) von der Haspel abgerollt, die Mittelfäden, deren Zweck schon erwähnt wurde, werden herausgezogen. Hierdurch

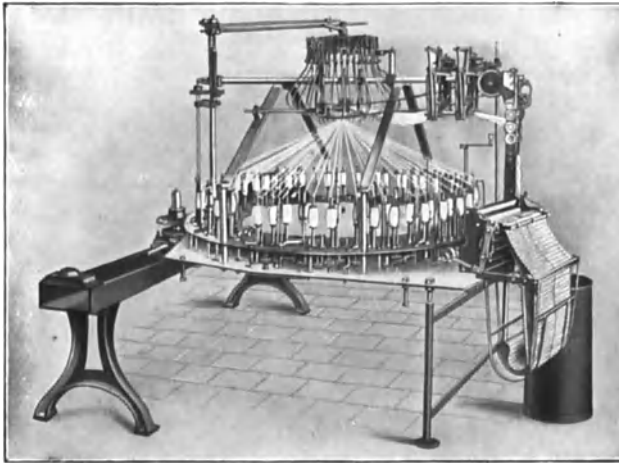


Abb. 36. Klöppelmaschine für zweifädige Spitzen.

wird bewirkt, daß die gefertigte Spitze nicht mehr als Schlauch, sondern als breitliegendes Muster gewonnen ist. Dieselbe erfährt noch eine Ausrüstung einfacher Art, die später beschrieben werden soll. Es sei noch erwähnt, daß bei der großen Zahl gleichzeitig arbeitender Spulen gelegentliche Fadenbrüche doch eintreten können; dieselben würden naturgemäß beim Fortarbeiten Fehlerstellen in der Spitze ergeben. Um dies zu vermeiden, ist eine automatische Einrichtung angebracht, die bei Fadenbruch sofort die Maschine stillsetzt. Bei einem ungefähren Bedarf von $\frac{1}{2}$ PS pro Maschine leistet dieselbe bei feinem Garn etwa 30 bis 40 m. Bei gröberem Garnen 75 bis 100 m Spitze in 10 Arbeitsstunden. Kleinere Betriebe für die Herstellung von Klöppelspitzen besitzen gewöhnlich 500 bis 1000 Spulen, größere etwa 1500 bis 8000, die Großwerke bis 10000 Spulen. Man rechnet bei Lohnarbeit auf je 600 Spindeln eine Person Bedienung, bei Akkordlohn wird es möglich, 1200 und mehr Spulen durch eine Person bedienen zu lassen. Es hat sich als sehr wirtschaftlich erwiesen, die Maschinen ununterbrochen in Tag- und Nachtschichten laufen zu lassen, wobei man 3 Schichten zu je 8 Arbeitsstunden einrichtet. Es vermehrt sich zwar das erforderliche Personal, doch wird die Mehrausgabe an Lohn durch die gewonnene höhere Produktion und den störungsfreien Lauf der Maschinen wieder ausgeglichen. Gerade komplizierte Textilmaschinen, wie die Flechtmaschinen, Tüllwebstühle u. dgl., arbeiten

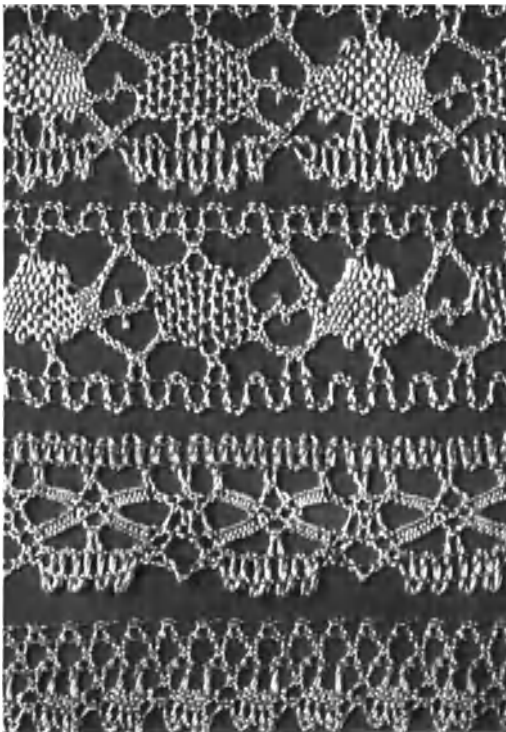


Abb. 37. Einfädige Klöppelspitze.

am sichersten, wenn sie im Beharrungszustand, hier dauernde Bewegung, gehalten werden. Für eine volle Tagesschicht = 3 mal 8 Stunden benötigt man an Personal etwa:

1 Fachmeister und 1 Hilfsmeister, 6 Auffasser, 1 Spulerin (mit nur ca. 8 Std. Arbeitstätigkeit), 3 bis 4 Arbeiterinnen für das Schlagen der Jacquardkarten, das Herausziehen der Mittelfäden aus den gefertigten Spitzen sowie für das Plätten der Spitzen u. dgl.

Außer der vorbeschriebenen einfädigen Klöppelmaschinen sind auch zwei- bis vierfädige ausgeführt und in Betrieb gebracht worden.

Die Abb. 36 zeigt eine Klöppelmaschine für zwei-fädige Spitzen. Die Maschine ist nach dem Zweitellersystem gebaut, d. h. die Antriebsorgane (Zahn-räder) sind zwischen zwei Eisenplatten (Teller) eingebaut und betätigen die Spindeln der Garnspulen, von denen hier 60 bis 120 je nach der Modellgröße aufgesteckt werden können. Abweichend von der Klöp-pel-Maschine für einfädige Spitzen ist hier der Antrieb von seitlich angeordneten, besonderen Arbeitstischen ausgehend. An diese Arbeitstische, die einen gemeinsamen Antrieb mittels durchgehender Welle besitzen (Rinnengetriebe), können mehrere Maschinen angeschlossen werden. Im oberen rechten Teil von Abb. 36 werden Zangen sichtbar, welche die Spitze auflockernd auseinander-

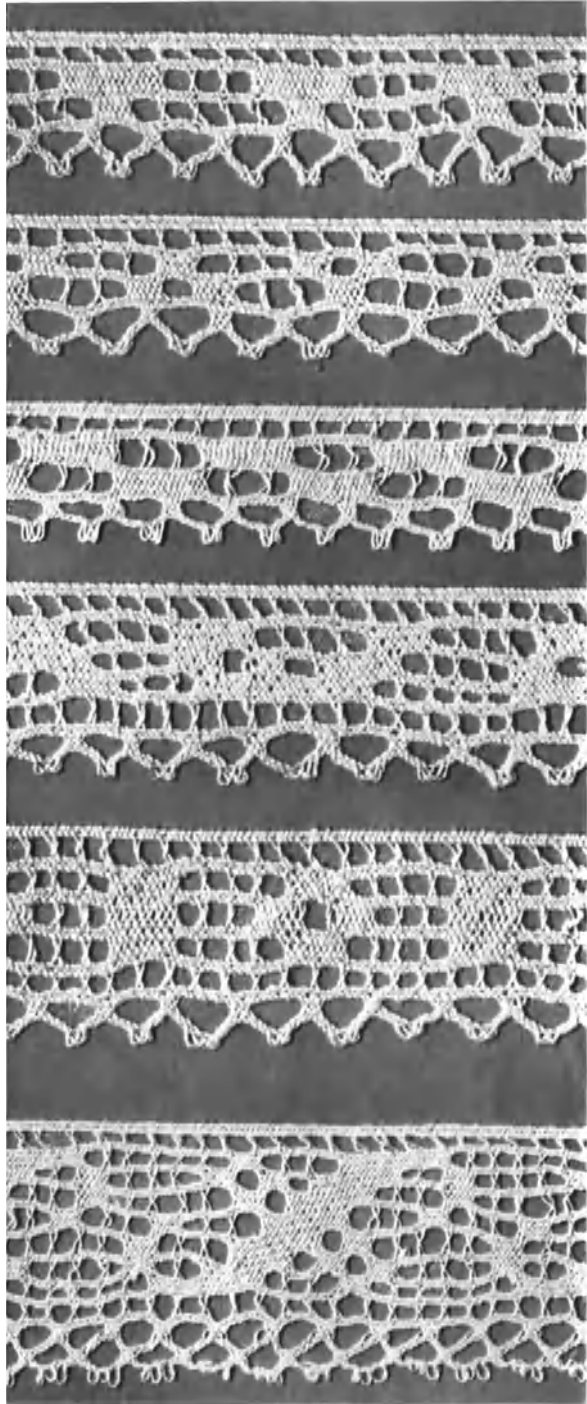


Abb. 38. Mehrfädige Klöppelspitze.

ziehen, ehe sie von den Abzugswalzen ergriffen und in den Sammelkorb geleitet wird. Die Jacquardeinrichtung, welche die Musterung, d. i. Betätigung der Einzelklöppel, bewirkt, wird bei größeren Maschinen geteilt ausgeführt. Hierdurch werden die sonst notwendigen großen Abmessungen der Jacquardmaschinen und der hierzu erforderlichen Karten vermieden, was in vieler Hinsicht vorteilhaft ist. Für die Herstellung der Jacquardkarten wird eine besonders konstruierte Schlagmaschine (siehe Abb. 40) in Anwendung gebracht. Auf dieser wird nach der Musterzeichnung die Karte von einer Arbeiterin geschlagen und die einzelnen

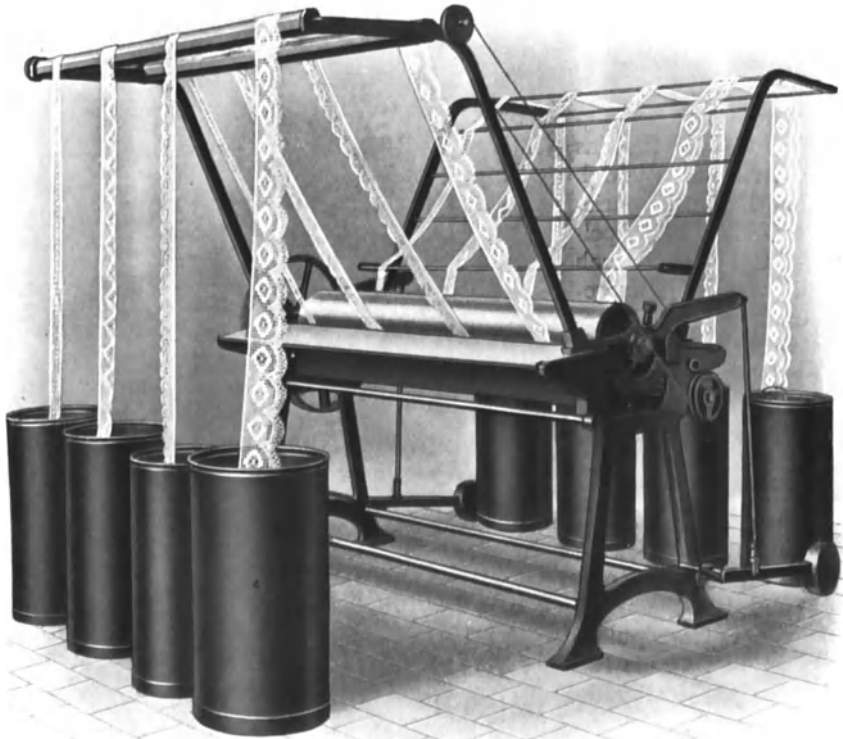


Abb. 39. Automatische Bügel- und Plättmaschine.

Karten durch gegenseitiges Verschnüren an den Rändern zu einer Kette vereinigt und so in die Jacquardeinrichtung der Klöppelmaschine eingehängt.

Die Abb. 37 zeigt verschiedene Muster von einfädiger Klöppelspitze die in Kunstseide ausgeführt ist, während Abb. 38 mehrfädige Spitzen zeigt.

Die im Sammelkorb aus der Klöppelmaschine aufgefangene Spitze wird vielfach noch nachträglich gebügelt oder geplättet. Abgesehen von der Handplätterei, die sehr unzweckmäßig ist, geschieht diese Art der Ausrüstung auf automatischen Bügel- oder Plättmaschinen, wie sie Abb. 39 zeigt. Die geklöppelten Spitzen laufen aus den Fangkörpern (zylindrischen Blechgefäßen) ab über mehrere Spannstäbe einer Einlaßvorrichtung und werden dann

unter Druck an geheizten Flächen vorbeigeführt (Bügelwalzen); hierbei ist vorteilhaft eine schwache Feuchtigkeitzuführung durch Dämpfen vorhergehen zu lassen. Eine, durch Schnurlauf, von der Bügelmaschine angetriebene Walze zieht die bandförmigen Spitzen dauernd ab und läßt sie in Auffanggefäße einlaufen.

Außer den durch Flechten (Klöppeln) herstellbaren Spitzen werden nun auch Flechtmaschinen für die Anfertigung von Litzen, Tressen und Schnüren (Abb. 42) angefertigt. Die angewendeten Materialien sind in der Hauptsache Seide und Kunstseide, jedoch auch Baumwolle und sog. Eisengarn (scharf gezwirnte Baumwollgarne), ja sogar Gummifäden für die Erzeugung von Gummibändern. Die einzelnen Maschinen unterscheiden sich namentlich durch

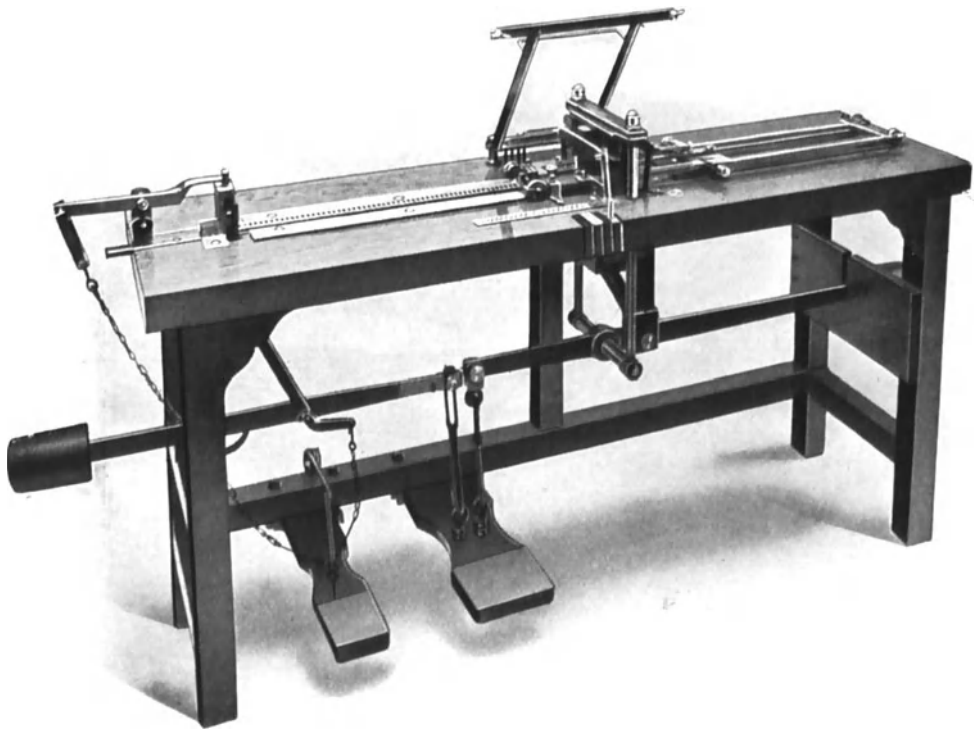


Abb. 40. Schlagmaschine.

die Anordnung der Flügel- oder Treibräder für die Betätigung der aufgesteckten Garnspueln. Man bezeichnet Maschinen mit gerader Spulenzahl als Kordelmaschinen, solche mit ungerader Spulenzahl als Litzenmaschinen. Mitunter baut man auch Kombinationsmaschinen, auf denen man wechselnd Litze oder Kordel und Litze herstellen kann. Das letztere System vereinigt in sich drei verschiedene Arten von Maschinen, die für verschiedene Flechtbreiten bzw. Durchmesser von Schnüren geeignet sind. Damit diese Kombinationsmaschine für verschiedene Größen benutzbar wird, werden leicht auswechselbare Versetztstücke mitgeliefert. Unter die Maschinen mit ungerader Spulenzahl, also die Litzenmaschinen, gehört auch diejenige zur Herstellung von Gummilitzen bzw. Bändern. Die Maschine, wie sie Abb. 41 zeigt, verarbeitet in der Hauptsache Kunstseide, Baumwolle und Eisengarn. Namentlich die besseren Aus-

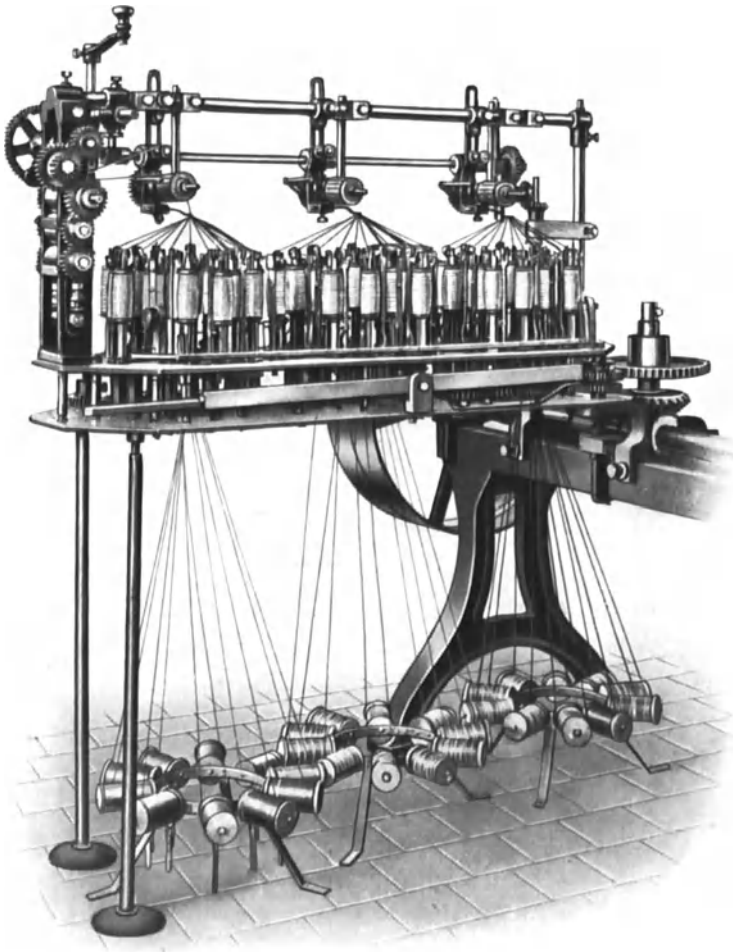


Abb. 41. Gummilitzenmaschine.

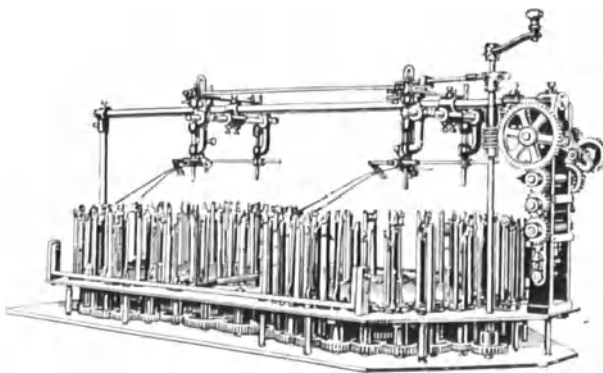


Abb. 42. Flechtmaschine.

führungen der Bänder, zu denen die elastischen aus Gummi und Kunstseide gehören, bilden einen umfangreichen Fabrikationsartikel. Derselbe findet viel Anwendung zu Strumpf- und Huthaltern u. dgl. Die Gummilitzen-Maschine nach Abb. 41 zeigt im oberen Teil ein dreiköpfiges Flechtwerk für die Aufnahme der Garnklößen. Dieselben werden wiederum durch ein Räderwerk innerhalb der

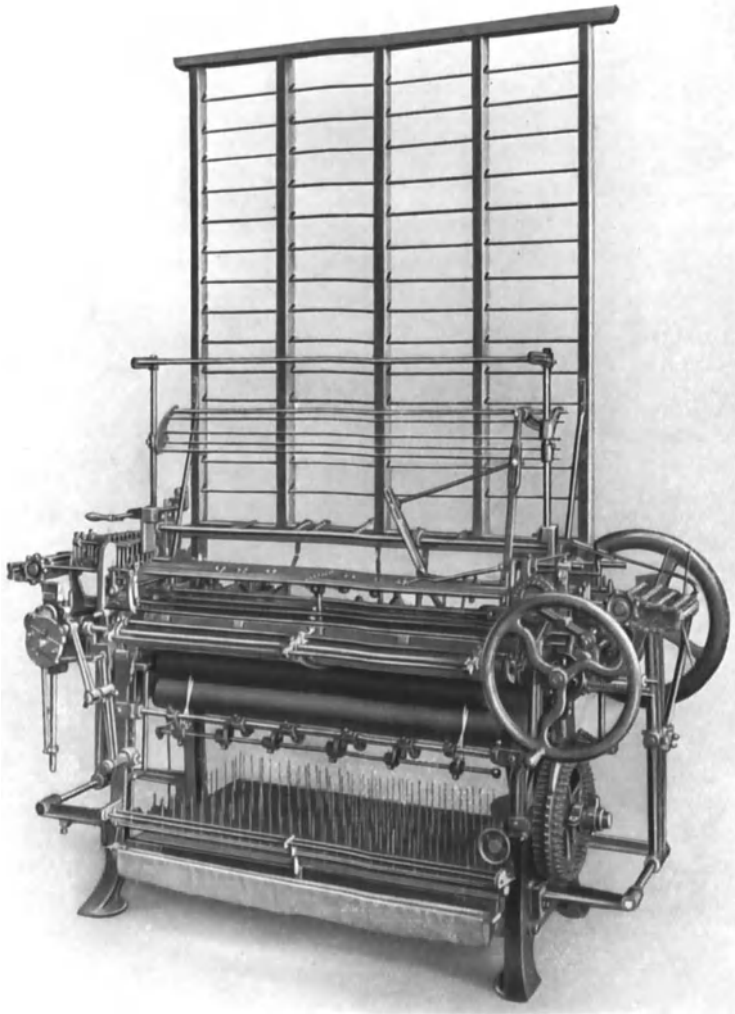


Abb. 43. Häkelmaschine.

beiden eisernen Grundplatten betätigt. Der Antrieb derselben, somit auch der ganzen Maschine, geschieht von einem Zentralantrieb (Rinnengetriebe) aus. Derselbe gestattet mittels seiner durchlaufenden Welle eine ganze Reihe Maschinen anzuschließen und somit Antrieb und Bedienung zu vereinfachen. Die zur Fabrikation erforderlichen Gummifäden befinden sich auf Spulen unterhalb der Maschine. Für jeden Flechtkopf ist ein Spulengestell mit mehreren Spulen angeordnet. Die Gummifäden laufen von den Spulen ab und werden nach oben

durch die hohlen (gebohrten) Bolzen des Räderwerkes durchgeführt bis sie an der Flechtstelle mit den Garnen umflochten werden und somit sich die Gummibandlitze bildet. Dieselbe wird durch eine Walzenabzugsvorrichtung (links sichtbar) aus der Maschine herausgezogen und in die Auffangkörbe eingeleitet.

Eine Maschine, welche ganz besonders zur Verarbeitung von Kunstseide geeignet ist, ist die Häkelmaschine, siehe Abb. 43, welche ein Modell der Firma Sander & Graff in Chemnitz darstellt. Sie verdankt ihre Entstehung den Wünschen, eine der handgehäkelten Spitze möglichst ähnlichen Nachahmung auf der Maschine zu fabrizieren. Da die Maschine in ihrer Eigenart das Material außerordentlich wenig anstrengt, ist sie besonders zur Verarbeitung von Kunstseide resp. anderer Materialien in Gemeinschaft mit Kunstseide geeignet. Auf diese Weise lassen sich kunstseidene Spitzen, Gurte, Bänder, Hutputz,

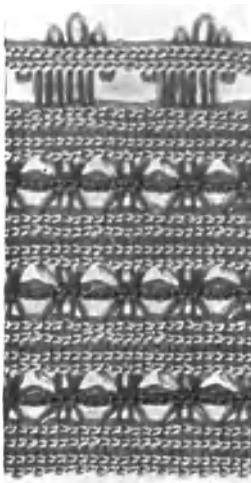


Abb. 44.

Netze, Fransen, Besätze für Strickwaren, Ornamente für Möbelstoffe, Galons usw. herstellen, wie sie die Abb. 44 und 45 darstellen.

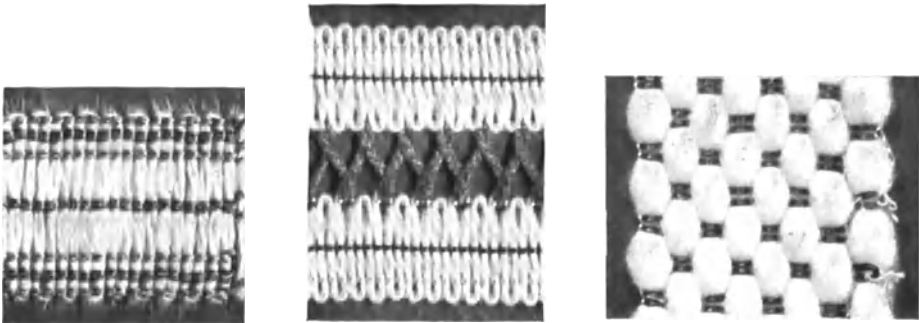


Abb. 45.

Die Arbeitsweise der Maschine ist folgende:

Die Nadelbarre *A* (siehe Abb. 46) wird durch einen Exzenter nach vorn in der vom Pfeil angegebenen Richtung bewegt. *B* stellt den sog. Kamm dar, welcher das Nadelbett einer Strickmaschine ersetzt. Die Lochnadeln *C*, welche auf der Lochnadelschiene *D* befestigt sind, legen die von unten kommenden Häkelfäden in die Haken der Zungennadeln ein. Beim Zurückgehen der Nadeln wird die Masche gebildet. Das Muster wird von den von oben und von vorn durch die Schnurenführer *F* kommenden Fäden gebildet. Diese Schnurenführer bewegen sich, während die Nadeln die Masche bilden, über eine oder mehrere Nadeln hinweg. Vor dem Kamm befindet sich eine Abschlagschiene *G*, welche

es verhindert, daß die vorgehenden Nadeln die an ihnen hängende Ware mit nach vorn zu nehmen. An der Maschine selbst können verschiedene Apparate angebracht werden, welche die Mustervielseitigkeit den herzustellenden Waren anpassen. So kann man bis zu 40 cm lange Fransen herstellen, welche durch einen weiteren Apparat gleich auf genaue Länge geschnitten werden. Mit Hilfe des Schneckenhaus-Apparates kann man spiralförmige Muster arbeiten. An stelle der Schnurenführer angebrachte Messer bewirken, daß ein plüschähnlicher Stoff fabriziert werden kann. Die normale Arbeitsbreite der Häkelmaschine ist 1 m, dagegen werden auch 200 cm und 50 cm breite Maschinen hergestellt.

Herstellung gestrickter Schnüre aus Kunstseide. Solche Schnüre finden vielseitige Anwendung zum Umsäumen von Kissen, Verzierung von Kleidungsstücken, Ausputz von Hüten u. dgl.

Man stellt die verschiedenartigen Schnüre aus Kunstseide u. a. her auf einer Maschine, wie sie die Rundstrickmaschine „Liliput“ (Abb. 47) der Firma Sander & Graff A.-G. in Chemnitz zeigt. Auf derselben lassen sich kunstseidene gestrickte Schnürchen in verschiedenen Größen, ein- bis vierfarbig, mit und ohne Einlage fertigen, wie Abb. 48 zeigt.

Das Prinzip dieser Maschine ist das jeder anderen Rundstrickmaschine. Sie besitzt automatischen Warenabzug, sowie die Einrichtung, die Ware in der Maschine wenden zu können, so daß das Innere nach außen zu liegen kommt, wodurch ein besonderer Effekt hervorgerufen werden kann.

Bei Verarbeitung von Kunstseide leistet die Maschine bis zu 100 m Schnüre in der Stunde.

Die Anfertigung von Posamenten aus Kunstseide. Die Posamenten sind eine Art textiler Schmuckgegenstände, sie werden benötigt zur Verzierung, zur Umrahmung bzw. Besatz anderer Textilfabrikate. Es gehören hierzu namentlich Fransen, Borten, Besätze, Schnuren, Quasten, Rosetten und Knöpfe sowie Flechtwerke und schließlich Tressen, Litzen und Bänder.

Nach ihrem Hauptbestimmungszweck als Verzierungen zu dienen, ist es natürlich, daß im allgemeinen die Posamenten aus glänzenden und durch Farbgebung vorteilhaft auffallenden Materialien gefertigt werden. Zu diesen gehörten bis vor kürzerer Zeit die reale Seide und schließlich die merzerisierten Baumwollgarne. Leider stehen der Verwendung der natürlichen Seide mit ihrem hohen Preis die niedrigen Gebote der Posamentenabnehmer ungünstig gegenüber. Dieser Übelstand wird noch verschärft durch das wechselnde Verhalten der Mode, die sehr oft keine Verwendung von Verzierungen (also Posamenten) begünstigt. Mit dem Aufkommen und den wesentlichen Verbesserungen der Kunstseide war nun ein Material gewonnen, welches beste Eignung für Posamentenherstellung mit billigem Preis vereinte, wodurch eine gewisse Belebung der

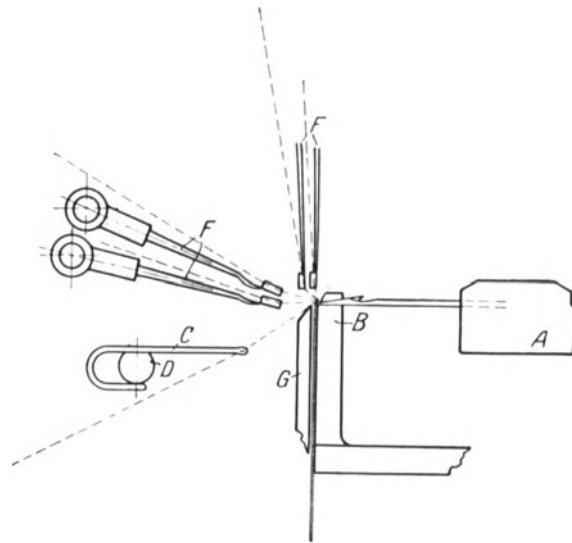


Abb. 46.

Posamentenfabrikation eintrat. Von den sehr vielseitigen Artikeln, welche die Posamentenindustrie anzufertigen in der Lage ist, sollen hier nur diejenigen hervorgehoben werden, die entweder ausschließlich oder zum größten Teil Kunstseide verbrauchen.



Abb. 47. Rundstrickmaschine Liliput.

Zu diesen Artikeln gehört vornehmlich die sog. Chenille. Nach ihrer Fertigstellung besteht die Chenille aus zwei Fäden (Biesen), zwischen denen kurze Stückchen von Kunstseidefäden eingelegt sind. Diese werden festgehalten durch das Zusammendrehen (Zwirnen) der Biesen. An Stelle der Biesen aus Textilfäden können auch schwache Drähte (Blumendraht) angewendet werden. Man erhält dann die sog. Drahtchenille.

Die Verwendung der Chenille (siehe Abb. 49) findet statt für das Weben von Chenilletüchern und -decken (*I*), für den Hutputz (*I*), Konfektionszwecke, zu Fransen für Lampenschirme und Quasten (*III*). Ein besonderes Feld für die Verwendung von Chenille ist die Industrie künstlicher Blumen; hier werden u. a. Weidenkätzchen (*II*) Tulpenblätter, Haselnußtrauben und ähnliches nachgeahmt. In ähnlicher Weise bedient sich die Spielwarenindustrie der Chenille zur Herstellung von kleinen Tierfiguren wie Kätzchen und Äffchen u. dgl. (Abb. 50 *IV*). Es werden hier entsprechende Stücklängen von Drahtchenille abgeschnitten und durch Biegen von

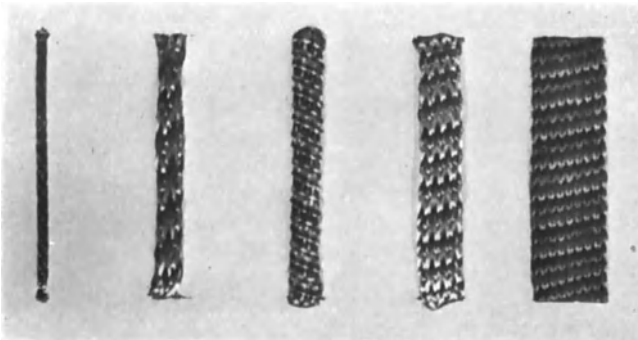


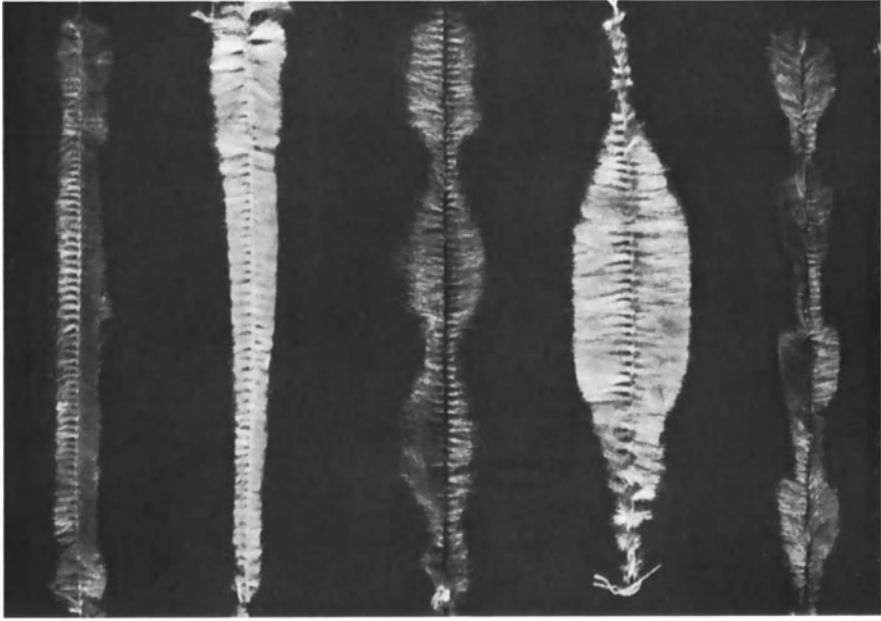
Abb. 48.

Hand in die Form des Tierkörpers gebracht. Diese Formung geschieht meist in der Heimindustrie, welche entsprechend billig arbeitet, um diesen Massenartikel absatzfähig zu machen. Die für die Chenillefabrikation erforderliche Kunstseide hat meist 180er und 300er Titer. Es wird vorwiegend Viskose-seide verwendet, doch

kennt man für wohlfeile Massenartikel eine ordinäre Kunstseide, die in der Posamentenindustrie als Plauschseide bekannt ist.

Der Arbeitsvorgang der Chenille-Erzeugung. Als Vorarbeit hierzu ist zu-

nächst das Abspulen der Kunstseide von der Docke auf Scheibenspulen anzuführen; eine Arbeit, welche die Spulmaschine (Abb. 34) leistet. Hierauf folgt das



I II III

Abb. 49.

Abspulen der Fäden mehrerer (sechs bis acht) solcher Scheibenspulen auf eine gemeinsame kleine Scheibenspule (doublieren). Von den so erhaltenen Spulen werden bis drei Stück auf jeden der beiden Spinnteller der eigentlichen Chenillemaschine aufgesteckt.

Die Abb. 51 zeigt eine solche Chenille-Spinnmaschine der Firma Ed. Klammt in Buchholz in Sa. Für das Verständnis der nachfolgenden Beschreibung diene die Systemskizze nach Abb. 52. Die Maschine ist mit zwei Spinntellern 1 zur gleichzeitigen Fertigung von vier Chenillefäden eingerichtet. Die Arbeitsweise der Maschine ist folgende. Nachdem die drei kleinen Kunstseidespulen 2 auf den Spindeln des Spinntellers aufgesteckt sind, werden die drei ablaufenden doublierten Fäden 4 an das Ende der Hohlspindel 5 geführt, auf welcher der Spinnteller befestigt ist und mit ihr in raschem Umlauf versetzt wird. Durch die Hohlspindel werden zwei Drähte 6 gezogen, die von einer gebremsten Rolle ablaufen.



IV
Abb. 50.

Sie haben die Bestimmung, nur als versteifender Tragekörper bis zur Schnittstelle 7 zu dienen. Gleichzeitig werden auch zwei baumwollene Twistfäden 8 durch die Hohlspindel durchgeführt sowie durch die am Ende derselben befindliche Zunge 9, die ebenfalls hohl ist und einen Außendurchmesser hat, welcher für die Stärke des herzustellenden Chenillefadens bestimmend ist. Am Ende der Zunge sind zwei Druckrollen 10 vorgesehen, in ihren Eindrehungen laufen die aus der Hohlspindel und Zunge kommenden Twistfäden 8 und die Drähte 6 und werden von dem später zu schildernden Transportwagen fortgezogen. Um jede Druckrolle läuft nun von außen herein ein zweiter Twistfaden 11, der ebenfalls am Transportwagen angeknüpft und von diesem fortgezogen wird. Beim Um-

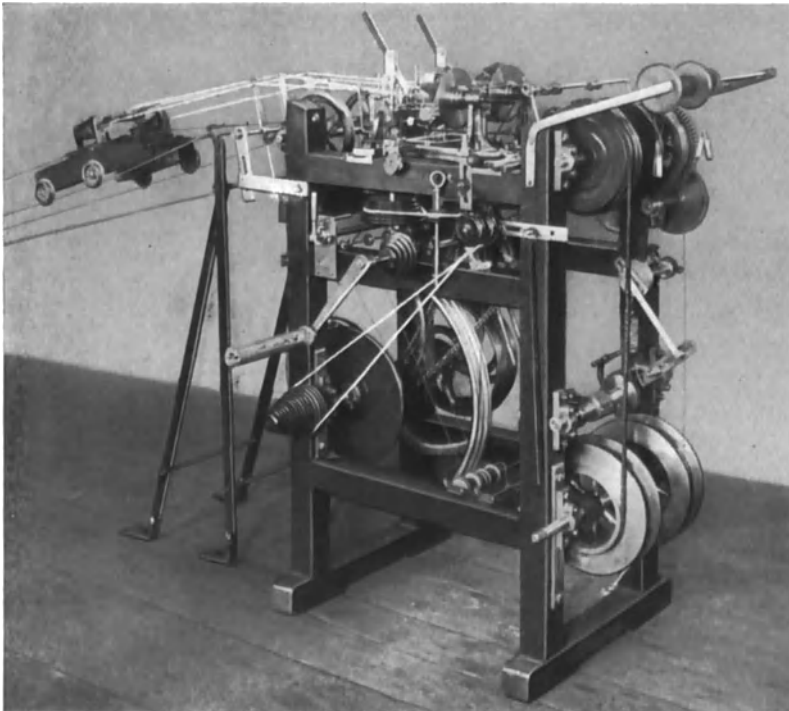


Abb. 51. Chenille-Spinnmaschine.

lauf des Spinttellers rollen nun die drei Kunstseidespulen 2 ihre doublierten Fäden 4 ab und überwickeln die aus der hohlen Zunge 9 austretenden zwei Twistfäden 8 und zwei Drähte 10, sie spinnen sie vollständig ein. Direkt hinter der Preßstelle der beiden Druckrollen schneidet nun ein Messer 12 die kreisförmige Kunstseidenbewicklung 13 durch, so daß zwei halbkreisförmige Bogen entstehen. Dieselben befinden sich zwischen innerem 8 und äußerem 11 Twistfaden, die man sofort durch Drehbewegung ihrer Anknüpfhaken am Transportwagen zusammendreh (zwirnt). Hierdurch sind die halbkreisförmigen Stücke Kunstseide fest durch die zusammendrehen Twistfäden eingebunden. Sie richten sich zu kurzen geraden Stücken aus, die radial zur Achse der beiden Twistfäden büschelförmig nach allen Seiten herausstehen. Die Transportdrähte 6 trennen sich unmittelbar an der Schnittstelle vom Fadenlauf, indem sie nach unten gehen und zurückgeführt werden. Der eben beschriebene Vorgang verläuft so, daß er gleich-

zeitig zwei Chenillefäden *A* und *B* pro Spinnteller erzeugt; die Maschine also vier Chenillefäden. Der Transportwagen, der die entstehenden Chenillefäden ab-
 zeitig zwei Chenillefäden *A* und *B* pro Spinnteller erzeugt; die Maschine also vier Chenillefäden. Der Transportwagen, der die entstehenden Chenillefäden ab-
 zieht, legt einen Weg von ca. 12 bis 15 m zurück, was einer ebenso großen vorläufigen Länge des Fadens entspricht. Diese jeweils fertig gesponnenen vier Fäden werden abgenommen und zwischen Haken mit schwachem Durchhang eine Nacht lang aufgehängt um einen gewissen Ausgleich der Spannungen zu erzielen, der durch die Drehung hineingekommen ist. Steht das in der Beschreibung erwähnte Schneidmesser still in bezug auf die Mittelachse des Spinntellers, so wird ein zylindrischer Chenillefaden erzeugt wie ihn Warenbild Abb. 49 I zeigt. Wird jedoch das Messer durch eine Sondereinrichtung aus seiner Festlage in der Spinntellerachse nach rechts oder links verschoben, so entsteht ein Chenillefaden der verschiedenen lange Fadenbüschel zeigt wie im Warenbild Abb. 49 II. Die Messerbewegung kann periodisch erfolgen und führt so zur Erzeugung von Façonchenille (Abb. 49 III).

Da es für die spätere Verwendung der Chenille wichtig ist, daß der Faden keine oder nur ganz wenig Drehneigung zeigt, wird er auf einem sog. Drehrad zurückgewunden. Nach dieser Behandlung liegt der Faden gerade, er zeigt kein Bestreben mehr, sich zu verschlingen und ist somit für weitere Verwendung geeignet.

Die Konstruktion und Wirkungsweise des Drehrades veranschaulicht Abb. 53. Auf einer fahrbaren Grundplatte *1* erhebt sich ein Arm *2*, der in der Mitte ein Zahnrad *3* mit Handgriff *4* zum Fortdrehen der oberen Spinnhaken *5* trägt. All diese Spinnhaken tragen kleine Zahnräder *6* die mit dem großen Zahnrad *3* im Eingriff stehen. Die aufzudrehenden Chenillefäden *7* werden nun mit ihren Endschlingen einerseits in feststehende Haken an der Wand, andererseits in die Spinn-

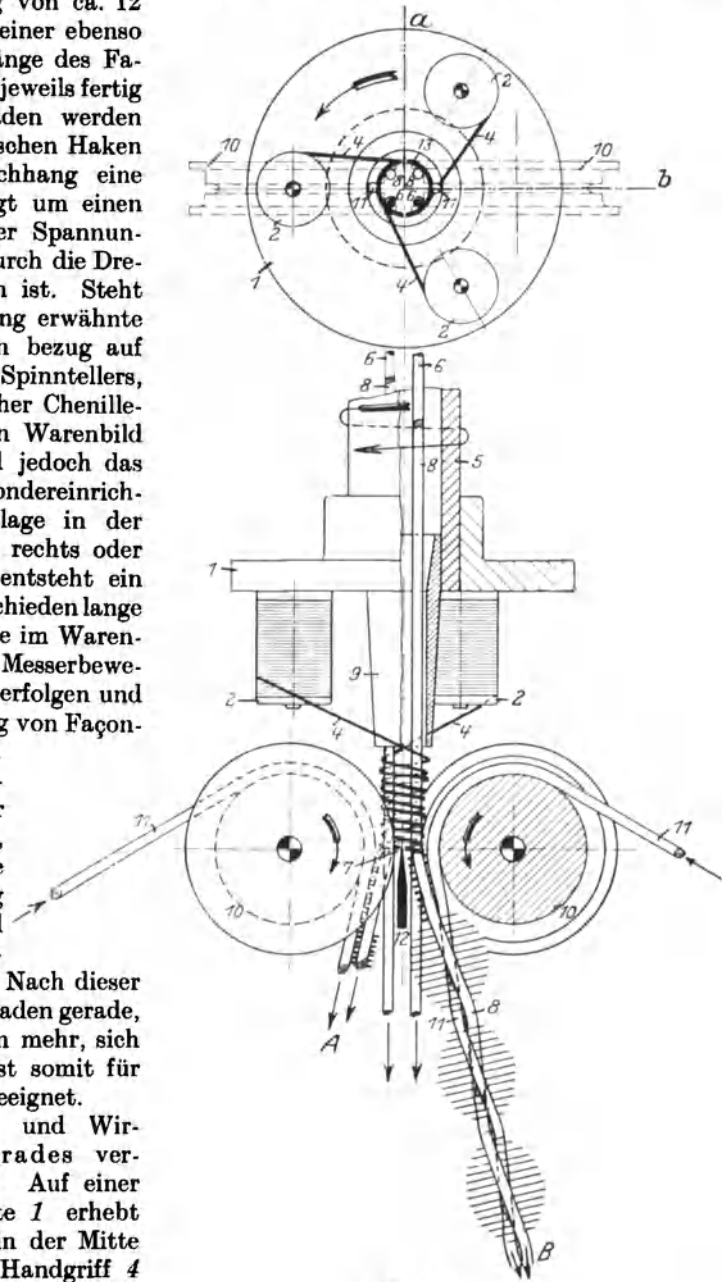


Abb. 52.

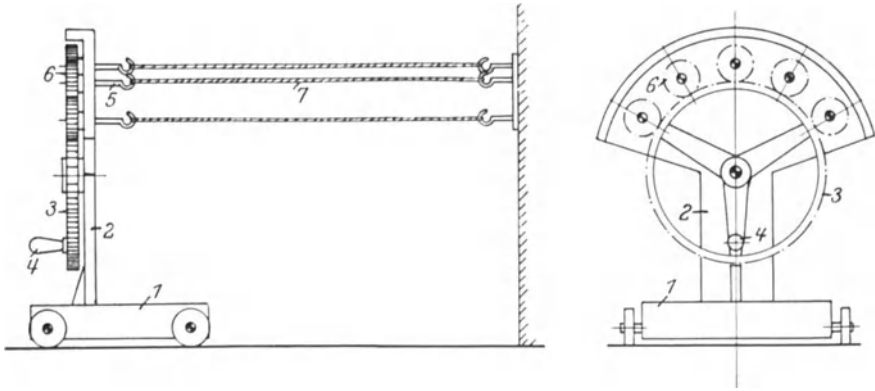


Abb. 53. Drehrad.

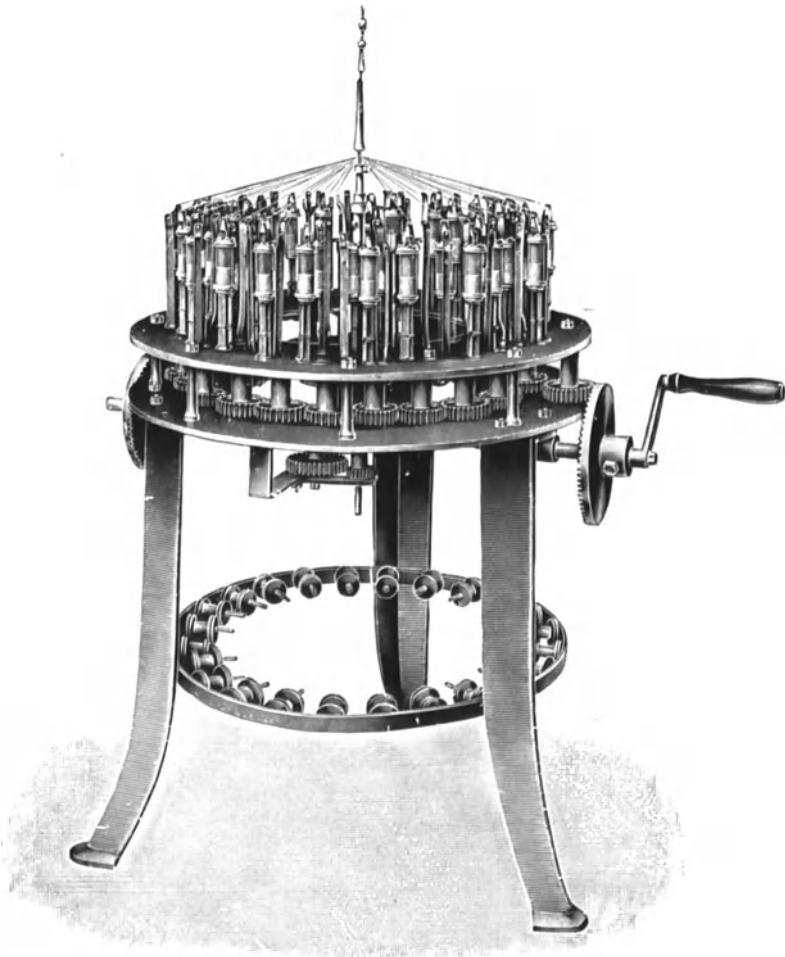


Abb. 54. Klöppelmaschine.

haken 5 am Drehrad eingelegt. Dreht man jetzt am Handgriff des gemeinsamen Antriebszahnades, so werden alle eingelegten Chenillefäden gleichzeitig aufgewunden; die Längenveränderung wird durch Verschieben des fahrbaren Drehrades ausgeglichen. Nach dem Abnehmen der Fäden sind diese ohne innere Spannung, sie rollen sich nicht mehr zusammen und verschlingen sich nicht. Der Chenillefaden ist somit fertiggestellt.

Die Herstellung von umklöppelten Formen. Die Kunstseide findet große Anwendung zum Umklöppeln von festen Rundkörpern aus Holz, Watte oder Pappe. Als Material findet meist zweifache 180er Kunstseide Anwendung. Es gehören hierzu Knöpfe, Eicheln, Oliven, Erbsen u. dgl., wie sie teils zur Konfektion für die Schirm- und Lampenindustrie, sowie für die Ausschmückung der Polstermöbel Verwendung finden. Die Abb. 54 zeigt eine derartige Klöppelmaschine

der Firma Ed. Klammt, Maschinenfabrik, Buchholz i. Sa. Die Abbildung läßt erkennen, daß es sich um eine Maschine handelt, die auf zwei eisernen Grundplatten eine große Anzahl (36 bis 72) Klöppelspulen trägt; die im Kreise um eine Mittelachse angeordnet sind. Der Antrieb der gesamten Spulen findet durch ein Räderwerk zwischen den Grundplatten statt, welches gemeinsam von einer Handkurbel und konischem Räderpaar betätigt wird. Die von den Klöppeln abgegebenen kunstseidenen Fäden laufen schräg nach oben zur Mittelachse, wo sie über die eingelegten Festkörper (Knöpfe aus Holz usw.) ein schlauchartiges Geflecht bilden. Ist ein Knopf überflochten, so wird ein neuer eingelegt, der nun seinerseits überflochten wird. Zwischen je zwei Festkörpern bildet sich eine Einschnürung, so daß das ganze nach oben gezogenen Produkt einer Perlenschnur gleicht. An den dünnen Einschnürstellen wird dann durchgeschnitten, und die freien Fadenenden werden in die Bohrung der Holzform unter Zugabe von Leimwasser eingestopft und festgehalten. Diese Arbeit wird vielfach von Kindern in der Heimindustrie ausgeführt.

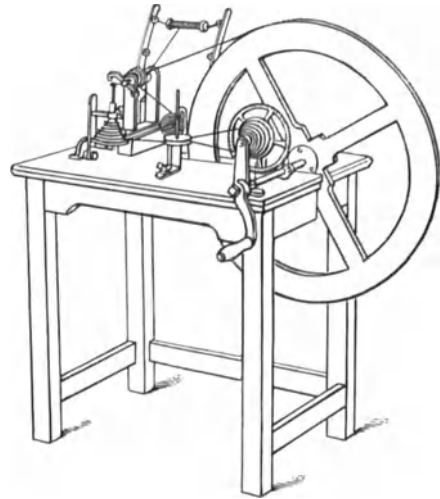


Abb. 55.

Für kleinere Knöpfe wird das Umspinnen mit Kunstseide angewendet. Die Abb. 55 zeigt die hierzu erforderliche Einrichtung. Auf eine rotierende Spindel, die durch Schnurlauf ihren Antrieb vom gemeinsamen Handrade bekommt, wird der Holzknopf mit seiner Bohrung aufgesteckt. Seitlich zu diesem Knopf und rechtwinklig zur Achse desselben dreht sich der Spinnflügel, der den Seidenfaden auf den rotierenden Holzknopf in ganz dicht nebeneinander liegenden Windungen auflegt. Der Zufluß des Spinnfadens erfolgt durch die Hohlachse (Pfeife) von oben her, wo er von einer Spule abläuft. Die Hohlachse mit fest daran verbundenem Spinnflügel trägt eine Schnurrolle, die durch einen Rundriemen vom Handrad in Drehung versetzt wird.

Die Strickerei von Kunstseide.

Anwendungsarten des kunstseidenen Fadens. Ganz allgemein ist ja außer dem Weben das Stricken eine der ältesten Bindungsarten für Fäden zur Herstellung von Warenkörpern. Ausgehend vom Stricken mit Handnadeln hat sich diese

Technik durch Ausbildung der entsprechenden Maschinen ausgezeichnet vervollkommenet. Die Handstrickerei wird trotz ihres Vorzuges, die Strickgarne bei der Verarbeitung sehr zu schonen, nur ganz wenig noch angewendet wegen ihrer geringen Leistungsmöglichkeit. Die den Faden schonende Handarbeit hatte zudem

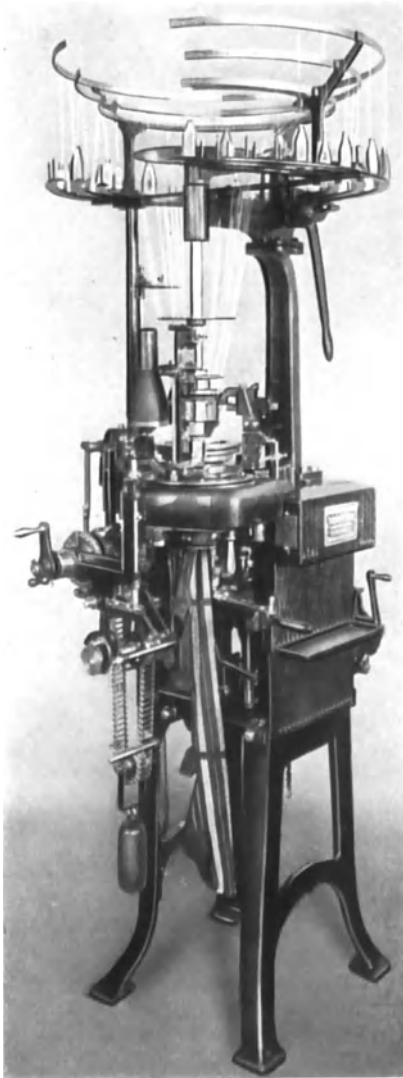


Abb. 56. Rundstrickmaschine.

nur diese Bedeutung für Wollgarne, wo sie bei der Fertigung von Strümpfen u. dgl. Anwendung findet. Feinere Garne, zu welchen die Kunstseide gehört, eignen sich schlecht für die Handstrickerei, da die Finger und die Nadeln zu plump sind für solche Arbeiten. Für die Strickerei kommt die Kunstseide sowohl rein als solche als auch mit Wollfäden zusammengezwirnt für das Gesticke in Anwendung. Diese aus Wolle und Seide gezwirnten Fäden nennt man mouliniert und findet bei der Färbung derselben die Farbaufnahme nur beim Wollfaden statt, der Kunstseidefaden behält sein Aussehen (vielfach weiß). Schon hierdurch tritt eine gewisse Effektbildung ein, der stumpf wirkende Wollfaden kontrastiert gegen den glänzenden und helleren Seidenfaden. In anderer Weise wird Kunstseide beim Stricken durchgängig als schmückender Bestandteil verwendet, die Festigkeit und die Wärme des fertigen Stückes liefert die Wolle. Solche schmückende Anwendung der Kunstseide findet z. B. statt durch Plattieren. Das ist ein flächenartiges Auftreten des mit den Wollmaschinen verbundenen Kunstseidefadens auf der Schauseite des Warenstückes. Die Flächen können dann ihrerseits wieder durch die Mechanismen der Strickmaschinen die verschiedenartigsten Muster bilden, deren Vielseitigkeit weiterhin durch Anwendung verschieden gefärbter Fäden erhöht werden kann. Sind die vorstehenden Beispiele der Anwendung von Kunstseide für die Schauseite der gestrickten Waren bestimmt, so findet mitunter auch das gerade Gegenteil statt. Es werden beispielsweise wollene Damenjacken (Pullover), die zum Überziehen über weiße Stoffblusen bestimmt sind, an der Innenseite

(Rückseite) völlig mit weißer Kunstseide belegt (plattiert) um ein Abreiben (Abfärben) der Wollfarbe auf die Kleidung zu vermeiden. Der hierbei größere Verbrauch von Kunstseide erhöht naturgemäß auch den Preis, der jedoch wegen der Vorteile: Nichtabreiben der Wollfarbe und bequemes Einschlüpfen in die Ärmel von anspruchsvolleren Käufern bewilligt wird.

Eine besonders beliebte Anwendung des kunstseidenen Fadens zum Schmücken

bildet nun auch die Anwendung der Jacquard-Einrichtung an der Strickmaschine. Es wird durch diese möglich, Wirkungen zu erzielen, die den gleichnamigen Fabrikaten der Weberei kaum nachstehen. Für gewisse Zwecke, Gobelin-Imitationen, Kleider, Kissen, Möbelbezüge, Decken u. dgl. wird sogar ein weiches Aussehen ermöglicht durch die runde Strickmaschine im Gegensatz zu der ebenflächigen Webware. Weitere Verwendung der Kunstseide beim Stricken findet statt bei der Erzeugung von Gasglühlichtstrümpfen. Hier dient der kunstseidene schlauchförmige Körper nur zur Aufsaugung der Leuchtsalze, er wird später durch Verbrennung wieder zerstört. Die Leuchtsalze bleiben dann in der Form des Gestricktes zurück und erglühen bei der Erhitzung in den bekannten Glühlichtbrennern. Auf die besonderen Eigenheiten solcher kunstseidener Körper soll später bei den speziellen Rundstrickmaschinen eingegangen werden, wie sich ja die erzeugten Fabrikate am besten im Zusammenhange mit der Schilderung der Fabrikationsmaschinen beschreiben lassen.



Abb. 57. Strumpfmuster.

Abb. 59. Strumpfmuster mit „Corona“ hergestellt.

Das Verhalten der Kunstseide beim Strickvorgang. Die jetzt verwendeten Kunstseidearten vertragen den Vorgang des Strickens durchaus; ihre Fadenbeschaffenheiten sind den Ansprüchen, die Zug, Reibung und Biegung hervorrufen, vollkommen gewachsen. Um für gewisse Feinheiten und Fabrikate dem Faden eine größere Elastizität und Schmiegsamkeit zu geben, findet eine Anfeuchtung der Spulen oder ein Gleiten des Fadens über Paraffinrollen statt. Beide Verarbeitungsarten werden nicht immer angewendet und bedürfen guter Erfahrungen um Erfolg zu verbürgen. Das Paraffinieren ist bedenklich, sowie etwa nach dem Stricken noch ein Färbeprozess folgen soll. Die Farbaufnahme würde durch den Paraffinüberzug behindert sein. Die Anwendung von Spezialölen oder -mischungen ist ebenfalls üblich geworden und verbürgt gewisse Erfolge. Im allgemeinen gelingt der Strickvorgang gut, wenn die Kunstseide ein Fabrikat von bester Fadengüte ist und wenn die Arbeitsgeschwindigkeiten in richtigen Grenzen gehalten werden bei glatter Beschaffenheit aller Fadenführungsstellen. Besonders wichtig ist eine zwar schwache aber gleichmäßige Feuchtung des kunstseidenden Fadens.

Die Strickmaschinen. Diese Maschinen unterscheiden sich von den ähnlichen Wirkmaschinen durch den besonders gearteten Arbeitsvorgang bei der Maschenbildung sowie durch die fast allgemeine Anwendung von Zungennadeln. Die

beiden Hauptarten von Strickmaschinen sind Flach- und Rundstrickmaschinen, die nach ihrer Betätigung Hand- oder Motormaschinen sein können.

Rundstrickmaschinen. Das Charakteristische dieser Maschinen ist die Fertigung einer schlauchförmigen Ware, wozu in erster Linie Strümpfe, Socken, Selbstbinder u. dgl. gehören. Die Kunstseide ist ein sehr gesuchtes Material für diese Warengattungen, erstens wegen ihrer Feinheit, Schmiegsamkeit und Glätte und zweitens wegen ihres Glanzes und der lebhaften, leuchtenden Farbgebung. Die im Laufe der Entwicklung des kunstseidenen Fadens gemachten Fortschritte haben auch die Verwendung von ausschließlich Kunstseide immer mehr ermöglicht. Artikel wie Strickbinder verwenden die Kunstseide rein; wird bei diesen doch keine große Anforderung an Festigkeit, Widerstand gegen Abscheuern u. dgl. gestellt. Als weitere Erleichterung kommt der Fortfall des Waschens in Frage; der Strickbinder wird eben so lange getragen als er im Aussehen befriedigt und dann abgelegt. Sind kunstseidene Artikel stärkerer mechanischer Beanspruchung ganz oder teilweise ausgesetzt, so findet mitunter eine Verstärkung durch eingestrickte Baumwollgarne, namentlich Seidenflore statt. Beispielsweise werden Strümpfe am oberen Rand und an der Ferse und Spitze oft in dieser Weise verstärkt und gegen vorzeitige Zerstörung geschützt.

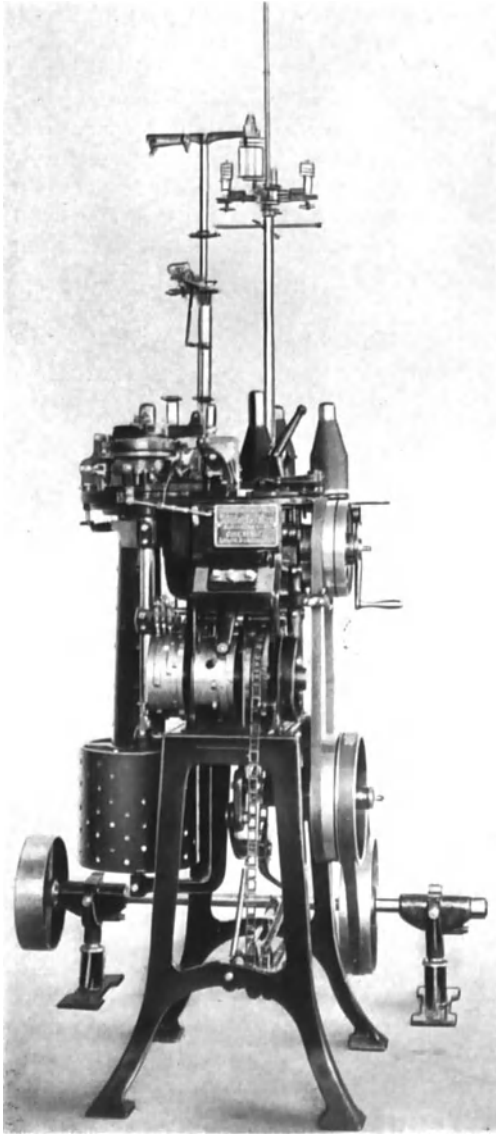


Abb. 58. Rundstrickmaschine „Corona“ für kunstseidene Strümpfe und Socken.

Rundstrickmaschine der Firma Schubert & Salzer in Chemnitz. Die Maschine arbeitet mit Zungennadeln, welche in einem Arbeitszylinder geführt sind, der durch den Antrieb in Drehung versetzt wird. Die vorgelegten Garne sind auf einem Spulengestell oberhalb der Maschine angebracht und laufen die Fäden über Führungsschienen nach unten zum Arbeitszylinder.

Die Abb. 56 zeigt eine solche

Hier werden sie von den Zungennadeln gefaßt und zur Masche gebunden. Die Betätigung der Nadeln, d. h. das Ergreifen der Einzelfäden und ihr Einbinden in die Masche wird von Schloßmechanismen bewirkt, an welchen der Arbeitszylinder sich vorbeidreht. Die Nadeln besitzen Vorsprünge die auf Schrägflächen des Schlosses auflaufen und somit die Nadel hochschieben, daß sie den Faden ergreifen kann; bei der Senkung der Nadel erfolgt dann die Bildung und Einbindung der Masche in den Warenkörper. Dieser vereinfacht beschriebene Vorgang gestattet nun durch Anwendung besonderer Nadeln und Schlösser unter gleichzeitiger Verwendung verschiedener Garne, die von oben zulaufen, eine außerordentlich große Vielseitigkeit in der Warenfertigung. Eine Fülle von Musterungen weisen dementsprechend die Waren auf, die auf solchen Rundstrickmaschinen erzeugt werden. Abb. 57 zeigt eine Socke, die auf dieser Maschine

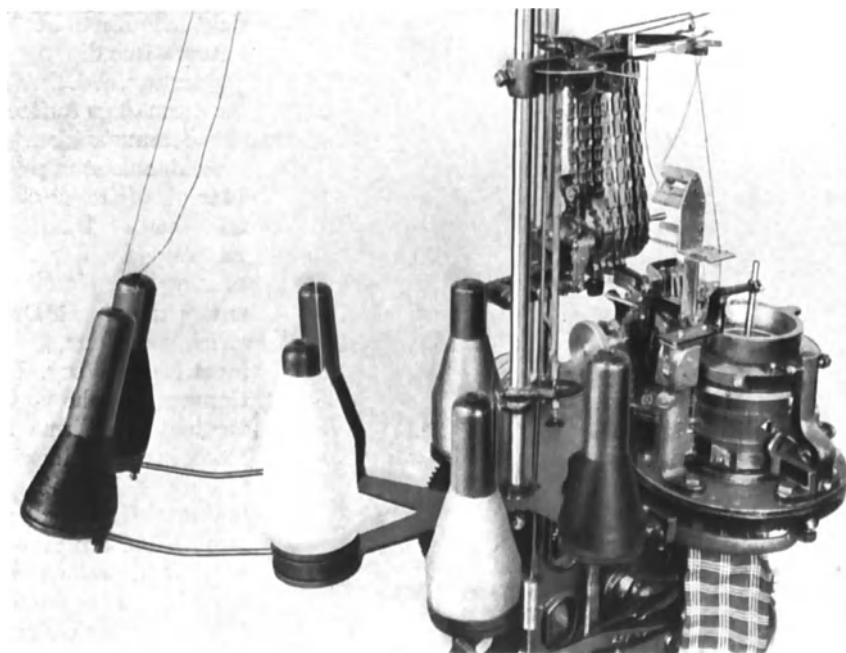


Abb. 60. Strickmaschine mit Ringelapparatur.

gearbeitet wurde, bei dieser sind Ferse und Spitze verstärkt, ebenso das Oberteil; die Strumpflänge und der Oberfuß zeigen aufplattierte Längsstreifen, die in Kunstseide als Schmuck aufgesetzt werden. Bei reinen Kunstseidestrümpfen pflegt man Hochferse, Doppelsohle, Ferse und Spitze durch festeres Material (Seidenflor) zu verstärken. Als mittlere Lieferung rechnet man etwa 2 Dtzd. Paar pro Tag bei 18er Nadelteilung. Die Abb. 58 zeigt das Modell „Corona“ der vorerwähnten Firma; die Maschine fertigt speziell kunstseidene Strümpfe und Socken in glatter oder plattierter Ware mit den üblichen Verstärkungsmöglichkeiten an den besonders beanspruchten Stellen (Ferse usw.). Als besondere Eigenheit verleiht die Maschine dem gestrickten Strumpf an der Rückseite eine imitierte Naht. Diese Imitation wird gewünscht, um dem Strumpf das Aussehen von sog. Cottonware zu geben, welche im Handel hochwertiger angesehen wird (siehe später unter Cottonmaschinen). Die Leistungsfähigkeit einer solchen Maschine (22er Teilung) beträgt pro Tag etwa 2 Dtzd. Paar Strümpfe bzw. Socken.

Sollen reicher ausgestattete Muster gefertigt werden, etwa wie Abb. 59 zeigt, so wird zweckmäßig eine Maschine mit Ringelapparaten ausgestattet. Die Abb. 60 zeigt eine derartige Bauart, welche mit vier Fadenführern ausgerüstet ist, um ebensoviele andersfarbige Schmuckfäden in den Strumpf einzuarbeiten. Aus der Abb. 60 wird ersichtlich, wie die Ware unten aus dem Nadelzylinder austritt und sowohl Längs- als Querstreifen besitzt, links seitlich sind die Spulhalter mit



Abb. 61.

Abb. 62.

den einfarbigen Spulen für das Grundgestricke (einfarbig) und den verschiedenfarbigen Spulen für die Schmuckfäden angeordnet. Die im oberen Teil der Maschine ersichtliche Kette betätigt automatisch die gesamte Musterung, d. h. das mustermäßige Auftreten der Schmuckfäden. Die Maschinenleistung bei 18er Nadelteilung beträgt etwa 2 Dtzd. Paar pro Tag. Bei der Verarbeitung von Kunstseide auf derartigen Rundstrickmaschinen, namentlich bei sog. Plattierungen (siehe vorher) versieht die Firma ihre Maschinen mit einer feinfühligsten Fadenbremse für den Unterleg- und Deckfaden, um eine Vibration desselben vollständig zu vermeiden. Diese Fadenbremse macht die Fabrikation unabhängiger von der Härte des Gespinstes. Was die verwendeten Garnstärken anlangt, so kommen für 18er Nadelteilung etwa 2/60er

Flor als Grundfaden und Kunstseide von 120 bis 150 deniers als Deckfaden in Anwendung, für feinere Teilung (20er) nimmt man vielfach 2/80er Flor als Grundfaden, als Deckfaden Kunstseide von 100 deniers, Nadelteilungen von 22 verwenden oft als Grund 2/100er Flor und als Decke Kunstseide von 100 bis 120 deniers. Werden rein kunstseidene Strümpfe erzeugt, so verwendet man auf Rundstrickautomaten meist Kunstseide von 120 bis 150 deniers; äußerst bis etwa 180 deniers, je nach der Qualität der Strümpfe.

Ein kunstseidenes Fabrikat, welches auf den Rundstrickmaschinen in kolossalen Mengen hergestellt wird, sind die Gasglühlichtkörper. Die Abb. 61 und 62

zeigen rohe, gestrickte Gasglühlichtkörper in verschiedener Ausführung der Maschen, Abb. 63 veranschaulicht eine spezielle Strickmaschine für Glühlichtstrümpfe der Firma C. A. Roscher, Maschinenfabrik in Mittweida i. Sa. Zur Herstellung der Gasglühlichtstrümpfe sei zunächst folgendes bemerkt: Man verwendete früher meist die Ramiefasern hierzu, in neuerer Zeit jedoch viel Kunstseide. Den Grund zur Einführung der Kunstseide als Glühkörper gab namentlich die beobachtete Eigenschaft derselben nach dem Brennen elastisch zu bleiben. Gerade dieses Verhalten eignet den kunstseidenen Körper bestens zum Widerstand gegen die hohen Temperaturen und die mechanische Anstrengung der Preßgasflamme. Die Ramiefaser wird nach dem Brennen hart und spröde. Die Kunstseide verlangt allerdings höhere Konzentrationen der Leuchtsalzlösungen und längere Zeit zur Aufsaugung. Die Abb. 63 zeigt eine solche Glühstrumpfstrickmaschine mit Handbetrieb, welche pro Stunde etwa 20 bis 30 m Schlauch liefert, entsprechend 80 bis 100 Glühstrümpfen, motorbetriebene Maschinen liefern zirka 35 m Schlauch dieser Art.

Der kunstseidene Strickbinder, der ja in seinem Aussehen allgemein bekannt ist, bildet ebenfalls ein Fabrikat der hierzu besonders geeigneten Rundstrickmaschinen.

Die Abb. 64 zeigt eine Konstruktion der Firma C. A. Roscher, Mittweida i. Sa. Diese Maschine stellt eine Schlauchware her, als solche arbeitet man Strickbinder, Kragenschoner und Schals. Die Kunstseide kommt für diese Fabrikate rein in Anwendung, ohne Beifügung verstärkender Baumwoll- oder Florfäden. Dies ist ja gut

möglich, da keine starke Beanspruchung stattfindet und ein Waschen auch nicht. Die Billigkeit der Fabrikate gestattet einen Aufbrauch nach kurzer Zeit. Die verwendeten kunstseidenen Garne sind meist zweifach 180er Kunstseide; werden für gewisse (feste) Waren doch Grundfäden aus Flor angewendet, so nimmt man meist zweifach 40er Flor, als Deckfäden je nach Umständen 120er bis 150er Kunstseide (150 Deniers). Die Maschinen besitzen in ihrer normalen Ausführung die Einrichtung, die Maschen selbsttätig fester oder lockerer zu arbeiten. Das

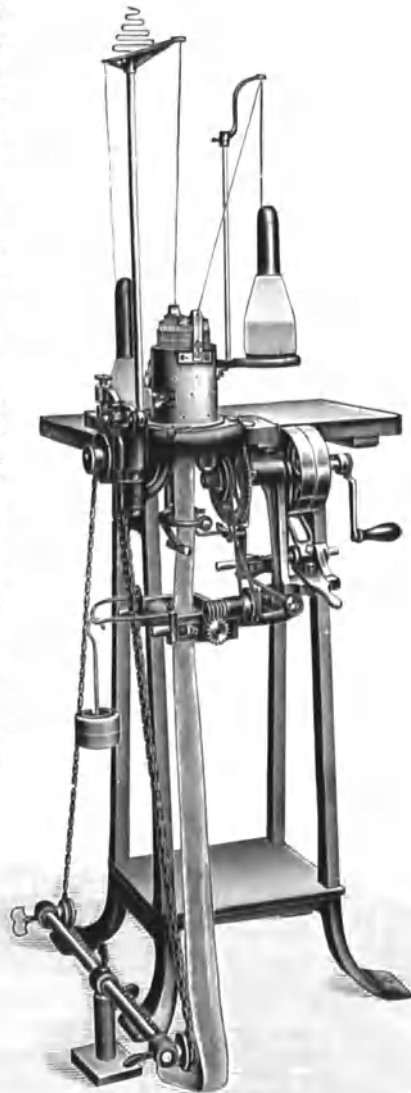


Abb. 63. Glühstrumpfstrickmaschine mit Handbetrieb.

wird nötig, um gewisse Teile einer Ware, etwa die Kragenanlage des Strickbinders, fester und dichter zu arbeiten. Die lose vorn gebundenen Enden werden lockerer gearbeitet, um ein gefälliges, perliges Aussehen herbeizuführen. Die sonstige Vielfältigkeit der Maschinen ist eine ganz bedeutende. Um beispielsweise Zick-Zack-Muster herzustellen, erhält die Maschine besondere Musterräder, welche die Nadeln in entsprechende Wirksamkeit versetzen, in ähnlicher Weise können andersfarbige Langstreifen und Diagonalmuster in die Ware eingearbeitet werden. Die von den Maschinen kommenden Warenstücke mit

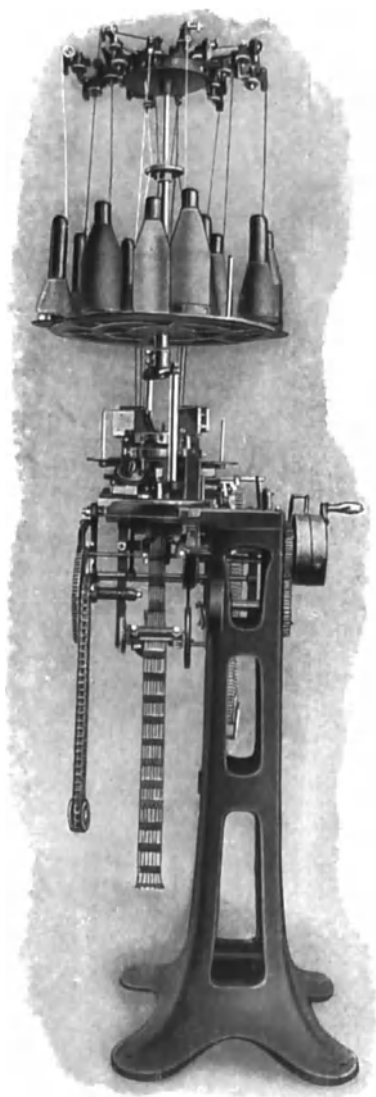


Abb. 64. Rundstrickmaschine zur Erzeugung von Krawatten, Kragenschonern und Schals.

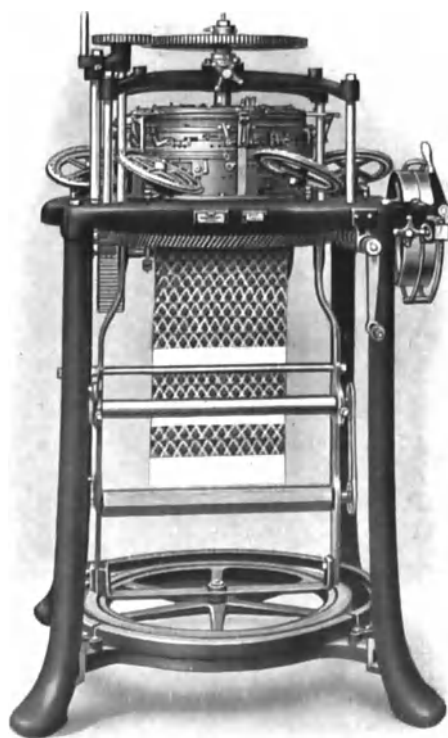


Abb. 65. Buntmuster-Rundstrickmaschine.

Fest- bzw. Lockerarbeit, z. B. Strickbinder, erfahren nachträglich an den festgearbeiteten Stellen eine Nachbehandlung durch Plätten, um die Maschengefüge noch dichter zu machen.

Bundmuster-Rundstrickmaschine der Chemnitzer Strickmaschinenfabrik A.-G. in Chemnitz (siehe Abb. 65). Diese Maschine dient zur Herstellung von nahtloser und Schneidware für die bekannten Strickartikel wie Sweater, Jacken, Westen,

Kleider usw.; also für Waren, die in farbiger oder Maschenmusterung ausgeführt werden sollen.

Die Maschinen haben einen Durchmesser von 8 bis 30 Zoll und sind mit vier, sechs oder acht Arbeitssystemen ausgerüstet. Jedes System besitzt ein Musterrad, welches indirekt durch Hilfsnadeln auf die Arbeitsnadeln wirkt, d. h. sie in Arbeitsstellung bringt. Hierdurch wird ermöglicht, nur eine Sorte Nadeln im Zylinder zu verwenden; man erhält dabei stets eine ganz einwandfreie, gleichmäßige Ware. Die Mustermöglichkeiten sind fast unbegrenzt und können die Muster in kurzer Zeit gewechselt werden. Dies geschieht durch Auswechseln von Lamellen und Musterrad oder durch bloßes Einsetzen von schon vorbereiteten Rädern. Es besitzt die Maschine außerdem einen Kettenschaltapparat, der es ermöglicht, jede Musterung von einer Stückart in die andere überzuführen. Dieser so vereinfachte Mustermechanismus bedeutet einen Hauptvorteil der neuen Maschine; das Schlagen und die Vorbereitung von Jacquard-Karten fällt vollkommen fort. Die Maschine arbeitet ohne jede Musterkarte. Die hier zwangsläufig angetriebene Rippescheibe gewährleistet gleichmäßige Nadelstellung. Dies bedeutet einen Vorteil gegenüber Systemen, wo die Riemenscheibe vom Zylinder durch Knaggen mitgenommen wird.

Der Zylinder der Maschine läuft um, die Spulen stehen fest, die Schloßstellung erfolgt zentral von einer Stelle aus. Selbsttätige, stoßfreie und schonende Warenaufwicklung sowie selbsttätige Abstellung bei Fadenbruch oder sonstiger Störung ist vorhanden. Die Ware in rechts und rechts liegt aufgeschnitten ungefähr doppelt so breit wie der Zylinderdurchmesser beträgt bei Verwendung normaler Garnstärken. Die Leistung der Maschine ist bei achtstündiger Arbeitszeit bei Maschinen entsprechend 10er Flachmaschinenteilung für die kleinste Maschine von 8 Zoll Durchmesser ca. 48 m, bei der größten von 19 Zoll Durchmesser ca. 40 m. An Bedienung wird auf je zwei Maschinen eine Arbeiterin erforderlich, der Kraftbedarf beträgt $\frac{1}{4}$ PS für kleine, $\frac{1}{2}$ PS für große Maschinen. Platzbedarf von Maschinen für 1 m aufgeschnittener Warenbreite ca. 1 qm.

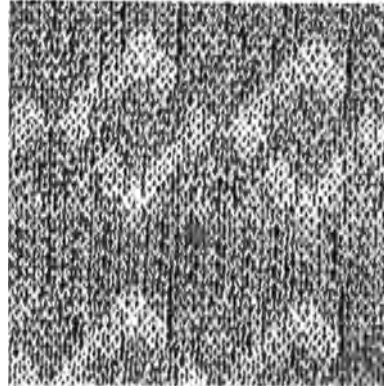


Abb. 66. Strickerei. Einseitige Jacquardware, ganz Kunstseide.



Abb. 67. Strickerei. Einseitige Jacquardware, ganz Kunstseide.

Flachstrickmaschinen. Diese Maschinen erzeugen viele gesuchte Waren teils ganz aus Kunstseide, teils aus anderen Fäden (vielfach Wolle) und Kunstseide. Solche Waren sind z. B.: Sweater, Jacken, Jumper, Mützen, Kragenschoner, Krawatten, Handschuhe, Sportstrümpfe, Material für die Anfertigung von Kissen, Möbelbezügen, Gobelimitationen, Übergardinen u. dgl. Die Vielseitigkeit der Musterung ist eine bedeutende. Die Kunstseide läßt sich auf diesen Maschinen gut verarbeiten, sowohl rein als auch mit anderen Garnen zusammen. Im letzteren Falle dient der kunstseidene Faden als Schmuck, es sind prächtige Wirkungen erzielbar wie die folgenden Abbildungen veranschaulichen. Abb. 66 zeigt eine einseitige Jacquardware aus reiner Kunstseide wie sie auf der später beschriebenen ähnlichen Maschine Abb. 69 herstellbar sind. Die Abb. 67 zeigt das Aussehen einer Strickware, die aus Wollfäden und Kunstseidfäden gefertigt ist; hier zeigt die Kunstseide mit ihrem Glanz die schmückenden Eigenschaften gegenüber den stumpfen Wollfäden. Da gleichzeitig eine entsprechende Farben-

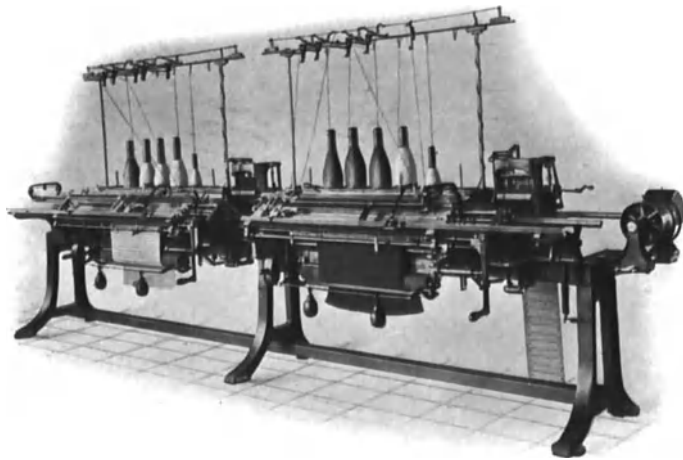


Abb. 68. Zweiköpfige Jacquard-Noppen-Strickmaschine für Motorbetrieb.

gebung stattfindet, so hebt sich die Kunstseide betonend aus dem Muster hervor. Im übrigen ist jedoch die gleichzeitige Verwendung des Wollfadens wegen der Festigkeit und Wärme vieler Waren unersetzlich, beide Garnarten zusammen ergeben erst die Hochwertigkeit der Gesamtware.

Die Bauart und Wirkungsweise der Flachstrickmaschinen soll in den Hauptzügen durch die folgende Beschreibung dargetan werden. Die Zungennadeln, mit denen diese Maschinen arbeiten, sind in zwei Nadelbetten geführt, die sich in zwei, zueinander geneigten, Ebenen gegenüberstehen. In besonderen Fällen jedoch (Links-Links-Maschinen) liegen sich die Nadelbetten in einer Ebene gegenüber, wobei Doppelzungennadeln Anwendung finden. Über die so gelagerten Nadeln bewegt sich ein verschiebbarer Schlitten mit Schloß, der von Hand oder durch Motor bewegt wird. Das Schloß des Schlittens ist durch seine Bauart bestimmend für den Gang der Nadeln und somit für die Maschenbildung. Der von oben zulaufende Faden wird von der durch den Schlitten hochgehobenen Nadel ergriffen und zur Maschenbildung verarbeitet. Beim Zurückgehen der Nadel, welches beim Rückwärtsgang des Schlittens erfolgt, wird die fertige Masche von der Nadel abgegeben und rollt mit dem Warenkörper aus der Maschine ab.

Es wiederholen sich diese Arbeitsvorgänge, solange der Schlitten in Bewegung bleibt und solange Faden von der Garnspule abläuft.

Die Abb. 68 zeigt eine sog. 8-Schloßmaschine der Firma Seyfert & Donner in Chemnitz. Es sind auf derselben durch Einsetzen langer und kurzer Nadeln Lang- und Querstreifenmuster erzielbar, wie sie für Schals, Handschuhe, Kragenschnoner, Krawatten u. dgl. erforderlich werden.

Abb. 69 zeigt eine zweiseitige Jacquardmuster-Strickmaschine der gleichen Firma. Sie erzielt zwei- bis fünffarbige, doppelseitige Buntmuster für

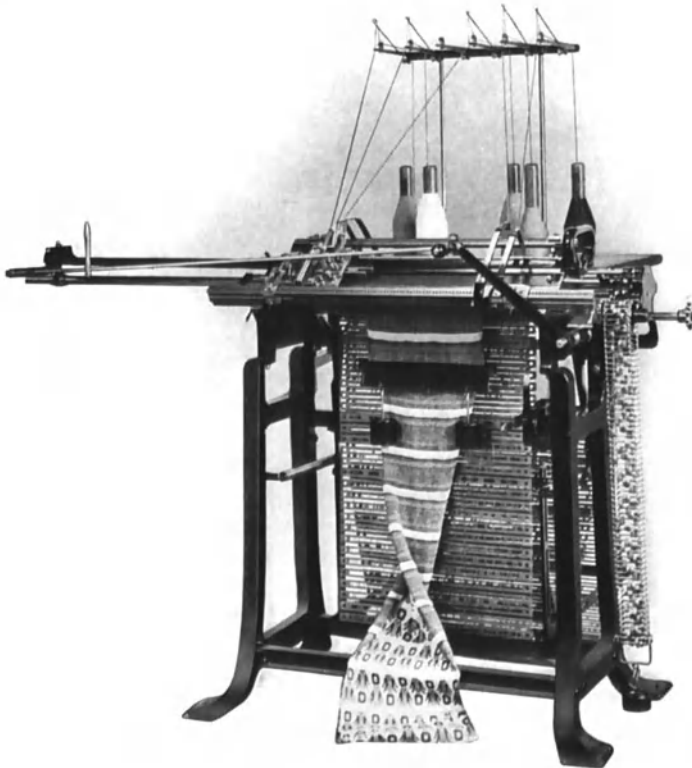


Abb. 69. Jacquardmuster-Strickmaschine für Handbetrieb.

ähnliche Verwendungszwecke wie vorher angegeben. Entsprechend der vergrößerten Mustermannigfaltigkeit sind die Mechanismen zur Nadelbetätigung kompliziert gebaut; außerdem werden der Farbenzahl entsprechend Garnspulen vorgelegt.

Die Raschelware. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Bezeichnung diene der Hinweis auf das Buch: „Die Apoldaer Wirkwarenindustrie bis zum Jahre 1914“. Der Verfasser, Herr Dr. Schneider, Apolda sagt, daß diese Bezeichnung von der Firma Chr. Zimmermann & Sohn in Apolda herrühre. Die Firma pflegte die Einzelmuster der erzeugten Fangkettenware ihrer Maschinen mit Mädchenamen zu belegen. Ein Fabrikat dieser Art, ein Schal, wurde Rachel genannt nach der gleichnamigen französischen Schauspielerin. Dieses französische Wort

wurde in seiner heimischen Art der Aussprache übernommen, jedoch dem Klang nach deutsch geschrieben, wodurch der jetzige Name „Raschel“ entstand.

Die Kunstseide hat gerade für die Raschelware außerordentlich große Anwendung gefunden, sowohl rein als auch mit Fadenmaterial anderer Art wie Wolle und Baumwolle verstrickt. Die starke Verarbeitung von Kunstseide erfolgt deswegen auf der Raschel, weil diese viele Warengattungen erzeugt, die schmückende Fäden und Effekte benötigen. Es werden z. B. hergestellt Kragenshoner, Krawatten, Schals, Selbstbinder, Blusen und Jackenstoffe, Ersatz für Häkelarbeiten usw. Die Mustermöglichkeit dieser Maschine ist fast unbegrenzt; der rasche Übergang von einem Fabrikat zum anderen verhältnismäßig leicht. Durch allmählichen Ausbau von Zusatzapparaten ist es zudem gelungen, einen

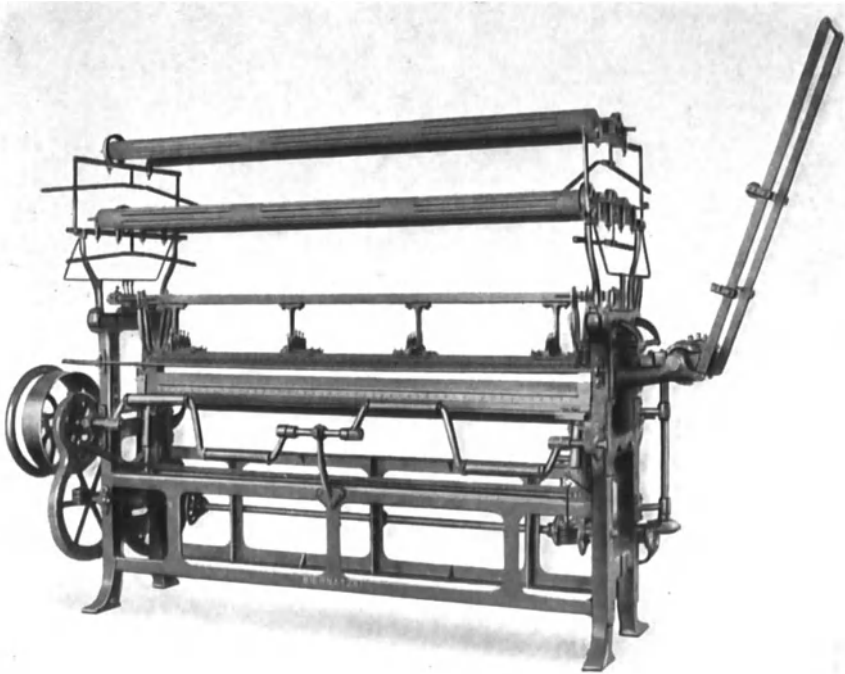


Abb. 70. Raschelmaschine.

Warenkörper von wechselnder Bindungstechnik herzustellen. Als vorläufiges Beispiel sei erwähnt, daß an einem Schal, der doch ein flaches Warenstück ist, ohne weiteres lange Fransen durch den Drillierapparat angearbeitet werden können. Ein Teil der vielseitigen Arbeitsweise der Raschel findet Anwendung auf Waren aus Baumwolle und Wolle, dieser soll hier jedoch zugunsten der kunstseidenen Fabrikate zurückgestellt werden. Eine gewisse Schwierigkeit in der vermehrten Anwendung der Raschel liegt im Mangel an geeignetem Bedienungspersonal. Da die Konstruktion immerhin ziemlich kompliziert ist, so ist das Verständnis für alle Mechanismen schwierig. Dieser Übelstand ist aber zu einem großen Teil ausgeglichen durch das fertige Einarbeiten der Maschine in den Maschinenfabriken, durch gute Unterweisung der Bedienung durch die Monteure und Wirkmeister sowie durch Lehrgänge und Gebrauchsanweisungen, welche die Maschinenfabriken für die Abnehmer bereithalten.

Die Abb. 70 zeigt eine Raschelmaschine der Firma Biernatzki & Co., Maschinenfabrik in Chemnitz i. Sa.

Die Maschine arbeitet mit zwei Fadenreihen (Systemen) wie der Kettenstuhl (deswegen auch Fangkettenstuhl genannt), die auf Bäumen aufgeschoren sind und im oberen Aufbau der Maschine gelagert werden. Die Fäden (Ketten) dieser Bäume können verschieden buntfarbig gewählt werden, so daß z. B. streifenförmige Warenkörper (Kragenschoner, Schals) hergestellt werden können. Diese Waren sind zwar in ihrer Maschenbildung gleich, in der Buntmusterung jedoch völlig verschieden. Dies ist u. a. ein Grund der großen Vielseitigkeit der Raschelware im allgemeinen und der Verschiedenheit des Fabrikates auf einer Maschine im speziellen. Die Einzelfäden werden nun den Fadenleitern, hier Legemaschinen genannt, zugeführt. Die Legemaschine überträgt durch ihre schwingende Be-

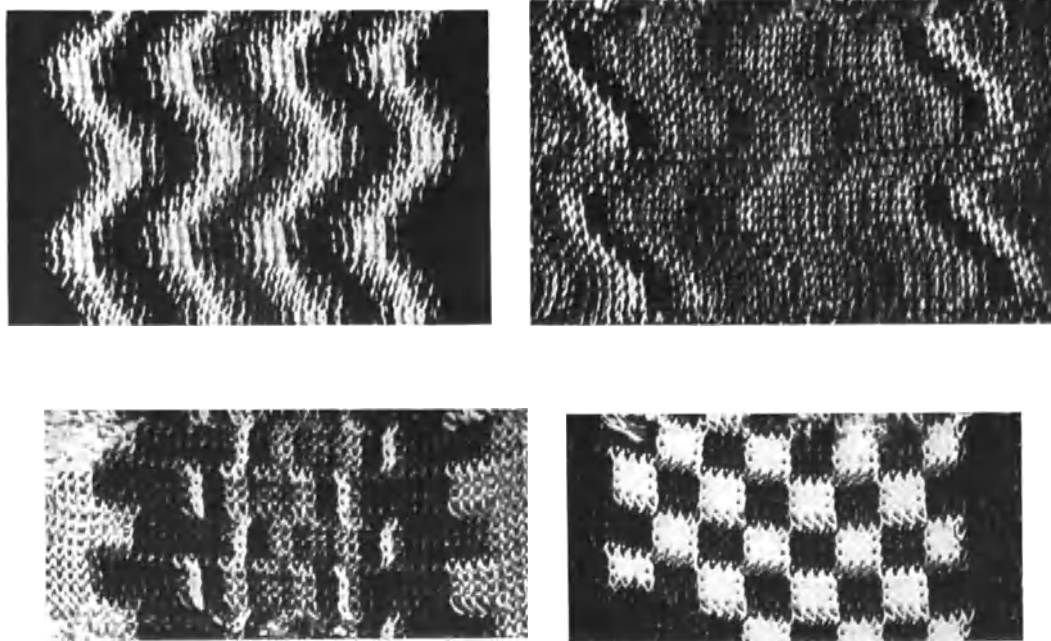


Abb. 71. Wirkereimuster von Raschelware.

wegung den Faden an die Arbeitsnadeln, welche bei der Raschel als Zungennadeln ausgebildet und durch Bleiverguß in langen Reihen (Nadelbarren) vereinigt sind. Die Raschel besitzt zwei Legemaschinen und zwei Nadelbarren. Die beiden letzteren stehen senkrecht nebeneinander und werden durch die zwischen gesetzten Abschlagplatinen getrennt. Die Nadelbarren mit den Zungennadeln werden in vertikaler Richtung bewegt durch einen Riegel, der sich mittels Federkraft an eine Trommel anlegt, die auf der rechten Außenseite der Maschine angeordnet ist und gesetzmäßig (im Sinne der beabsichtigten Maschenbildung) gedreht wird. An den Riegel ist zugleich die Legemaschine angelenkt, die den Faden durch Schwingbewegung an die Zungennadel bringt. Es arbeiten also Nadelbarre und zugehörige Legemaschine zusammen. Die Abschlagplatinen stoßen die fertig gebildete Masche von der Zungennadel ab und übergeben sie dem fertig gebildeten Warenkörper als flache Warenbahn.

Die letztere wird auf einem angetriebenen Abzugsbaum aufgerollt. Die Abb. 71 zeigt eine Reihe von Warenmustern, die auf der Raschel ohne Sonderapparate hergestellt wurden. Abb. 72 ist eine Ware, die mit der Schlag- oder Fallblecheinrichtung gefertigt wurde, was in folgender Weise geschieht. Von den beiden Nadelbarren wird zweitweilig eine durch den Trommelmechanismus nicht gehoben und gesenkt, wobei einige Maschenreihen nicht abgebunden werden. Es erfolgt hierbei eine gewisse Anhäufung von Fadenlänge, die die Legemaschine der Arbeitsnadel zubringt. Hierdurch entstehen aufgeworfene Noppen. Der sog. Schußapparat hat bei der Raschel den Zweck, in horizontaler Richtung einen

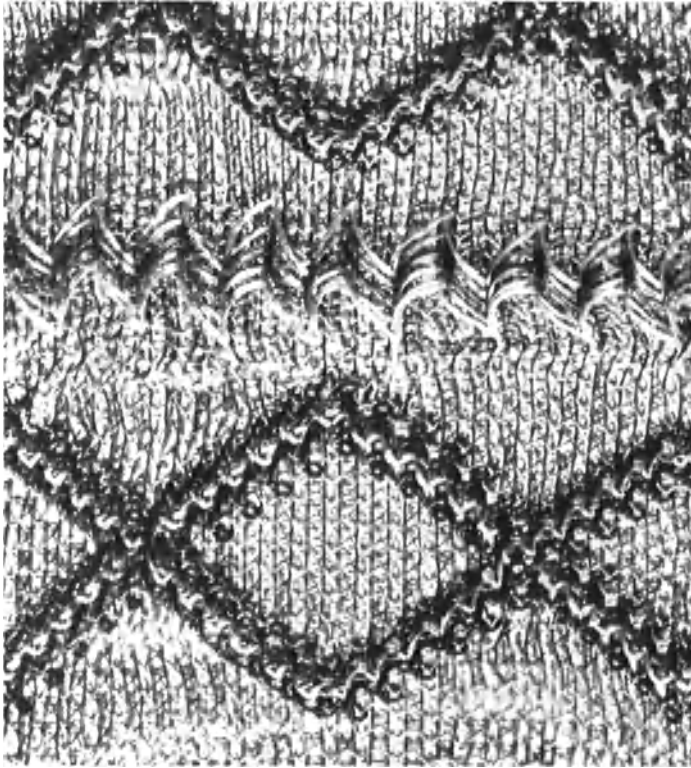


Abb. 72. Wirkereimuster von Raschelware.

Sonderfaden einzutragen und damit die Musterungsmöglichkeit zu erhöhen. Abb. 73 zeigt ein Warenstück, welches mit einer Anzahl zugepreßter Nadeln gearbeitet wurde, es entstehen dann die durchlaufenden offenen Stellen. Abb. 74 zeigt ein Muster, welches als Ersatz von Gallonarbeit dient, die auf der Häkelmaschine hergestellt wird. Abb. 75 zeigt ein Schlingenplüschmuster zur Verwendung als Decken oder zu gewissen Konfektionsstoffen. Für die Herstellung dieser Warengattung wird die eine Nadelbarre nicht mit Zungennadeln ausgerüstet, sondern es sind nur Drahtstifte, sog. Plüschnadeln, angebracht. Die Zusammenarbeit der Zungennadelbarre mit einer Stiftnadelbarre ergibt im Warenkörper Schlingen oder Henkel. Diese können aufgeschnitten werden, wodurch abstehende Fadenbüschel entstehen. Das Aussehen der Ware gleicht dem Web-

plüsch. Die Raschelmaschine vorstehender Herkunft besitzt durch eine patentierte Sondereinrichtung die Möglichkeit, solche Schlingen mit verschiedenen langen

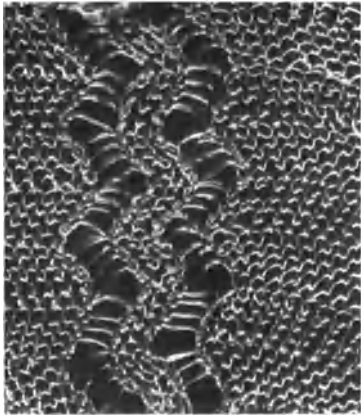


Abb. 73.

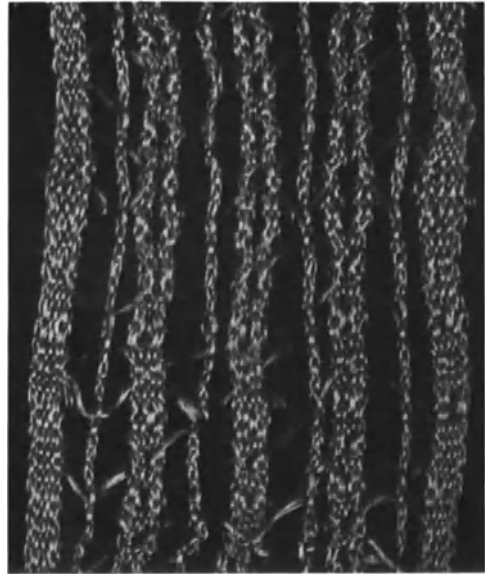


Abb. 74.

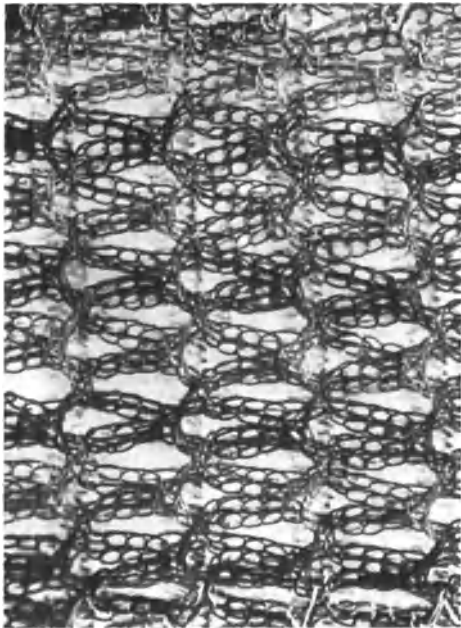


Abb. 76.

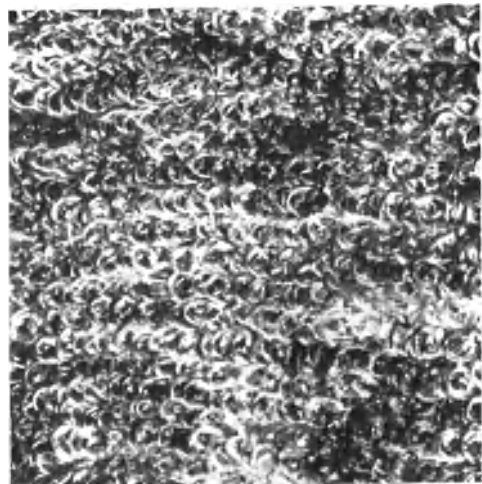


Abb. 75.

Fadenhenkeln zu erzeugen. Z. B. folgen auf einige Reihen kurze Henkel lange Henkel bzw. umgekehrt oder es wird die Henkellänge allmählich ansteigend und dann wieder abfallend hergestellt. Diese Sonderfertigung ist als Effektmusterung sehr wertvoll und sichert ein großes Verwendungsgebiet. Abb. 76 zeigt eine Raschelware, die zunächst als breite gemusterte Bahn gearbeitet wurde und durch

eine Sondereinrichtung, Drillierapparat genannt, Fransen angearbeitet erhält. Die Notwendigkeit solcher ergibt sich bei der Fertigung von Schals und Schultertüchern für Frauen. Die Enden dieser Warenstücke pflegen mit Fransen versehen zu werden.

Wirkerei.

Die Herstellung gewirkter kunstseidener Waren. Dem allgemeinen äußeren Aussehen nach ähnelt diese Ware der Strickware, sie zeigt aber in ihrer Herstellungsart und ihrem Verhalten typische Unterschiede. Die Wirkmaschinen bedienen sich zur Maschenbildung einer spitzen Hakennadel im Gegensatz zu den Zungennadeln der Strickmaschinen. Das sichere Festhalten der sich bildenden Masche erfolgt hier durch Niederbiegen des freien Nadelhakens durch eine Schiene. Das Freigeben und Abwandern der fertigen Masche in den Warenkörper geschieht durch Zurückgehen der Schiene und somit Wiederaufrichten der niedergebogenen Nadelspitze verbunden mit der übrigen Nadelbewegung. Die Kunstseide hat in diesem Zweig der Textiltechnik ein ganz besonders großes Verwendungsgebiet erhalten. Wirkwaren sind meist Erzeugnisse aus feinen, zarten Fäden, wozu vor dem Erscheinen der Kunstseide die natürliche Seide oder merzerisierte Baumwollgarne Verwendung fanden. Die derzeit herstellbaren feinen Kunstseidengarne nähern sich in ihrem Verhalten nun derart obigen älteren Fädenarten, daß sie allgemein Eingang gefunden haben. Hierzu trägt noch bei der vorzügliche Glanz und Farbe sowie die relative Billigkeit der Kunstseide. Die Wirkerei verwendet die Kunstseide vorwiegend rein zur Herstellung von Ware; vermeidet also die gleichzeitige Anwendung von Fäden aus anderem Material. Die außerordentliche Vielseitigkeit der kunstseidenen Wirkwaren soll im folgenden mit den Erzeugungsmaschinen behandelt werden. Hierbei ist zu bemerken, daß die Beschreibung nur einen Auszug der bekanntesten und wichtigsten Waren und Maschinen enthält. Ein Hauptartikel der Wirkerei ist der kunstseidene Strumpf. Die Herstellung desselben geschieht auf einer Maschinenart, die man Cottonmaschinen nennt. Unterschiedlich zur Strickerei wird hierbei der Strumpf nicht fertig hergestellt, sondern als ebene Warenfläche. Diese muß nach Abnahme von der Cottonmaschine noch zusammengenäht und im übrigen der Ausrüstung zugeführt werden. Typisch für die auf der Cottonmaschine gefertigten Strümpfe ist ihr Verhalten beim Tragen. Dieselben behalten die Form bei, während die auf Rundmaschinen gestrickten Strümpfe im Gebrauch die anliegende Form verlieren. Die letzteren werden mehr und mehr schlauchartig zylindrisch und ergeben Falten, was unschön wirkt. Qualitätsstrümpfe werden daher als Cottonware hergestellt.

Die Cottonmaschine zeigt Abb. 77, wie sie u. a. von der Firma G. Hilscher, Maschinenfabrik in Chemnitz, hergestellt wird. Die Konstruktion eignet sich besonders zur Massenherstellung von Strümpfen, da sie bis zu 24 Arbeitsstellen

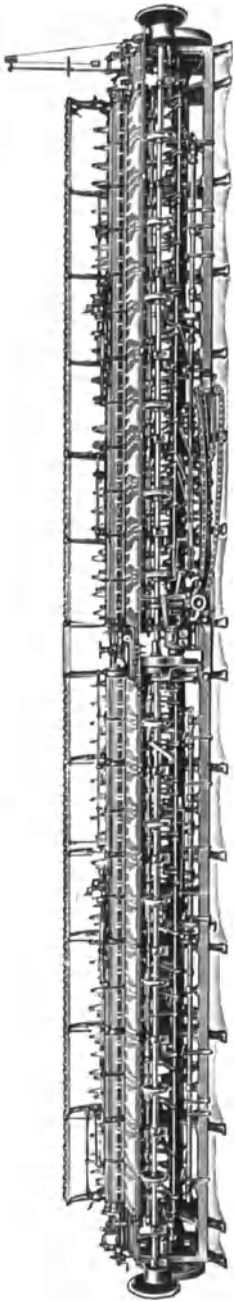


Abb. 77. Cottonmaschine. Modell 1926 mit Antrieb in der Mitte.

(Fonturen) hat; es werden also gleichzeitig 24 Strumpfflächen gearbeitet. Der Arbeitsprozeß ist vielfach auf zwei Maschinen verlegt. Die eine Maschine fertigt die Strumpflängen bis zur Ferse, eine andere Maschine übernimmt diese Längen durch Aufstoßen auf ihre Nadeln und fertigt die Füße bis zur Spitze. Bei diesem Vorgang wird der Strumpf mit dem oberen Rand begonnen und als ebenes Warenstück in einer Breite gefertigt, welche dem Umfang des Beines an der Wade entspricht. Später muß diese Breite allmählich kleiner werden, entsprechend der geringeren Stärke des Beines nach dem Knöchel zu. Das keilförmige Wadenstück hat also oben durch eine entsprechende Maschenanzahl die größte Breite, allmählich werden diese Maschenanzahlen verringert bis zur kleinsten Breite. Dieser Vorgang wird „Minderung“ genannt und von der Maschine und ihren Mechanismen selbsttätig bewirkt. Für die Herstellung der Füße gilt dasselbe. Dieser als Fläche auftretende Strumpfkörper wird nun zusammengefaltet und auf speziellen Nähmaschinen zusammengenäht, worauf er fertiggestellt ist. Die weitere Behandlung erstreckt sich auf die Ausrüstung durch Färben und Formen. Die feinen Kunstseidengarne gestatten nun die Arbeitsnadeln der Cottonmaschinen sehr eng aneinander zu stellen und somit eine sehr dichte Wirkware zu erzielen, Anordnungen von 24 Nadeln auf die Breite eines englischen Zolles gleich 25,4 mm finden hierbei vielfach Anwendung. Die Vorteile des Minderns werden auch für die Erzeugung kunstseidener Selbstbinder benutzt. Der Kragenteil wird enger gearbeitet, die freien Enden breiter. Dieser Binder verliert seine Form nicht durch die Beanspruchung beim Ziehen bzw. Binden. Von großer Bedeutung für die erhöhte Leistungsfähigkeit vorstehender Maschinen war die Einführung des elektrischen Antriebes. Durch seine leichte Regulierbarkeit paßte sich die Tourenzahl elastisch den Bewegungsvorgängen an, wie sie namentlich bei dem vorbeschriebenen Mindern erforderlich wird. War man beim alten Riemenbetrieb genötigt, mit einer mittleren Tourenzahl zu arbeiten, wie sie der mittleren Breite des Strumpfes bzw. seiner Maschenzahl entsprach, so mußte man hierbei für die größte und kleinste Breite eine zu große bzw. sehr kleine Fadenspannung in Kauf nehmen. Dies war der Grund für das Reißen von Fäden und damit Nötigung zu verringerter Arbeitsgeschwindigkeit. Der elektrische Antrieb hat diesen Übelstand beseitigt und somit dem empfindlichen Kunstseidefaden größte Verwendbarkeit geschaffen. Von großer Wichtigkeit für die glatte Herstellung kunstseidener Strümpfe ist ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt des Fadens. Die Kunstseidespulen müssen bei ihrer Herstellung und beim Abarbeiten auf der Cottonmaschine feucht gehalten werden. Stärkeres Austrocknen durch die Luft darf nicht stattfinden. Die Feuchtung wird in verschiedener Weise bewirkt; am einfachsten durch Einsetzen der Spulen in Gläser, die am Boden Wasser enthalten, welches bei seiner Verdampfung den Faden mäßig feuchtet. Das Gewirke ist vor der Einwirkung von Druck bei seiner Herstellung und Aufbewahrung zu schützen, da sich sonst leicht die Druckstellen abzeichnen. Die Spulen sind am zweckmäßigsten aus glasiertem Ton zu nehmen.

Rundwirkstühle. Die Arbeitsnadeln (Hakennadeln) bilden hier keine gerade Linie wie bei der Cottonmaschine, sondern sind im Kreise angeordnet, vertikal parallel nebeneinanderstehend. Der Faden wird von einem Zuführapparat den Nadeln übergeben und durch sog. Platinen zu Schleifen geformt. Diese Schleifen werden nacheinander von den Platinen vorgebracht. Das Zudrücken der freien Nadelspitze wird hier durch ein Preßrad bewirkt, welches auf dem Nadelkreis abrollt. Weitere Mechanismen werfen dann die fertig gebildete Masche über die vom Preßrad niedergedrückte Spitze der Hakennadel ab, wodurch die Masche dem entstehenden Warenkörper einverleibt wird. Die vorbeschriebenen Mechanismen bilden zusammen je ein Arbeitssystem, von denen mehrere an einem Rund-

stuhl angebracht sind. Das entstehende Fabrikat, die Wirkware, besitzt Schlauchform. Dieselbe wird nach Verlassen des Stuhles aufgeschnitten und liegt nun in breiter Bahn vor. Aus diesen Warenbahnen werden nun durch Ausschneiden Formstücke hergestellt, die durch Zusammennähen (Konfektionieren) zu Verkaufsware gemacht werden. Durch Anordnung verschiedenfarbiger Garne und durch die außerordentlich vielseitige Mustereinrichtung werden sowohl in Farbe als in Zeichnung verschiedenartige Waren erzeugbar. Die vom Rundstuhl gelieferte Ware wird vielfach Trikot genannt, dessen bekannteste Eigenschaft seine Elastizität ist. Deswegen eignet sich das Erzeugnis besonders zur Verwendung von Unterwäsche, Blusen u. dgl., wo eine Hemmung der Körperbewegung vermieden werden soll. Die Abb. 78 zeigt einen solchen Rundwirkstuhl, wie er u. a. von der Firma Schubert & Salzer A.-G. in Chemnitz hergestellt wird. Bemer-

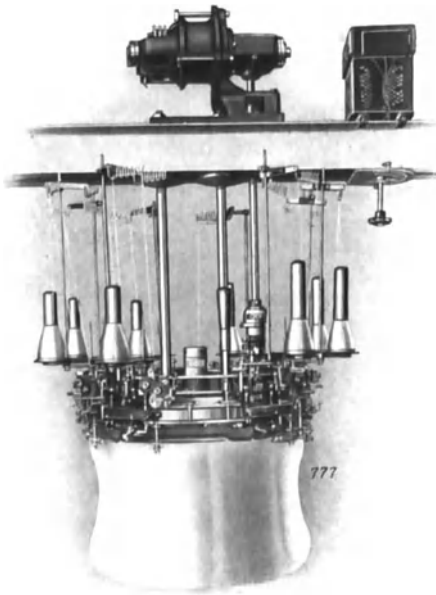


Abb. 78. Rundwirkstuhl.

enswert ist für Rundstühle die außergewöhnliche große Warenlieferung, die sich aus dem kontinuierlichen Arbeitsprozeß erklärt. Die Bewegungsrichtung (hier Drehrichtung) bleibt dieselbe, es findet keinerlei Umkehr oder Stillstand statt. Garne größter Feinheit können bei entsprechend enger Nadelstellung zu feinmaschigen und zarten Waren verarbeitet werden.

Eine wichtige Sonderart der Wirkwaren bilden die sog. Kettenwaren. Das Verwendungsbereich dieser Kettenwirkwaren umfaßt in der Hauptsache feine Handschuhstoffe, Trauerflore, Binden, Trikotagen-Konfektionsstoffe, Schlupfhosen und Damenwäsche. Dieselben werden gebildet aus einem oder mehreren Systemen von Einzelfäden. Ähnlich wie beim Webstuhl sind eine große Anzahl Fäden (Kettenfäden) nebeneinander auf eine hölzerne Walze (Kettenbaum) aufgewickelt (aufgeschoren). Zur Maschenbildung dienen Spitznadeln, denen die Fäden durch besondere Lochnadeln zugeführt werden. Diese Lochnadeln sind durch Bleiverguß vereinigt und bilden eine Reihe, die vor den eigentlichen Wirknadeln angeordnet ist. Die von den Kettenbäumen kommenden Fäden werden nun von den Lochnadelreihen durch seitliches Verschieben kreuzweise über die Wirknadeln gelegt. Aus dieser Lage wird durch das sog. Abwerfen der fertig gebildeten Maschenreihe zur Bildung der neuen Maschenreihe übergegangen. Die Bildung derselben erfolgt dann genau ebenso wie schon beschrieben; es entsteht der Warenkörper aus lauter Längsfäden (Kettenfäden) hergestellt. Die Mustermöglichkeiten bestehen nun in der Betätigung der Lochnadelbarren. Wird die, von der Nadelbarre geführte, Kettenfadenreihe einmal nach der einen und anderen Seite von der Mittelstellung gelegt, so entstehen z. B. Trikotstoffe. Man unterscheidet hierbei Einfachtrikot, Doppeltrikot, Einhalbtrikot. Führt man das Verschieben oder Versetzen der Fadenreihe mehrmalig nach der gleichen Seite

enswert ist für Rundstühle die außergewöhnliche große Warenlieferung, die sich aus dem kontinuierlichen Arbeitsprozeß erklärt. Die Bewegungsrichtung (hier Drehrichtung) bleibt dieselbe, es findet keinerlei Umkehr oder Stillstand statt. Garne größter Feinheit können bei entsprechend enger Nadelstellung zu feinmaschigen und zarten Waren verarbeitet werden.

Eine wichtige Sonderart der Wirkwaren bilden die sog. Kettenwaren. Das Verwendungsbereich dieser Kettenwirkwaren umfaßt in der Hauptsache feine Handschuhstoffe, Trauerflore, Binden, Trikotagen-Konfektionsstoffe, Schlupfhosen und Damenwäsche. Dieselben werden gebildet aus einem oder mehreren Systemen von Einzelfäden. Ähnlich wie beim Webstuhl sind eine große Anzahl Fäden (Ketten-

aus und führt hierauf die Fäden in gleicher Weise durch Versetzen wieder zurück, so entstehen die sog. Atlaswaren. Man kennt u. a. 24reihigen Atlas, 24reihig hinterlegten Atlas, 2reihigen und 4reihigen Atlas. Die auf einem Kettenbaum aufgeschorenen Fäden können nun verschiedenfarbig sein (ganz wie in der Weberei) und man erzeugt so langgestreifte Muster wenn man die Lochnadeln denselben

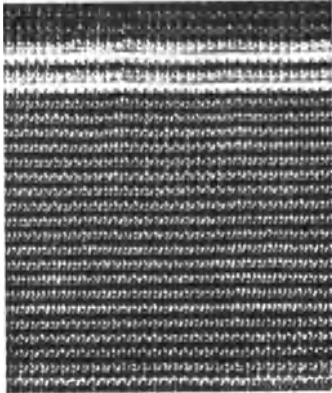


Abb. 79a.

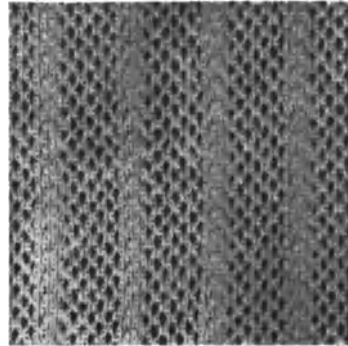


Abb. 79b.

Abb. 79a bis 79c. Wirkereimuster von Kettenwirkwaren.

Buntfäden über die Wirknadeln legen läßt. Schreitet die Lochnadel mehrfach nach links oder rechts fort und kehrt gesetzmäßig zurück (wie vorher beschrieben), so entstehen Zickzackmuster. Durch anderweitige Bewegungsvorschrift der Lochnadelbarren bildet man Karree und quergestreifte Muster. Der Kettenstuhl kann in sehr verschiedener Nadelfinheit (= Anzahl der Nadeln pro 1 Zoll englisch) ausgeführt werden. Die meist verwendeten kunstseidenen Garne besitzen 40 bis 45 deniers. Bei diesen Fadenstärken vermag der Kettenstuhl pro Minute bis zu 220 Maschenreihen zu bilden, die Arbeitsbreite beträgt bis gegen 2 m, der Kraftverbrauch etwa $\frac{1}{3}$ PS. Die Abb. 79 zeigt verschiedene Proben von Waren, die auf einem Schnelläufer-Kettenstuhl (Abb. 80) der Firma Ernst Saupe, Maschinenfabrik, Limbach i. Sa., hergestellt werden. Aus der Vorderansicht, welche die Abbildung zeigt, wird im oberen Teil der Maschine der eingelagerte Kettenbaum sichtbar. Von ihm rollen die Kettenfäden über Spannvorrichtungen an die maschenbildenden Mechanismen (vorher beschrieben) ab und treten jetzt als fertige Ware in breiter Bahn aus. Diese wird auf eine Rundwalze, Warenbaum genannt, auf der Rückseite der Maschine aufgewickelt. Ein ganz besonderes Edelprodukt der Kettenwirkware bildet das Fabrikat, welches der Milanesestuhl (Abb. 81) liefert. Der besondere Wert der Milaneseware liegt in ihrer Feinheit (bis 32 Nadeln auf 1 Zoll englisch = 25,4 mm), vollständigen Gleichförmigkeit und zarter, weicher Beschaffenheit. Die erzeugten Maschen haben ein ganz besonders schönes Aussehen. Die Maschenbildungsart des Milanesestuhles liefert nur Atlas und Trikot. Atlasbindung wird vorwiegend für baum-

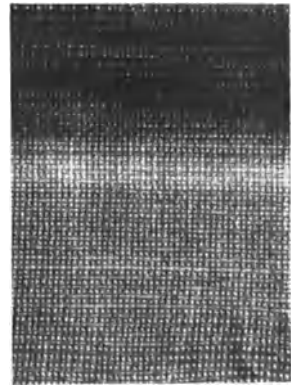


Abb. 79c.

wollene Waren verwendet, für Seide und Kunstseide kommt Trikotbindung in Anwendung. Die Milaneseware wird auf der Maschine roh (weiß) gearbeitet und erst nach ihrer Herstellung im Stück gefärbt. Buntfarbig verschiedene Bobinen würden schottische Waren liefern. Die Abb. 82 zeigt ein Musterstück solcher

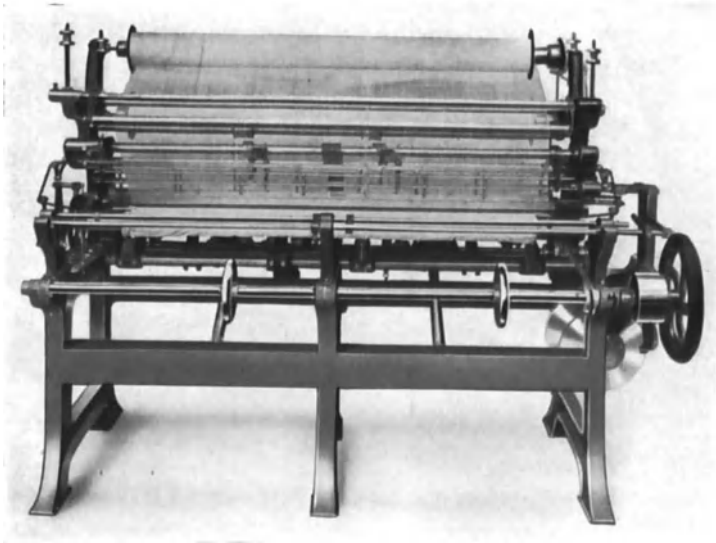


Abb. 80. Schnellläufer-Kettenstuhl.

Milaneseware nur unvollkommen; die Überzeugung von der besonderen Feinheit und Güte gerade dieser Ware liefert nur der Griff. Als besonders hochwertiger Damenstrumpf, der sehr teuer ist, wird die Milaneseware durch Ausschneiden

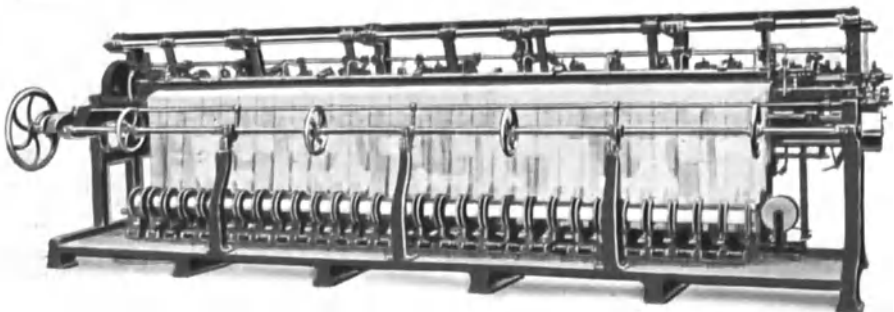


Abb. 81. Milanesestuhl.

und Zusammennähen (Konfektionieren) gearbeitet. In Abb. 81 ist die Gesamtabbildung eines solchen Stuhles von E. Saupe, Limbach, in ihrer charakteristischen Konstruktion ersichtlich. Im Unterteil der Maschine werden eine große Anzahl von Spulen (Bobinen) sichtbar, auf welchen je ein Faden aufgewunden ist. Derselbe läuft von der Bobine nach oben zu den Mechanismen, die die Maschen bilden und noch beschrieben werden. Die Bobinen sind in kleinen Wagen

gelagert und zu einer gestreckt elliptischen Kette vereinigt, welche sich in langsam fortschreitender Bewegung befindet. Dies wirkt sich so aus, daß z. B. auf der Vorderseite des Stuhles die Bobinen nach links wandern, auf der Rückseite nach rechts. Die von den Bobinen nach oben gezogenen Einzelfäden müssen diese Bewegung mitmachen und können dementsprechend nicht mehr von Lochnadeln (wie beim Kettenstuhl) geführt werden; sie würden ja abreißen müssen. Das Überlegen der Fäden über die Spitznadeln erfolgt hier vielmehr durch Kämmen mit Nadeln, über deren Spitzen die Fäden nach erfolgter Führung abgleiten können und als gebundene Masche in den Warenkörper eintreten. Die im Milanesestuhl verarbeitete Fadenstärke der Kunstseide beträgt meist 45 deniers (äußerst 75 deniers) entsprechend der charakteristischen Feinheit der Milaneseware. Die Arbeitsgeschwindigkeit liefert in der Minute höchstens 100 Maschenreihen entsprechend den sehr feinen Kunstseidfäden; der Kraftverbrauch ist sehr niedrig, etwa $\frac{1}{2}$ PS. Die Arbeitsbreiten solcher Maschinen gehen bis etwa 2800 mm Breite. In neuester Zeit kommt eine weitere Kettenstuhlkonstruktion in Anwendung, welche man Doppelkettenstuhl oder Fangkettenstuhl nennt.

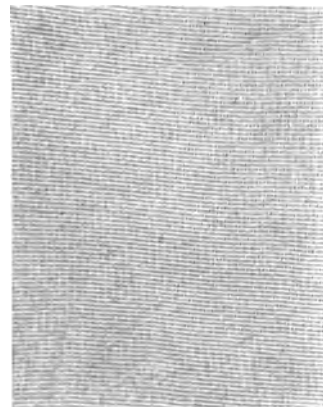


Abb. 82. Milanese-Warenmuster.

Bemerkenswert hierbei ist die große Vielseitigkeit in der Nadelfeinheit (Anzahl der Nadeln pro 1 Zoll engl.), so daß es möglich wird, Garne von den verschiedensten Stärken zu verarbeiten. Der Stuhl arbeitet wie die Raschelmaschine (Beschreibung siehe unter Strickerei) mit zwei Nadelbarren. Die Kunstseide ist im allgemeinen auf diesen Maschinen noch wenig verarbeitet worden.

Stickerei und Näherei.

Das Sticken mit Kunstseide. Die Kunstseide bildet für die Stickerei ein beehrtes Material, da sie dem Grundgedanken derselben, schmückend zu wirken, durch ihren Glanz und ihre Farbgebung vollkommen entspricht. Die Handstickerei, die vielfach als Liebhaberkunst gern gepflegt wird, ist natürlich in der Anwendung der verschiedenartigst gefärbten Kunstseidfäden völlig unbeschränkt und kann Erzeugnisse schaffen, die besser schon als Nadelmalerei anzusprechen sind. Die Technik der Handstickerei beruht ja darauf, in ein Grundgewebe den Stickfaden an beiden Enden einzustecken, so daß er an der Schauseite in der gewünschten Lage festliegt. Um die flach ausfallenden Stickmuster reliefartig wirken zu lassen, finden auch Unterlegungen des Stickfadens mit Wollfäden u. dgl. statt, was beim Sticken von Blumen und Ranken viel in Anwendung kommt. Eine Bereicherung dieser Wirkungen haben Spezialnadeln für Handgebrauch gezeitigt; es wird von diesen ein Fadenhenkel erzeugt, der in seiner Anhäufung der bestickten Fläche ein moosartiges Aussehen verleiht und damit einen Sondereffekt hervorruft. Werden die Fadenhenkel aufgeschnitten, so bleiben Fadenbüschel stehen, die eine plüschartige Wirkung ergeben. Die von der Handstickerei erzeugten Arbeiten wie Kissen, Decken, Lampenüberhänge, Ziertücher und dgl. unterliegen nicht der Beanspruchung durch die Wäsche im Haushalt, sie werden auch nicht dem Regen ausgesetzt und tragen somit der Empfindlichkeit der Kunstseide gegen Nässe Rechnung. Hierdurch erklärt sich ebenfalls

mit die Beliebtheit, unterstützt durch billigen Preis, für kunstseidene Fäden zu Handstickwaren.

Die Maschinenstickerei. Für die Massenherstellung nach wiederkehrenden Mustern kommt natürlich nur die Erzeugung von Stickwaren auf Maschinen in Frage, von denen es verschiedenartige Konstruktionen gibt. Einige dieser Bauarten sind Vervollkommnungen der Nähmaschine und befriedigen den Bedarf kleinen und mittleren Umfanges, wobei noch eine gewisse Individualität an-



Abb. 83. Kurbelstickmaschine.

wendbar ist. Andere Stickmaschinen beruhen auf gänzlich anderen Prinzipien und liefern als Hochleistungsmaschinen die Massenware wie Spitzen, Besätze u. dgl.

Von den Maschinenmodellen, welche der Ausführungsart der Nähmaschine gleichen, zeigt die Abb. 83 eine Kurbel-Stick- oder Tambouriermaschine der Firma Schirmer, Blau & Co., Berlin. Dem Prinzipie nach stellt die Maschine einen Einfadenkettenstich her. Es können jedoch durch Austausch der Füßchen (bei der Nadel) und durch angebrachte Sonderapparate eine Reihe Spezialnähte erzielt werden. Die Abb. 84 zeigt ein Muster, wo ein Schnurstich ohne Einlage und ein Kettenstich Anwendung gefunden hat. Die Stickerei ist auf weißem Tüll als Grund ausgeführt. Ab. 85 zeigt ein farbiges Muster mit verschiedenen Sticharten. Die Umfassung der Blume und der innere Ring derselben

sind in Moosstich ausgeführt. Derselbe entsteht aus Fehlstichen bzw. Schleifchen, die vom Nadelhaken bei dessen höchster Stellung abfallen. Wird die Nadel höher oder tiefer eingestellt, so werden die abfallenden Schleifen kürzer oder länger, beeinflussen also die Effektbildung. An der Unterseite der Maschinenplatte (Abb. 83) wird eine Kurbel sichtbar, deren Drehung bewirkt eine derartige Bewegung der bestickten Fläche, daß die Schleifen dicht neben oder übereinander gelegt und festgenäht werden. Die so erzielte Moosstickerei tritt erhaben aus dem flachen Grund hervor und ist sehr dauerhaft. Vorausbedingung für eine gute Moosstickerei ist ein nur lose gezwirntes (drelliertes) Fadenmaterial.



Abb. 84.



Abb. 85.

Die Kunstseide eignet sich sehr vorteilhaft zur Ausführung solcher Stickereien, wie auch das Muster nach Abb. 85 zeigt. Die Blätter und der Blumenstiel sind in Kettenstich ausgeführt, der untere Rand ist des Musters in Pelz- oder Haarimitation. Man versteht darunter einen Moosstich, der durch Bürsten mit einer Stahldraht- oder Kardenbürste ein faseriges Aussehen bekommt. Die Struktur des Fadens verschwindet je nach der Art des Fadenmaterials mehr oder weniger. Man wendet außer Wolle besonders gern Tussah- oder Kunstseide an. Vorausbedingung für die Erzielung eines guten Effektes ist ein loses Gefüge des Fadens (wenig drelliert).

Abb. 86 ist ein Muster, welches Strahlen- oder Grätenstich darstellt. Es zeichnet sich aus durch ökonomische Verwendung des Stickfadens, der größte Teil desselben liegt auf der Schauseite, während die Rückseite nur wenig enthält. Die so erzeugten Waren sind demnach bei starker Verzierung sehr preiswert herzustellen. Abb. 87 stellt ein gesticktes Blatt dar. Der Blattstiel, der in die

Umfassung desselben übergeht, ist ein in Kunstseide ausgeführter Schnurstich, der über eine Einlage gearbeitet wurde; er tritt darnach stark aus dem flachen Stickgrund hervor. Der kunstseidene Faden entwickelt hierbei durch seine verschiedene Lage gegenüber dem einfallenden Lichte die Vorzüge seiner Eigenart; Glanz und Farbe. Die übrigen Teile des Musters sind in Kettenstich gearbeitet, der flach auf dem Grunde aufliegt.

Diese Stick- und Tambouriermaschinen sind allgemein auf ein Tischgestell montiert, sie werden mit dem Fuße durch den bekannten Schnurlauf angetrieben. Für Tambourieranstanalten mit großer laufender Produktion findet auch elektrischer Einzelantrieb der Maschinen statt. Der Kunstseidenfaden verarbeitet sich im

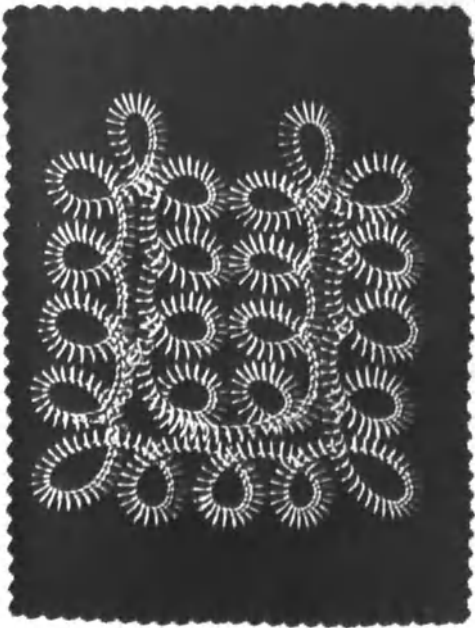


Abb. 86.



Abb. 87.

allgemeinen sehr gut auf diesen Maschinen. Sollte der Faden rauhen oder Schlingen bilden, so liegt es an zu großer Spannung derselben, wobei er sich im Nadelhaken zu sehr reibt und dadurch rau wird. Es tritt hierbei leicht Bruchgefahr ein. Eine andere Möglichkeit ist falsche Führung des Seidenfadens oder verkehrtes Einsetzen der Nadel. Liegt die Ebene des Nadelhakens zu sehr gegen den einlaufenden Faden verwendet, so reibt sich dieser an den Rändern des Hakens rau, erleidet Bewegungswiderstand, und es tritt Schlingenbildung auf.

Um größere Flächen zu besticken, besonders auch um Warenstücke (gewisse Kleiderstoffe) bis etwa 50 m Länge zu sticken, sowie hauptsächlich zur Anfertigung von Spitzen dienen die nachverzeichneten Groß-Stickmaschinen.

Eine Handstickmaschine zeigt die Abb. 88 wie sie von der Maschinenfabrik Kappel A.-G. in Chemnitz-Kappel gebaut wird.

Die Maschine in ihren verschiedenen Ausführungen dient zur Herstellung von Weißstickerei; Streifen und Einsätzen für Damenkleider und Wäsche sowie

zur Fertigung von Spitzenkragen und Manschetten. Ein vielseitiges Anwendungsgebiet findet die Maschine ferner für das Besticken von Tischdecken, farbigen Kleiderstoffen, Möbelstoffen, Handschuhen, Hosenträgern, Schürzen, Kissen, Jupons, Lambrequins, Gürtel usw. Als Stickfäden finden außer Baumwolle und Wolle auch Seide und Kunstseide Anwendung. Der Grund, das ist das Material in welches das Muster eingestickt wird, ist je nach Zweck Baumwoll- oder Seidenstoffe, Tüll, Sammet, Plüsch, Tuch, Atlas u. dgl. Die Arbeitsweise der Handstickmaschine geht aus ihrer Abbildung (Abb. 88) hervor. Der Grundstoff (Stickboden), welcher bestickt werden soll, befindet sich in einer vertikalen Ebene in einem Rahmen gespannt in der Mitte der Maschine. Dieser Rahmen ist nach oben und unten sowie nach den Seiten leicht verstellbar durch eine Einrichtung, welche man Pantograph (resp. Storchnabel) nennt. Dieser Pantograph endigt in einem Hebel mit Handgriff und Zeiger für den Sticker. Derselbe führt den Zeigerstift durch Betätigung des Handgriffes auf dem Stickmuster fort. Dasselbe befindet sich vorm Sitze des Stickers (Abb. 88, linke Seite der Abbildung) aufgespannt auf einem Brett und kann vom Sticker gut übersehen werden.

Alle Bewegungen des Zeigerstiftes bedeuten eine entsprechende Verschiebung des Grundstoffes vor den Sticknadeln, die in der Senkrechten feststehen. Die Sticknadeln haben Spitzen an beiden Enden und in der Mitte das Ohr, aus welchem der Faden herabhängt. Zu beiden Seiten der senkrechten Grundstoffebene sind nun die Nadelwagen horizontal durch Handkurbelbe-

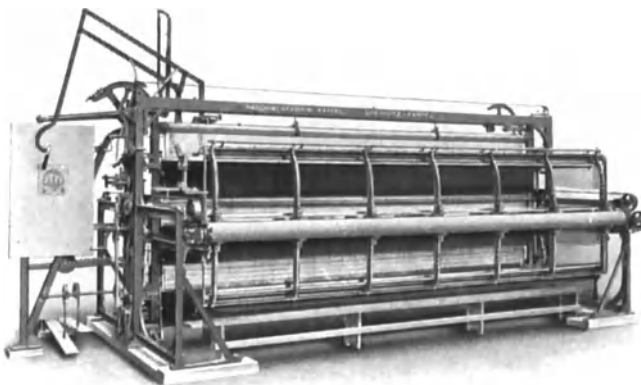


Abb. 88. Handstickmaschine.

trieb fahrbar. Die Nadelwagen tragen lange Reihen von Zangen, die die Sticknadeln halten. Fährt der Wagen auf die Grundstoffebene zu, so wird beim Erreichen derselben die Nadel durch den Grundstoff gestochen; der hinter der Grundstoffebene befindliche Wagen faßt die Nadeln mit seinen Zangen und fährt vom Grundstoff weg. Hierbei wird die Nadel und der Stickfaden durch den Grundstoff gezogen, der Stickvorgang ist ausgeführt. In dieser Weise wiederholt sich der Vorgang wechselseitig bis das Muster fertig ist. Die große Maschinenbreite (etwa 4,5 m) gestattet eine entsprechende Grundstoffbreite gleichzeitig zu besticken und verbürgt eine große Leistung. Die Maschinen erhalten noch gewisse Sondereinrichtungen, wie z. B. einen Festonierapparat. Derselbe besteht aus einer Hakenreihe (entsprechend der Nadelreihe), welche die Stickfäden kurz vor dem Einstechen nach unten zieht, wodurch eine Schlinge gebildet und gehalten wird. Bei der Rückkunft der Nadel von der anderen Seite der Grundstoffebene wird sie dann mitsamt ihrem Faden durch diese Schlinge durchgezogen. Der Bohrapparat besteht aus vierkantigen Stahlspitzen, die vom Wagen in den Grundstoff eingestochen werden und hier Öffnungen (Löcher) verursachen. Die Ränder derselben werden dann umstickt. Dies gibt gewissen Fabrikaten ein typisches Aussehen und findet für Spitze u. dgl. viel Anwendung (Lochstickereien).

Der Stüpfelapparat dient dazu, die vom Bohrapparat geschaffenen

Durchstechungen an den Rändern zu runden; das Muster wird „klar“ gemacht. Bohr- und Stüpfelapparat dienen zur Herstellung der Hohlstickerei, der Festonierapparat zum Languettieren bzw. Bogen, was namentlich für die Einfassung von Rändern der Stickware benutzt wird.

Für die allgemeine Ausführung der Stickmaschinen sei bemerkt, daß durchschnittlich 4,5 m Sticklänge angewendet wird, die Nadelentfernung beträgt $\frac{6}{4}$, $\frac{4}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ Pariser Zoll, entsprechend etwa 40, 27 und 20 mm.

Um die Leistungsfähigkeit oder die Musterungsmöglichkeit zu erhöhen, kann jeder Nadelwagen statt mit nur einer Nadelreihe auch mit zwei oder drei Nadelreihen übereinander ausgerüstet werden.

Die Schiffchenstickmaschine (Abb. 89). Dieselbe unterscheidet sich von der eben beschriebenen Handmaschine dadurch, daß statt eines Fadensystems (nur Nadelfaden) zwei Systeme Anwendung finden. Die Maschine arbeitet mit dem eigentlichen Stickfaden in der Nadel (der Vorderfaden genannt wird) und mit dem Schiffchenfaden (Hinterfaden); demnach ist der gesamte Vorgang dem

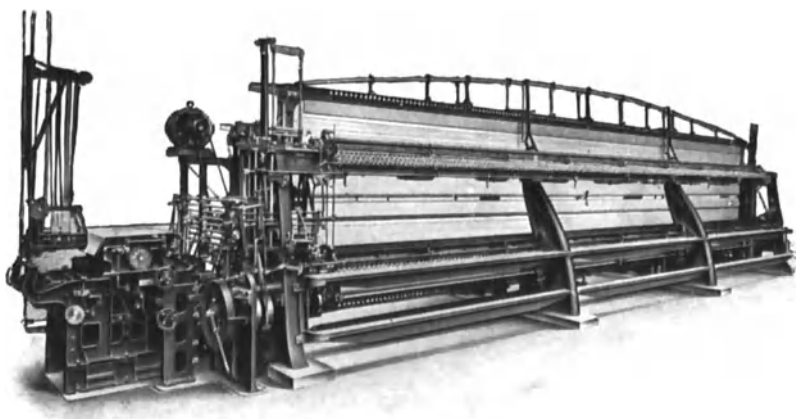


Abb. 89. Schiffchenstickmaschine.

Arbeiten der Nähmaschine ähnlich. Der Hinterfaden ist auf eine Bobine gespult und als solche in das Schiffchen eingelegt, der Vorderfaden läuft von einer Spule ab durch das Nadelöhr. Die Nadel durchsticht den Stickboden (Grundstoff) wobei sie tief geht, so daß sich aus dem eingestochenen Faden beim Zurückgehen bis zum Stickboden eine Schlinge bildet. Durch diese Schlinge schlüpft das Schiffchen, aus welchem der Grundfaden herausgeleitet, der beim Festziehen des Stickfadens gebunden wird. Der Schiffchenfaden (Hinterfaden) wird vom Nadelfaden (Vorderfaden) also zwischen diesen und dem Stickboden festgehalten. Der besondere Vorteil dieser Arbeitsweise besteht nun darin, daß die Nadelfäden sehr lang sein können (auf Spulen gewickelt), was eine entsprechende zeitlich lange Arbeit ermöglicht. Die Handstickmaschine kann nur Fäden von begrenzter Länge verarbeiten, sind diese aufgebraucht, müssen neue Nadeln mit eingefädelten Stickfaden in die Zangen eingesetzt werden. Es entsteht hierdurch naturgemäß Zeitverlust und damit geringere Produktion. Die weitere Überlegenheit der Schiffchenstickmaschine beruht in der Anordnung dieser langen Spulenfäden zu beiden Seiten des Stickbodens (Grundstoffes). Da außerdem der Nadelweg kürzer ist wie bei der Handmaschine (nur ungefähr gleich der Fadenlänge) und die Schiffchenstickmaschine mechanisch angetrieben wird, ist es möglich, eine 10 bis 20fache Stichleistung gegenüber der Handmaschine zu erzielen. Die

Stickbreiten solcher Maschinen, wie sie Abb. 89 nach einer Ausführung der Maschinenfabrik Kappel A.-G. in Chemnitz zeigt, können von etwa 4,5 m bis zu 9,2 m gehen. Die Nadelabstände betragen 27 mm bzw. 40 mm.

Die Bewegung des Schiffchens erfolgt in horizontaler oder schräger Bahn; nach ganz moderner Konstruktion kann sich auch der Lauf des Schiffchens in einer geeigneten Kreisbahn vollziehen. Die von der Handmaschine bekannten Einrichtungen des Bog- und Stüpfelapparates finden auch an der Schiffchen-

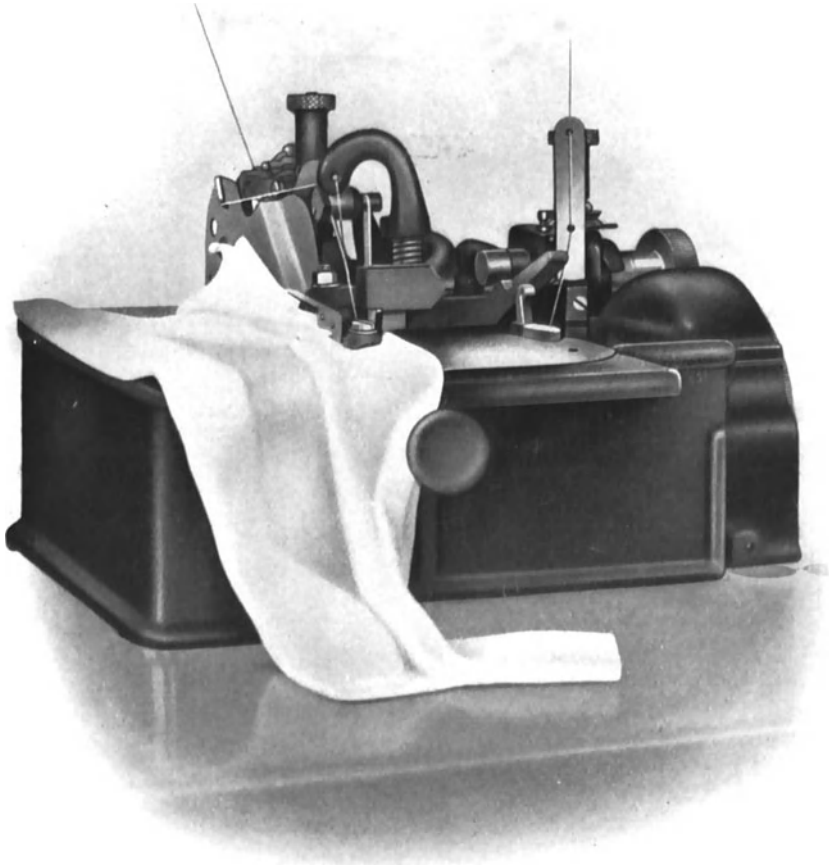


Abb. 90. Überwendlich-Nähmaschine.

maschine Anwendung. Die letztere Apparatur wird namentlich nötig für die Herstellung von „Weißware“, der sogenannten Cambric-Stickerei. Im allgemeinen erzeugt die Schiffchenmaschine Luft- und Tüllspitzen. Interessant ist besonders die Erzeugung der sogenannten Luftspitze. Man versteht darunter eine solche, bei welcher der ursprüngliche Stickgrund nach Eintrag des Stickmusters völlig entfernt wird.

Um dies zu erzielen, verwendet man für kunstseidene Luftspitzen einen baumwollenen Grundstoff, der mit Aluminiumchlorid imprägniert ist. Nachdem nun das Stickmuster aus kunstseidenen Fäden in den Grund eingetragen ist, wird

die soweit fertige Stickerei der Maschine entnommen und in besonderen Apparaten starker Erwärmung ausgesetzt. Der mit Aluminiumchlorid behandelte Grundstoff zerfällt hierbei, während das Stickmuster aus kunstseidenen Fäden erhalten bleibt. Die Reste des Grundstoffes können leicht durch Klopfen entfernt werden, so daß die kunstseidenen Muster allein und klar hervortreten.

Von weiteren Vollendungen der Schiffchenmaschinen sei der Ersatz des Pantographen durch Jacquardeinrichtungen erwähnt. Die Bewegung des Stickbodens findet dann unter Fortfall des bedienenden Stickers automatisch durch eine Jacquardeinrichtung statt, was den Vorteil der Lohnersparnis und großer Mehrleistung bringt. Der Einbau elektrischen Antriebes hat schließlich all diese Verbesserungen noch abgerundet.

Eine Sonderanwendung der Schiffchenstickmaschine bildet das Besticken von Florstrümpfen (Baumwolle). Nach einem Patent von C. F. Lohs, Neukirchen bei Chemnitz i. Sa., wird in folgender Weise verfahren. Die von der Cottonmaschine roh gelieferten Florstrümpfe werden in besonderen Rahmen als Stickboden in die Schiffchenmaschine eingetragen. Mit Hilfe der Jacquardeinrichtung dieser Maschinen werden nun reichhaltige Stickmuster (Blumen und dgl.) in Kunstseide aufgestickt. Hierauf werden die Strümpfe gekettelt bzw. genäht und der Ausrüstung übergeben. Diese besteht namentlich im Färben derselben, was mit Farben geschieht, die von der Kunstseide nicht, wohl aber vom Flor (Baumwolle) angenommen werden. Es tritt daher ein Doppeleffekt ein, erstens durch das Stickmuster selbst und zweitens durch den Farbtonunterschied zwischen Flor und Kunstseide. Diese Art kunstseidener Stickerei wirkt namentlich durch die überaus zarte Farbtönung ihrer Gesamterscheinung.

In anderen Fällen ist es natürlich ebensogut möglich, gewollte Kontraste durch andersfarbig aufgestickte kunstseidene Muster auf den Florstrümpfen zu schaffen.

Das Nähen mit Kunstseide. Der einzelne Kunstseidenfaden würde bei der Technik des Nähens starken Ansprüchen ausgesetzt sein, sowohl was den Zweck der Naht als deren Herstellung anlangt. Bei Handarbeit würde sich ja eine schonende Eintragung des Nähfadens ermöglichen lassen, desgleichen eine Haltbarkeit der Naht bei geringer Beanspruchung der letzteren. Bei dem Nähen mit Maschinen, wie es zur Anfertigung von kunstseidenen Strickwaren und Trikotagen aus einzelnen Warenstücken nötig wird, arbeitet man jedoch mit 2- oder 3-fädigen Nähmaschinen.

Aus der Abb. 90 wird eine Überwendlich-Nähmaschine ersichtlich, Bauart Julius Köhler, Limbach i. Sa. Der eigentliche Nähfaden, der durch die Nadel geht, ist ein fester Florfaden (Baumwolle), derselbe ist großer Zugbeanspruchung gewachsen. Die hohe Stichzahl (bis ca. 3000 pro Minute) würde den kunstseidenen Faden abschiefern durch Reibung im Nadelöhr und es würde fortgesetzt der Faden reißen. Der Greiferfaden jedoch kann Kunstseide sein und wird auch unbeanstandet angewendet. Die Maschine, besitzt eine Vorrichtung zum selbsttätigen Abschneiden der Warenkanten, die zusammengenäht werden sollen, wodurch sehr glatte und gut aussehende Nähte erzielt werden.

Wirtschaftliches.

Von Dr. Fritz Loewy, Berlin.

Die Entstehung und Weiterentwicklung der Kunstseidenfabriken.

Allgemeines: Die Auswahl des Standortes.

Die um die Jahrhundertwende entstehenden Kunstseidenfabriken suchten natürlich von vornherein die Produktionsbedingungen so günstig wie irgend möglich zu gestalten. Dazu gehörte, abgesehen vom Fabrikationsverfahren, eine sorgfältige Auswahl des Standortes. Als eine neue, in stetiger Entwicklung begriffene Industrie, mußte in erster Linie auf Fühlungnahme mit den Abnehmern Wert gelegt werden. Ein zweiter wichtiger Punkt war die Arbeiterfrage, da nur zuverlässige, an sorgfältiges Arbeiten gewöhnte Leute beschäftigt werden konnten, die teils chemische, teils textile Vorbildung besitzen mußten. Hinzu kam das Bestreben, dem Erzeugungsort der Rohstoffe möglichst nahe zu sein, um deren Transport abzukürzen. Alle diese Bedingungen werden in Deutschland vor allem in der Nähe des Rheines und in Sachsen erfüllt. Dort macht die Heranschaffung der Rohstoffe, insbesondere der Kohle am wenigsten Schwierigkeiten. Besatzindustrie und Seidenweberei, die Hauptabnehmer für Kunstseide, befinden sich in unmittelbarer Nähe, und auch die Beschaffung guter Arbeiter ist leicht möglich.

Ähnlich günstig liegen die Verhältnisse in Polen, in der Umgegend von Moskau, in Belgien bei Tubize, in Frankreich an der Seine, Marne usw. Hauptsächlich in diesen Gegenden finden wir daher die Kunstseidenfabriken. Natürlich kommen, wie bei jeder anderen Industrie, auch noch andere, allgemeinere Momente hinzu, wie die Verkehrsverhältnisse, die von den Behörden etwa gewährten Erleichterungen, die Staats- und Gemeindesteuern usw. Diese Punkte waren z. B. bestimmend, als die Verwaltung der Vereinigten Glanzstofffabriken im Jahre 1911 ernstlich daran dachte, ihre elsässische Fabrik in die Rheinprovinz zu verlegen¹⁾.

Spezielles.

Die Nitrozellulosefabriken. In der für Frankreich als besonders geeignet genannten Gegend entstand die erste Kunstseidenfabrik. Der Erfinder des damals allein bekannten Nitrozelluloseverfahrens errichtete sie für dieses im Jahre 1890 zu Besançon. Das junge Unternehmen hatte anfangs mit großen technischen Schwierigkeiten zu kämpfen. Erst 1894 gelang es, ein marktfähiges Produkt herzustellen. Die Steigerung der Produktion, wie auch die Bewegung der Verkaufspreise gehen aus nachfolgender Tabelle hervor. Der Selbstkostenpreis betrug 1894 ungefähr 20 Frcs. pro kg. Mit zunehmender Produktion ist er sicherlich gesunken.

Produktion der Chardonnet-Fabrik²⁾.

1891	50 kg pro Tag	1904	1500 kg pro Tag
1894	100 kg „ „	1907	1800—2000 kg „ „

¹⁾ Vgl. Kunststoffe 1911, S. 439.

²⁾ Nach Dreaper im Journ. of the soc. of the chem. Industry 1909, Nr. 24.

Verkaufspreis für 1 kg			
1894	25—27 Frcs.	1898	21,75 Frcs.
1896	30 „	1903	40 „
1897	26,50 „	1912 etwa	20 „

Im Jahre 1895 errichtete Chardonnet in der Schweiz eine zweite Fabrik nach seinem Verfahren, und zwar in Spreitenbach bei Zürich. Ganz in der Nähe (in Glattbrugg) hatte ein Jahr früher Dr. Friedrich Lehner eine Kunstseidenfabrik nach einem von ihm erfundenen Nitroverfahren errichtet. Es unterscheidet sich in gewissen Punkten von dem Chardonnetschen.

Zunächst schien es, als wollten sich die beiden Schweizer Fabriken hartnäckig bekämpfen, worunter natürlich auch vor allem das neue Erzeugnis zu leiden gehabt hätte. Da kam im Jahre 1900 eine Einigung zustande. Das Glattbrugger Werk hatte mit dem Bau einer Fabrik in Deutschland, nämlich in Bobingen in Württemberg begonnen. Zur Weiterführung dieses Baues gründeten die beiden Erfinder nunmehr gemeinsam ein großes deutsches Unternehmen, das auch die zwei Schweizer Fabriken in sich aufnahm: Die Vereinigten Kunstseidenfabriken Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. Die Finanzierung wurde von der Bank für Handel und Industrie übernommen, die die Ausgabe von zunächst 2½ Millionen Mark Aktien leitete. Zum technischen Direktor bestellte man Dr. Lehner. Bereits 3 Jahre später mußte das Aktienkapital auf 3 Millionen Mark erhöht werden zum Zwecke der Erwerbung der Süddeutschen Waggonfabrik, Kelsterbach. Diese wurde vollkommen umgebaut und der Hauptbetrieb dorthin verlegt.

Nachdem die Kunstseide sich ihre Stellung in der Textilindustrie erworben hatte, begannen Jahre glänzender Entwicklung. Die Dividende stieg schnell bis zu der ungeahnten Höhe von 35%. Der Kurs der Aktien, bei ihrer Einführung an der Frankfurter Börse durch die Darmstädter Bank im Jahre 1902 125%, stieg Ende 1905 auf 515%. Bald machte sich erneutes Bedürfnis nach flüssigen Mitteln geltend. Das Aktienkapital wurde daher 1905 auf 3½ Millionen Mark und 1906 auf 3,65 Millionen Mark erhöht. Kurz darauf jedoch begann der Niedergang. Es waren inzwischen Fabriken entstanden, die nach neueren, billigeren Verfahren arbeiteten. Solange diese die Verkaufspreise hochhielten, konnten auch die älteren Unternehmen bestehen. Als aber infolge Umschlagens der Mode die neueren Fabriken sich gezwungen sahen, die Kunstseidenpreise zwecks Hebung des stark zurückgehenden Bedarfs herabzusetzen, wurde die Lage der Nitrofabriken von Jahr zu Jahr schwieriger. Zunächst mußte die Stammfabrik in Besançon nach anfänglich glänzenden finanziellen Ergebnissen ihre Dividende von Jahr zu Jahr herabsetzen, bis sie schließlich 1910 dividendenlos blieb. Die Dividende betrug¹⁾:

Jahr	%	Jahr	%
1898	6,25	1904	150!
1899	6,25	1905	60
1900	6,25	1906	30
1901	8,75	1907	30
1902	15,00	1909	25
1903	12,50	1910	—

Weit schlimmer noch wurde die Lage des deutschen Tochterunternehmens. Infolge der deutschen Spiritusgesetzgebung stand der Preis für den in großen

¹⁾ Nach Chaplet und Russet: Les soies artificielles S. 152, ergänzt nach der Zeitschrift Kunststoffe.

Mengen benötigten Alkohol bei uns stets wesentlich über dem Weltmarktpreis, er betrug z. B. im Jahre 1910 41 Mark gegen 17,50 Mark! Es war daher erklärlich, daß das an und für sich schon unökonomische Nitroverfahren in Deutschland, wo einer seiner wichtigsten Rohstoffe derart verteuert wurde, nicht lebensfähig sein konnte. So gingen die Erträgnisse der Frankfurter Fabrik schnell zurück, und von 1910 ab trat Betriebsverlust ein. Aus den Jahresabschlüssen ergibt sich:

Jahr	1906	1907	1908	1909	1910	1911
Reingewinn	835 835	678 291	525 502	636 810	—	—
Reingewinn inkl. Vortrag.	871 462	703 809	575 283	670 954	—	—
Verlust	—	—	—	—	1 454 385	791 804
Verlust inkl. Vortrag. . .	—	—	—	—	1 365 765	791 804
Dividende	20%	15%	10%	8%	—	—

Im Jahre 1911 sah die Verwaltung die Unmöglichkeit, den Betrieb in bisheriger Weise fortzuführen und entschloß sich, zum Viskoseverfahren überzugehen, das an und für sich schon sehr rentabel war, vor allem aber vom Alkoholpreis ganz unabhängig machte. Die Fabriken in Kelsterbach und Bobingen wurden z. T. entsprechend umgebaut und die Produktion begonnen. Da geriet das Unternehmen in Kollision mit einem andern: den Vereinigten Glanzstofffabriken in Elberfeld.

Diese behaupteten, ein ihnen gehöriges Viskosepatent wäre durch die Frankfurter Gesellschaft verletzt worden, erwirkten eine einstweilige Verfügung, die dieser die weitere Herstellung des Viskoseproduktes untersagte. Sie konnte zwar schließlich nach Zustandekommen eines Vergleiches fortgesetzt werden, die Vereinigten Kunstseidenfabriken mußten jedoch an die Elberfelder Gesellschaft eine Lizenzgebühr zahlen, und gerieten ferner in gewisse Abhängigkeit von Elberfeld. Diese wurde später vollständig. Man sah sich nämlich im Jahre 1913 zu einer Sanierung der Frankfurter Fabrik gezwungen. Sie erfolgte durch Zusammenlegung des Aktienkapitals von 3,65 Millionen Mark um 2,19 Millionen Mark auf 1,46 Millionen Mark und erneute Erhöhung desselben durch Pariausgabe von 1,54 Millionen Mark Aktien auf 3 Millionen Mark. Diese neuen Aktien nun übernahmen die Vereinigten Glanzstofffabriken; 730 000 Mark boten sie den bisherigen Aktionären der sanierten Gesellschaft an, während sie den Rest endgültig behielten. Gleichzeitig wurde eine Interessengemeinschaft hergestellt; in den Aufsichtsrat des Frankfurter Unternehmens traten 3 Vorstandsmitglieder der Vereinigten Glanzstofffabriken ein. Auch übertrugen diese ihr Viskoseverfahren nunmehr auf Kelsterbach. Die Lage der Frankfurter Kunstseidenfabrik blieb indessen weiter schlecht, arbeitete ja auch zunächst naturgemäß nur eine kleine Neuanlage nach dem Viskoseverfahren. Schon ein Jahr später sah man sich zu erneuter Zusammenlegung der Aktien gezwungen, und zwar im Verhältnis 2 : 3.

Es fragt sich nun, ob diese schlechte Entwicklung allein auf die Ungeeignetheit des Nitroverfahrens für Deutschland zurückzuführen ist. Das ist sicher nicht der Fall, und bestimmt haben noch andere Gründe mitgesprochen. Zunächst muß die Finanzpolitik des Unternehmens als völlig verfehlt bezeichnet werden. Anstatt während der Blütezeit reiche Reserven anzusammeln, wurden auf Kosten der inneren Kraft überhohe Dividenden verteilt (bis zu $2 \times 35\%$). Als man dann nach dem Niedergang 1913 zur Sanierung schreiten mußte, wurde die Lage der Gesellschaft durch Vorstand und Aufsichtsrat völlig verkannt. Man nahm die Sanierung ungenügend vor und mußte sie schon ein Jahr später wiederholen.

Auch die technische Leitung hat zuletzt nicht mehr den an sie gestellten Erwartungen entsprochen. Es traten fortgesetzt Schwankungen in der Herstellung und damit in der Beschaffenheit des Erzeugnisses ein, die es den Abnehmern unmöglich machten, dasselbe zu verarbeiten.

Daß auch eine Nitrofabrik in Deutschland nicht derart schlecht abschneiden muß, zeigt das Beispiel der Kunstfädengesellschaft Jülich m. b. H. Sie wurde im Jahre 1902 vom deutschen Generalkartell der Sprengstoff- und Pulverfabriken unter Führung der Dynamit Aktiengesellschaft vormals Nobel & Co. und den Vereinigten Köln-Rottweiler-Pulverfabriken errichtet. Das Gesellschaftskapital betrug 2 Millionen Mark. Alfred Nobel hatte stets großes Interesse für die Kunstseide nach dem Nitroverfahren gehabt. Gerade die ausgezeichnete Qualität des von dieser Fabrik hergestellten Produktes und der entsprechend erzielte, gut zu nennende Preis machten es möglich, den Betrieb nach dem alten Verfahren aufrechtzuerhalten, trotz der ungesunden und unerträglichen Lage des deutschen Spiritusmarktes, die allerdings größere Gewinne und eine Weiterentwicklung des Unternehmens hinderte.

Die Wichtigkeit für die deutschen Nitrofabriken, ein besonders gutes, für gewisse Zwecke speziell geeignetes Material herzustellen, um so den Anteil des teuren Alkohols an den Produktionskosten gegenüber der Arbeit herabzudrücken und konkurrieren zu können, erkannte auch die im Jahre 1910 errichtete Plauener Kunstseidenfabrik. Nachdem sie die ersten Schwierigkeiten, wie sorgfältige Anlernung der Arbeiter, überwunden hatte, gelang es ihr, ein sehr geschätztes Produkt herzustellen, das mit 2 bis 3 Mark über dem regulären Kunstseidenpreis bezahlt wurde. Leider verschlechterte sich die Geschäftslage in den nächsten Jahren in Plauen allgemein. Auch sechs andere Aktiengesellschaften, die 1910 dort begründet worden waren, konnten nicht rentieren. Sie waren auf lokalen Absatz angewiesen, ebenso wie die Plauener Kunstseidenfabrik. Bei dieser sah man sich schon im Jahre 1912 zu einer Sanierung gezwungen. Zunächst wurde das 1,5 Millionen Mark betragende Grundkapital auf 1 Million Mark durch Zusammenlegung der Aktien im Verhältnis 3 : 2 herabgesetzt und durch Neuausgabe von 500 Vorzugsaktien im Nennbetrage von je 1000 Mark auf die alte Höhe wieder gebracht. Diese Vorzugsaktien erhielten 6% Vorzugsdividende, von dem ferner verteilbaren Reingewinn sollten die Stammaktien 6% und darüber hinaus beide Kategorien das gleiche erhalten. Eigenartig war die Bestimmung, durch die man das den neuen Aktien gewährte Vorrecht allmählich wieder zu beseitigen hoffte. Wenn nämlich einmal in fünf laufenden Geschäftsjahren hintereinander beiden Gruppen je 6% Dividende zuerkannt werden sollten, dann mußten sie einander völlig gleichgestellt werden. Die jungen Aktien wurden von einem Konsortium Plauener Industrieller und Bankfirmen zu pari übernommen und von diesem den alten Aktionären zu 105 angeboten.

Das Unternehmen konnte jedoch auch in der Folge nicht bestehen und mußte, als die Spirituspreise erheblich anzogen, stillgelegt werden. Auch die übrigen deutschen Nitrofabriken, wie z. B. die Sächsischen Kunstseidenwerke in Elsterberg in Sachsen, deren Anlagekosten sogar verhältnismäßig niedrig waren, da die Gemeinde das betreffende Grundstück kostenlos hergab, mußten schon nach kurzer Zeit den Betrieb wieder einstellen¹⁾.

Besser war natürlich die Lage der Nitrofabriken in den Ländern, die niedrige Alkoholpreise haben; so vor allem in Belgien. Hier arbeiten seit längerer Zeit die Fabriken in Obourg und Tubize nach genanntem Verfahren. 1912 gründeten sie zusammen mit der französischen Chardonnet-Gesellschaft die

¹⁾ Die Sächsischen Kunstseidenwerke haben nach dem Kriege die Kunstseidenherstellung nach dem Viskoseverfahren wieder aufgenommen.

Soie des Basècles. Diese drei belgischen Unternehmungen rentieren gut, insbesondere hat die Gesellschaft Soie Artificelle de Tubize eine glänzende Entwicklung aufzuweisen. Sie verteilte folgende Dividenden:

Jahr	%	Auf Vorzugs- aktien %
1907	45	55
1909	50	55
1910	50	55
1911	50	55
1912	20	25
1913	20	25

Diese glänzenden Ergebnisse sind einmal auf die außerordentlich günstigen Alkoholpreise in Belgien, dann aber auch auf das gute Produkt zurückzuführen, für das meist 1 bis 2 Mark über den Marktpreis angelegt wurden.

Die Gesellschaft hat verschiedene Tochterunternehmungen gegründet. So übernahm sie die Anlagen der Kunst-

seidenfabrik Aktiengesellschaft Sarvar (Ungarn) und brachte sie in eine neue Aktiengesellschaft mit 2,5 Millionen Franken Kapital ein. Ferner errichtete sie in Rußland zwei Fabriken, nämlich in Tomaszow und Mysskow (Russisch-Polen). Auch die 1912 erbaute Fabrik Sochatschew steht ihr nahe.

Ausgezeichnete Ergebnisse hat ferner die belgische Fabrik Obourg zu verzeichnen. Wie alle anderen belgischen Nitrofabriken, bezog diese Gesellschaft ihren Äther anfangs aus den staatlichen Munitionsfabriken. 1913 jedoch gliederte sie sich eine eigene Ätherfabrik an, um diesen Rohstoff stets in gleichmäßiger Qualität und zu billigem Preise zur Verfügung zu haben. Auch den anderen, zum Lösungsmittel nötigen Stoff, den Alkohol selbst zu erzeugen, erschien überflüssig, da dieser in Belgien überall und so wohlfeil wie nirgends im Auslande zu haben ist.

In keinem anderen Lande haben die Nitrofabriken auf die Dauer rentiert; einigermaßen noch in Rußland, das nicht sehr viel höhere Alkoholpreise als Belgien hat und ferner seine Fabriken durch hohe Zölle schützt. Dagegen mußte die österreichische Fabrik schon ein Jahr nach ihrer Inbetriebnahme stillgelegt werden, die Silkesfabrik A. B. Göteborg, die einzige Kunstseidenfabrik Schwedens, meldete nach kurzem Bestehen Konkurs an. Ähnlich war es in Italien, und den Niedergang der französischen und deutschen Fabriken haben wir bereits besprochen.

Die Kupferoxydammoniak- und Viskosefabriken. In allen diesen Ländern, ganz besonders in Deutschland, konnte nur eine solche Methode wirtschaftlich sein, die den teuren Alkohol ganz entbehrlich machte. Sie wurde zuerst im Kupferoxydammoniakverfahren gefunden. Drei deutsche Chemiker: Bronnert, Urban und Fremery, die sich um seine Vervollkommnung besondere Verdienste erworben hatten und eine Reihe diesbezüglicher Patente besaßen, vereinigten sich zu deren Ausnutzung mit Kaufleuten und begannen den Bau von zwei Fabriken. Die Bronnertsche Fabrik wurde in Niedermorschweiler im Elsaß, die von Urban und Fremery gegründete in Oberbruch bei Aachen errichtet. Kurze Zeit darauf erfolgte die gemeinsame Einbringung dieser damals einzigen, nach dem „Glanzstoffverfahren“ arbeitenden Betriebe in eine unter Mithilfe der Deutschen Bank neugegründete Aktiengesellschaft, die den Namen: „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G.“ erhielt. Sie sollte eines der bedeutendsten Unternehmen ihrer Art werden. Insbesondere ist die Entwicklung der deutschen Kunstseidenindustrie mit der dieser Gesellschaft aufs engste verknüpft; wir müssen sie daher genau betrachten. Die Vereinigten Glanzstofffabriken A. G. wurden im Jahre 1899 zu Aachen errichtet, wo sie ihren ursprünglichen Sitz hatten. Indessen verlegte man diesen schon zwei Jahre später nach Elberfeld, und hier erfolgte am 13. Juli 1901 die handelsgerichtliche Eintragung.

Das Grundkapital der Gesellschaft betrug 2 Millionen Mark. Alljährlich sollten zunächst 5% des erzielten Reingewinnes dem gesetzlichen Reservefonds zugeführt werden, bis derselbe 10% des Aktienkapitals betragen würde. Die danach auszuwerfende Dividende wurde auf höchstens 4% festgesetzt. Von dem alsdann, sowie nach Abzug aller Abschreibungen und Rücklagen übrigen bleibenden Betrage sollte der Aufsichtsrat 12% als Tantieme erhalten, und, falls durch die Generalversammlung nicht anders beschlossen, der Rest als Superdividende unter die Aktionäre verteilt werden.

Satzungsgemäß bilden der Erwerb, die Errichtung und der Betrieb von, sowie die Beteiligung an Unternehmen im Gebiete der chemischen und Textilindustrie den Gegenstand der Betätigung. Die Gesellschaft hat sich jedoch im allgemeinen auf die Kunstseidenherstellung, sowie die des künstlichen Roßhaars (und nach Kriegsausbruch der Stapelfaser) beschränkt.

Als bald nach der Gründung wurde mit dem Ausbau der beiden Fabriken begonnen. Die elsässische war schon Ende 1904 voll leistungsfähig, während die größere rheinische Fabrik diesen Stand etwas später erreichte. Ihr wurde eine Anlage für die Herstellung des zur Fabrikation notwendigen Ammoniaks angegliedert. Auch erhielt sie eine eigene elektrische Kraftanlage, während die elsässische Fabrik von den „Oerrheinischen Kraftwerken Aktiengesellschaft“ mit Strom versorgt wurde. An diesen beteiligten sich die Vereinigten Glanzstoffabriken 1911 mit 1 Million Mark. Zu Kohlenbergwerken und Maschinenfabriken wurden durch gemeinsame Aufsichtsratsmitglieder Beziehungen hergestellt¹⁾.

Auf welcher solider technischer und wirtschaftlicher Basis die Gründung des Unternehmens erfolgt war, sieht man schon daraus, daß bereits in den ersten Betriebsjahren ansehnliche Gewinne erzielt werden konnten.

So betragen die Dividenden, einschließlich der Superdividenden in den Jahren:

1901	9%	1904	30%
1902	15%	1905	30%
1903	20%		

Um die innere Kraft des Unternehmens schnell zu festigen, erhöhte dieses sein Aktienkapital 1903 um 500 000 Mark, die dem Reservefonds zugeführt wurden. Diese Stärkung war schon darum notwendig, weil man sich entschloß, die sich in den Betrieben der Gesellschaft vorzüglich bewährenden Kupferoxydammoniakpatente auch im Auslande auszubeuten. Zu diesem Zwecke wurden in den betreffenden Ländern Tochtergesellschaften gegründet, zuerst in Frankreich, das ein Hauptverbraucher von Kunstseide ist. Hier errichtete man die Gesellschaft: „La Soie Artificielle“. Es folgte weiter in Österreich die „Erste Österreichische Glanzstoffabrik Aktiengesellschaft“ in Wien mit einer Fabrik in St. Pölten. Weniger gut erschienen von vornherein die Aussichten in England. Trotzdem mußte 1908 auch hier zur Gründung eines Tochterunternehmens: Der „British Glanzstoff Manufacturing Compagny, Limited in Liverpool“ geschritten werden, da die neue englische Patentgesetzgebung die Errichtung einer Produktionsstelle in Großbritannien zum Schutze der Rechte der Gesellschaft bedingte.

Die Überlassung der Patente an die Tochterunternehmen geschah gegen Hingabe von Aktien derselben. Hierdurch, wie auch durch Stellung von Aufsichtsratsmitgliedern, wahrte sich die Muttergesellschaft einen ständigen Einfluß auf die neuen Unternehmen.

¹⁾ Bei der Kapitalsverdopplung im Jahre 1921 stellte man der Verwaltung 10 Millionen Aktien zwecks Herbeiführung von Interessenverbindungen zur Verfügung.

In Frankreich und in Österreich gelangten diese schnell zur Blüte, während die Lage der British Glanzstoff Manufacturing Company stets nicht sehr befriedigend war, wie man vorausgesehen hatte.

Auch die Elberfelder Gesellschaft mußte schwere Krisen überwinden. Nach einer Periode glänzender Hochkonjunktur setzte gegen Ende des Jahres 1905 infolge ungünstiger Mode ein so starkes Nachlassen des Konsums ein, daß, was bis dahin noch nie vorgekommen war, auf Lager gearbeitet werden mußte. Nur das hergestellte künstliche Roßhaar, „Sirius“ genannt, wurde voll abgenommen, bildete aber nur einen kleinen Bruchteil der Fabrikation. In dem Hauptartikel Kunstseide trat ein allmählich wieder steigender Absatz erst ein, nachdem eine erhebliche Herabsetzung der Verkaufspreise erfolgt war. Diese ließ sich nur durch großzügigen Ausbau der Fabriken und ständige Verbesserung der Produktionsmethoden erreichen. Das hierzu notwendige Kapital konnte die Gesellschaft, dank der Höhe ihrer flüssigen Mittel, mit Leichtigkeit aus eigener Kraft aufbringen¹⁾. und so über die schwere Zeit hinwegkommen. Nach Überwindung dieser Krise setzte eine stetige Aufwärtsbewegung ein²⁾. Wichtig war die Zulassung der Aktien des Unternehmens an der Berliner Börse am 21. Mai 1906. Der erste notierte Kurs belief sich auf 480⁰/₀. Die Aktien stiegen dann allmählich und erreichten, als 3 Jahre später das Grundkapital verdoppelt wurde und den Aktionären ein wertvolles Bezugsrecht von 1:1 zufiel, den Stand von 637⁰/₀.

Die der Gesellschaft durch die genannte Transaktion zugeflossenen Mittel wurden zum großzügigen Ausbau der Fabriken und zur intensiven Verbesserung der Fabrikationsmethoden verwendet. In der Tat gelang es, die Qualität des hergestellten Produktes so weit zu heben, daß dieses für viele Verwendungsarten, so für Besatzartikel, Tülle und Spitzen der alten Nitroseide entschieden vorgezogen wurde. Nur die Weberei war weiter auf sie angewiesen, da es nicht gelang, mit Hilfe des Kupfervfahrens einen genügend feinen Faden herzustellen. So mußten die deutschen Webereien ihre Kunstseide hauptsächlich vom Auslande beziehen. Da tauchte ein ganz neues Produkt auf, das sich durch hervorragende Eigenschaften und ungeahnt niedrige Gesteungskosten auszeichnete: Die Viskoseseide. Ihr Herstellungsverfahren war im Prinzip nicht neu und man versuchte seine Anwendung hauptsächlich in England, wo Croß und Bewan die ersten Patente erhielten. Indessen waren noch solche Schwierigkeiten zu überwinden, daß diese Fundamentalpatente längst erloschen waren, bevor es gelang, zu einem praktisch verwendbaren Produkt zu gelangen. Da es sich um ein Verfahren ohne Alkohol, das also auch für Deutschland geeignet war, handelte, erwarb der Fürst von Donnersmarck Anfang der 90er Jahre neuere englische Viskosepatente und ließ in seinen „Kunstseide- und Acetatwerken Sydowsaue bei Stettin“ entsprechende Versuche anstellen. Bei diesen gelang es seinem Betriebsleiter Dr. Müller, die Ursache aller Mißerfolge in der Ungeeignetheit der verwendeten Fällbäder zu entdecken und eine geeignete Koagulierungsflüssigkeit herzustellen (D. R. P. Nr. 187947 vom 2. Mai 1905 ab). Trotzdem arbeitete die Fabrik des Fürsten Donnersmarck auch fernerhin mit Verlust, der nach Millionen zählte. Da war es ein gar nicht zu überschätzendes Verdienst der Vereinigten Glanzstoffabriken, ungeachtet der finanziellen Mißerfolge, den Wert der Müllerschen Entdeckung erkannt und die Sydowsauer Kunstseidenfabrik mit allen Patenten und Rechten erworben zu haben. Die Elberfelder Gesell-

¹⁾ Diese Notwendigkeit wurde bei Neugründungen oft übersehen, worauf die dann aufgetretenen Mißerfolge teilweise zurückzuführen sind.

²⁾ Vgl. Dividententabelle S. 325.

schaft zahlte hierfür 2 Millionen Mark. An dem zuvor mit der Kunstseidenfabrik vereinigten Acetatwerk beteiligte sie sich, indem sie zusammen mit Henckel von Donnersmarck die Internationale Zellulose-Ester-Gesellschaft m. b. H. gründete (Stammkapital 2 Millionen Mark), in die das Werk eingebracht wurde. Diese Neugründung war indessen nicht von Dauer und endete schließlich mit Liquidation.

Die Kunstseidenfabrik dagegen gelangte durch den Besitzwechsel zur höchsten Blüte, kamen ihr doch nunmehr die reichen kunstseidentechnischen Erfahrungen der Vereinigten Glanzstofffabriken, sowie deren große Finanzkraft zugute. Aus dem kleinen, mit Unterbilanz arbeitenden Betriebe entstand eine moderne, auf das zweckmäßigste eingerichtete Fabrik, die hohen Gewinn abwarf. Aber noch aus einem anderen Grunde war der Erwerb von Sydowsaue für die Käufer von höchstem Nutzen. Sie verfügten jetzt nämlich über ein Patent, das ihnen auch in ihren alten Fabriken die Herstellung von brauchbarer Viskoseseide ermöglichte. Diese erwies sich, da man sie im Gegensatz zur Kupferseide ohne weiteres in einem Faden von großer Feinheit spinnen kann, als ganz besonders für die Weberei geeignet. Die Vereinigten Glanzstofffabriken verfügten nunmehr über die beiden besten bekannten Kunstseideverfahren, die sich auf das vorzüglichste ergänzten. Die deutschen Webereien aber waren nicht mehr beinahe ganz auf das Ausland angewiesen.

Natürlich übertrug das Mutterunternehmen die Viskosepatente auch auf die Tochtergesellschaften. Der hierdurch erzielte Gewinn amortisierte sofort einen Teil der für Sydowsaue aufgewendeten Mittel. Die Aufnahme des Viskoseverfahrens hatte eine bedeutende Vergrößerung der beiden alten Fabriken nötig gemacht. Man ging jetzt daran, die Qualität der Erzeugnisse weiter zu verbessern und vor allem möglichst gleichmäßig zu gestalten. Dies gelang und war für die weiterverarbeitende Industrie von größter Bedeutung. Es war daher nicht verwunderlich, wenn sich die Produkte der Vereinigten Glanzstofffabriken einer immer größer werdenden Wertschätzung von seiten ihrer Abnehmer erfreuten und sich immer weitere Verwendungsgebiete eroberten.

Von bedeutenderer Konkurrenz war die Gesellschaft im Inlande durch ihre Patentrechte, die sie, wo es nötig war, energisch wahrte, ziemlich geschützt. Es gelang ihr sogar einige kleinere deutsche Kunstseidenunternehmen in gewisse Abhängigkeit von sich zu bringen. Mit ihren Tochtergesellschaften, sowie denjenigen ausländischen Fabriken, die nach gleichem Verfahren arbeitete, wurden Preisvereinbarungen getroffen.

Angesichts dieser ausgezeichneten technischen und wirtschaftlichen Ergebnisse, war allmählich eine glänzende finanzielle Lage entstanden. Die Dividenden hielten sich und damit auch den Stand der Aktien stets auf beträchtlicher Höhe, und dieses ging schließlich so weit, daß man, mit Rücksicht auf die Arbeiterschaft und ihre eventuellen Lohnforderungen, sowie in Hinblick auf Steuerfragen und die öffentliche Meinung, eine weitere Steigerung vermeiden wollte. Man entschloß sich daher im Jahre 1913 zu einer Kapitalerhöhung von 5 auf 7,5 Millionen Mark durch Ausgabe von Gratisaktien im Verhältnis von 2 : 1 an die Aktionäre. Soweit diese auf die jungen Aktien verzichteten, wurden ihnen 500 Mark in bar ausbezahlt. Die für diese Transaktion notwendigen 2,5 Millionen Mark entnahm man der inzwischen auf 4 Millionen Mark angeschwollenen Sonderrücklage (außerordentlicher Reservefonds). Schon ein Jahr später konnte dieser die Hälfte der entnommenen Summe wieder zugeführt werden, Patent-, Gebäude- und Maschinenkonten waren inzwischen natürlich längst auf 1 Mark abgeschrieben worden.

Trotz der durch diese ständigen Abschreibungen, Rücklagen usw. bedingten

starken Belastung der Betriebsgewinne, hat die Gesellschaft stets für ihre Arbeiter und ihre Angestellten gesorgt, deren Anzahl im Laufe der Zeit von 1500 auf 7000 angewachsen war. Vor allem betrieb man den Bau von Arbeiterwohnungen. Es war von allergrößter Wichtigkeit, sich einen Stamm von zuverlässigen, gut ausgebildeten Leuten zu sichern, da dies die Eigenart der Produktion unbedingt erfordert. Aber auch für die Unterstützung in Not geratener Arbeiter und Angestellter wurden große Summen (alljährlich 50 000 Mark) aufgewendet. Diese erhöhten sich, als der Krieg ausbrach, allmählich bis auf 2,5 Millionen Mark im Jahre. Für besondere Zwecke, wie Schaffung gesunder Wohnungen usw., schuf man 1917 die Dr. Hans-Jordan-Stiftung, der alljährlich 500 000 Mark zugeführt wurden. So haben die Vereinigten Glanzstoffabriken auch ihre durch den Krieg außerordentlich vergrößerten sozialen Aufgaben in hervorragender Weise gelöst. Auch den ihnen von der Kriegswirtschaft gestellten hohen wirtschaftlichen Anforderungen sind sie in bester Weise gerecht geworden. Beides konnten sie in der Hauptsache dank ihrer großen inneren finanziellen Kraft.

Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß das vorzüglich geleitete Unternehmen später die Folgen von Krieg und Inflation schnell auswetzen und bei der 1924 erfolgten Umstellung des Papiermarkkapitals auf Goldmark ein gegenüber Vorkriegshöhe vervierfachtes Kapital zugrundelegen konnte. Während nämlich das Aktienkapital 1914 7,5 Millionen Mark betrug, belief es sich nach der Umstellung auf 30 Millionen Goldmark. Diese Erhöhung gegenüber der Vorkriegshöhe ist wirtschaftlich durch einen trotz des Verlustes der Produktionsstätte Niedermorschweiler (Elsaß) vergrößerten Betrieb berechtigt. So beschäftigten die Vereinigten Glanzstoffabriken bei Kriegsausbruch 3500 Arbeiter, Ende 1923 dagegen 6800.

Allerdings hat man zur Ausweisung des erhöhten Aktienkapitals die großen stillen und offenen Reserven teilweise zur Auflösung bringen müssen. Beispielsweise wurden Grundstücke und Gebäude mit 6,1 Millionen Mark eingesetzt, gegen 3,4 Millionen Mark im Jahre 1913. Die weiteren Anlagekonten standen mit mehr als 7 Millionen Mark zu Buch, während sie vor dem Kriege bis auf 1 Mark abgeschrieben waren. Auch der Effektenbestand ist erheblich höher bewertet worden als 1913 (11,9 Millionen gegen 3,2 Millionen Mark). Trotzdem konnte man die finanzielle Lage des Unternehmens auch nach der Umstellung noch als hervorragend bezeichnen. Zur Verstärkung der Betriebsmittel wurde das Stammaktienkapital 1926 um 12 Millionen Reichsmark erhöht. Ein unter Führung der deutschen Bank stehendes Konsortium übernahm 5 000 100 Reichsmark, um sie den Inhabern der alten Stammaktien im Verhältnis 6:1 zum Kurse von 110% anzubieten. Die restlichen 6 999 900 Reichsmark neuen Stammaktien wurden im Interesse der Gesellschaft zum Kurse von 250% verwertet¹⁾. Das bei der Begebung der jungen Aktien erzielte Aufgeld führte man dem Reservefonds zu, der hierdurch von 2 Millionen Reichsmark auf 12 Millionen Reichsmark anstieg. Im Januar 1927 wurden die jungen Aktien an der Berliner Börse zugelassen, und enthält der Zulassungsprospekt bemerkenswerte Angaben. Insbesondere ist ein Vergleich des Status vom 30. September 1926 mit der Schlußbilanz vom 31. Dezember 1925 interessant. Außer der schon erwähnten Versechsfachung der gesetzlichen Rücklage fällt die außerordentliche Erhöhung der Bankkonten auf. Es stieg von 2,4 Millionen auf 10 477 000 Reichsmark, Debitoren stiegen von 6,91 auf 13,053 Millionen, während sich die Kreditoren von 6,647 Millionen auf 2,310 Millionen ermäßigten. Fabrikations- und Waren-

¹⁾ Courtaulds überlassen.

konto gingen von 3,122 Millionen auf 2,683 Millionen, also nur um einen kleinen Betrag, zurück. Den 2,310 Millionen Kreditoren stehen ca. 27 Millionen Reichsmark Betriebsmittel gegenüber, Fabrikations- und Warenvorräte decken allein sämtliche Verpflichtungen. Darüber hinaus bleiben dann noch ca. 24 Millionen Reichsmark an Betriebsmitteln, von denen das Bankkonto im Betrage von 10477000 Reichsmark sofort zur Verfügung steht.

Angesichts dieser unglaublichen Liquidität muß man sich fragen, ob die Erhöhung des Aktienkapitals überhaupt erforderlich war. Dies wird zu verneinen sein, und so hat es den Anschein, als ob es der Hauptzweck der Kapitalserhöhung gewesen ist, das Aktienkapital zu verwässern, um die Dividende nicht all zu hoch ansteigen zu lassen, eine Politik, wie wir sie bei den Vereinigten Glanzstofffabriken immer wieder beobachten können. Jedenfalls wird es nur wenige deutsche Unternehmungen geben, deren Status sich mit dem der Elberfelder Gesellschaft vergleichen läßt. Auch die Berliner Börse ist dieser Ansicht, und so zählen Glanzstoffaktien heute zu den am höchsten bewerteten Papieren. Ihr Kurs näherte sich, als die internationalen Vereinbarungen, auf die ich noch zurückkomme, bekannt wurden, dem Stande von 600 und damit dem höchsten der Vorkriegszeit.

Natürlich regten die großen Erfolge der Vereinigten Glanzstofffabriken ständig zu Neugründungen von nach ähnlichen Verfahren arbeitenden Betrieben an. So wurde im Jahre 1910 ein Unternehmen gegründet, welches nach einem von Folzer ausgearbeiteten Kupferverfahren arbeiten sollte: die Hanauer Kunstseidenfabrik Aktiengesellschaft, Groß-Auheim. Ihr Grundkapital betrug 2,5 Millionen Mark und zerfiel in 1,78 Millionen Mark Aktien: A (bar eingezahlt) und 0,72 Millionen Mark Aktien: B (sog. Patentaktien), die den Gegenwert der in die Gesellschaft eingebrachten Patente darstellten. Die Verteilungsvorschriften für die auszuschüttende Dividende waren nun folgende: Von dem erzielten Reingewinn sollten zunächst 25% zur Abschreibung des Patentkontos verwendet und alsdann bis zu 5% Dividende auf die Aktien ausgeschüttet werden. Dagegen war beabsichtigt, die B-Aktien bis zur Amortisation des Patentkontos auf 40% dividendenlos zu belassen und sie hernach den A-Aktien gleichzustellen. Indessen ist es zur Dividendenverteilung überhaupt niemals gekommen. Die Fabrik rentierte so schlecht, daß schon 1912 eine Zusammenlegung der A-Aktien im Verhältnis 2 : 1 und der B-Aktien von 5 : 1 vorgenommen werden mußte. Diese Sanierung erwies sich jedoch als unzureichend. Schon ein Jahr später mußte eine neue stattfinden. Sie wurde durch Ausgabe von 750000 Mark Vorzugsaktien bewirkt, die den beiden genannten Aktienkategorien im Range vorgingen. Der erzielte Erlös diente zur Betriebserweiterung und zur Deckung der Baukosten. Daß die Verwaltung für diese Zwecke zur Ausgabe bevorrechtigter Aktien, also zu Beeinträchtigung der Rechte und Dividendenaussichten der bisherigen Aktionäre greifen mußte, läßt die unzureichende Basis erkennen, auf der die Finanzierung des Unternehmens bei seiner Gründung vorgenommen worden war. Auch die finanzielle Struktur, sowie die Leitung desselben erwies sich als verfehlt. Es wurde schließlich im Jahre 1917 durch die gleichfalls nach einem Kupferverfahren arbeitende J. P. Bemberg Aktiengesellschaft, Oehde bei Barmen-Rittershausen, für 600000 Mark in Liquidation erworben.

Diese Gesellschaft betreibt, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Unternehmen, die Kunstseidenherstellung nicht allein, sondern in Form einer der Weberei angegliederten Abteilung. Man wollte sich auf diese Weise einen billigen Rohstoffbezug sichern und beabsichtigte anfangs nicht, über den eigenen Bedarf zu produzieren. Später ist diese Beschränkung fallengelassen worden.

Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld.

Jahr	Dividende %	auf Aktienkapital	Abschreibungen
1901	9	2 Mill. M.	165503,14 M.
1902	15	2 „ „	283379,79 „
1903	20	2,5 „ „	380911,95 „
1904	30	2,5 „ „	483929,77 „
1905	30	2,5 „ „	661599,05 „
1906	35	2,5 „ „	652242,53 „
1907	40	2,5 „ „	672339 „
1908	40	2,5 „ „	1059428 „
1909	36	5 „ „	1542899 „
1910	36	5 „ „	743814 „
1911	36	5 „ „	1430569 „
1912	40	5 „ „	1499981 „
1913	34	7,5 „ „	1598541 „
1914	27	7,5 „ „	1150641 „
1915	30	7,5 „ „	812752 „
1916	16	15 „ „	353983 „
1917	20	15 „ „	3338056 „
1918	20	15 „ „	6448650 „
1919	20	40 „ „	2102427 „
		incl. 10 „ „ Vorz.-A.	
1920	20	40 „ „	1534673 „
1921	30	Apr. 70 „ „	7668687 „
		Dez. 110 „ „	
1922	300	110 „ „	10516806 „
1923	1% Gold	110 „ „	2331912 Bill. Papier-M.
1924	10	Umstellg. auf 30 Mill.RM. Stamm- aktien und 600000 RM. Vorz.-A.	2787719 RM.
1925	15	30 600000 RM.	3400175 „
1926	15	ab 8. 4. 42 600000 „	2893335 „

Die Gründung der Firma J. P. Bemberg, aus der die genannte Aktiengesellschaft entstand, fällt bereits in das Jahr 1792. Damals betrieb das Unternehmen eine Türkischrotfärberei. Nach etwa 100 Jahren wurde diese mit der Mechanischen Buntweberei Max Triepcke vereinigt und in eine Aktiengesellschaft umgewandelt. Das Grundkapital im Betrage von 2400000 Mark beschaffte die Firma von der Heydt-Kersten & Söhne. Sie war lange Zeit danach durch ein Vorstandsmitglied im Aufsichtsrat vertreten. Mit Kohlen- und Eisenunternehmungen trat die Gesellschaft durch gemeinsame Aufsichtsratsmitglieder in Beziehungen, auch wurde, nach Aufnahme der Kunstseidenherstellung, der Mitinhaber eines sehr bedeutenden weiterverarbeitenden Unternehmens in den Aufsichtsrat gewählt.

Der Umwandlung in die Aktiengesellschaft folgte schnell der Erwerb der Firma Thomas Prevost in Crefeld, sowie der der Stückfärberei Mommer & Co. in Barmen. Letztere besaß wertvolle Merzerisierungspatente. Infolge dieser Transaktionen mußte das Grundkapital auf 5 Millionen Mark erhöht werden. 1898 wurde die erste Dividende, 7,5%, verteilt. Aber schon das Geschäftsjahr 1900/01 brachte eine Unterbilanz, die sich im nächsten Jahre wiederholte und eine Zusammenlegung der Aktien im Verhältnis 4 : 3 nötig machte. Schuld an diesen Verlusten war vor allem auch der unglückliche Ausgang verschiedener Prozesse, die das Unternehmen zum Schutze seiner Merzerisierungspatente angestrengt hatte. Kurze Zeit zuvor waren von der Gesellschaft Kunstseidenpatente für ein Kupferverfahren erworben worden, welches dem Merzerisierungsvorgang in gewisser Hinsicht nahestand. In Anbetracht der schlechten Prozeßerfahrungen entschloß sie sich jetzt jedoch, diese Patente an eine belgische Gesell-

schaft zu verkaufen mit dem Recht, gegen mäßige Lizenzgebühr in Deutschland fabrizieren zu können. Hierauf verzichtete sie indessen zunächst, weil die stets notwendigen ersten Versuche außerordentlich kostspielig sind. Da kam ihr ein glücklicher Umstand zugute. Eine fremde Gesellschaft beauftragte sie, in England eine kleine Versuchsanlage zur Herstellung von täglich 25 kg Kunstseide nach einem Kupferoxydammoniakverfahren zu erbauen. Nachdem diese Versuche ein günstiges Ergebnis gezeitigt hatten, errichtete sie in der Nähe von Augsburg eine kleine Fabrik und begann 1908 mit der Produktion. In den ersten Jahren konnte diese die Unkosten nicht decken. Erst nachdem eine Vergrößerung der Anlagen vorgenommen worden war, schnitt die Kunstseidenabteilung 1911/12 zum ersten Male ohne Verlust ab. Das Erzeugnis bewährte sich sowohl in den eigenen als auch in fremden Webereien. Es kam unter dem Namen „Adlerseide“ in den Handel und wurde für gewisse Spezialzwecke bevorzugt.

Wenn trotz dieser Erfolge die J. P. Bemberg Aktiengesellschaft dauernd schlecht rentierte, so lag dies nicht an der Kunstseiden-, sondern an der Baumwollwebereiabteilung, die unter der ständig auf den deutschen Baumwollmarkt lastenden Krisis schwer zu leiden hatte. Immerhin konnte sich das Unternehmen über Wasser halten, bis einige Jahre nach Kriegsbeginn infolge der immer stärker werdenden Nachfrage nach allen seinen Produkten ein neuer Aufstieg einsetzte.

Heute ist die „Bembergseide“ weltberühmt. Infolge ihres, bei verhältnismäßig niedrigem Preis, hervorragend schönen Aussehens, gehört sie zu den beliebtesten Textilien. Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Vereinigten Glanzstofffabriken, Elberfeld eine Verbindung der beiden Unternehmungen, die sich vorzüglich ergänzen konnten, anstrebten. Sie wurde gelegentlich der Umstellung des Papiermarkkapitals auf Reichsmark verwirklicht. Bemberg devalvierte sein Aktienkapital von 60 Millionen Papiermark auf 12 Millionen Reichsmark und erhöhte es gleichzeitig auf 16 Millionen Reichsmark. Die 4 Millionen Reichsmark neue Aktien nun wurden Elberfeld überlassen; gleichzeitig tauschte man Aufsichtsratsmitglieder aus. Die so hergestellten engen Beziehungen dürften über kurz oder lang zu einer Interessengemeinschaft, wenn nicht gar zu einer Fusion führen.

Z. Zt. bauen die beiden Unternehmungen gemeinsam eine neue Fabrik in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche der dortigen Herstellung von Bembergseide dienen soll. Das Kapital wird von den Bankhäusern Gebr. Teixeira de Matthos, Amsterdam und C. Schlesinger-Trier & Co., Kommanditgesellschaft auf Aktien, Berlin, gestellt. Der Betrieb wird in Händen einer neu gegründeten Gesellschaft, der American-Bemberg Corporation, liegen, an der auch amerikanische Interessenten beteiligt sind. In ähnlicher Weise werden in Italien und Frankreich Fabriken für das Bembergverfahren gebaut.

Noch eine zweite deutsche Kunstseidenfabrik betrieb diese Fabrikation ursprünglich in einer Nebenabteilung: die Firma Fr. Küttner, Sehma im Erzgebirge und Pirna in Sachsen. Auch ihre Gründung liegt weit zurück. Sie erfolgte im Jahre 1820. Das Unternehmen ist indessen stets im Besitze der Familie Küttner verblieben und wird, im Gegensatz zu den vorher betrachteten, bis heute in Form einer offenen Handelsgesellschaft betrieben.

Die Firma Fr. Küttner besaß zuerst in Sehma eine Leinenzwirnerei, die der im Erzgebirge blühenden Spitzenklöppelei das Rohmaterial lieferte. Später wurden auch baumwollene Garne hergestellt, sowie der Handel mit diesen begonnen. Als sich nun im Jahre 1890 in der ausgedehnten sächsischen Posamentenindustrie Versuchsanfänge in Kunstseide zeigten, nahm Küttner diese, in richtiger Erkenntnis ihres Wertes, in sein Handelsgeschäft und später auch

in die Zwirnerie auf. Um mit den Abnehmern in engster Föhlung zu stehen, wurde der Vertrieb der Kunstseide einer in Plauen neu errichteten Agentur übertragen. Im Laufe der Zeit vergrößerte sich die Nachfrage nach dem Kunstprodukt mehr und mehr. Als die Mode sich 1907 seiner bemächtigte, mußte die Leistung der Zwirnerie durch einen größeren Anbau und bedeutende Verstärkung der Dampfkraftanlage erhöht werden. Da indessen die Lieferung des Rohmaterials und damit die Beschäftigungsmöglichkeit der Fabrik stets schwankend blieb, so entschloß man sich zur Angliederung einer eigenen Kunstseiden-spinnerei.

Im Frühjahr 1908 wurde in Deuben eine kleine Versuchsanlage zur Herstellung nach dem Nitroverfahren errichtet. Da dessen Anwendung in der Nähe von Wohnhäusern jedoch wegen seiner hohen Feuergefährlichkeit äußerst bedenklich war, so machte die betreffende Gemeinde schließlich solche Schwierigkeiten, daß sich die Firma entschied, zwischen Pirna an der Elbe und Groß-Sedlitz ein Grundstück zu erwerben und die Versuchsanlage dorthin zu verlegen. Sie besteht noch heute und dient zum Ausprobieren neuer Verfahren. — Die erste Kunstseide konnte Anfang 1909 gesponnen werden. Da sie befriedigte, wurde sofort an den Bau einer Fabrik für 300 kg Tagesleistung gegangen. Ende 1909 war sie fertiggestellt, und in wenigen Tagen sollte der Betrieb aufgenommen werden.

Inzwischen drang das Viskoseverfahren mehr und mehr in die deutsche Kunstseidenindustrie ein. Es lieferte einen ähnlich feinen Faden wie die Nitromethode bei ganz erheblich geringeren Herstellungskosten. Insbesondere war an die Konkurrenzfähigkeit einer Nitrofabrik in Deutschland nunmehr überhaupt nicht mehr zu denken, und so faßte K ü t t n e r den schweren Entschluß, die fast betriebsfähige Fabrik für Viskoseseide umzubauen. Die Arbeiten wurden derartig beschleunigt, daß bereits im September 1910 die Herstellung der Kunstseide nach dem modernen Verfahren im großen aufgenommen werden konnte. Das Anlernen der Arbeiter bereitete anfangs erhebliche Schwierigkeiten. Nach deren Überwindung gelang es dann rasch, die Tagesproduktion auf die vorgesehene Höhe von 400 bis 500 kg zu steigern. Die hergestellte Ware fand schnellen Absatz, und bald mußte die Produktion auf das Drei- bis Vierfache durch einen Umbau erhöht werden. Dieser war 1912 beendet. Da traf die Firma ein neues Mißgeschick. Die Vereinigten Glanzstoffabriken glaubten das ihnen gehörige Müller-Patent verletzt. Es kam zwar auch hier, wie bei der Frankfurter Kunstseidenfabrik, eine Einigung zustande, aber das Unternehmen geriet, wie diese, in eine gewisse Abhängigkeit von Elberfeld.

Trotzdem konnte es seine gedeihliche Entwicklung fortsetzen. Die Pirnaer Kunstseidenfabrik wurde durch stetige Verbesserungen dauernd technisch auf der Höhe gehalten. Sie hat ihre eigene Kraftzentrale, elektrischen Einzel- und Gruppenantrieb. Besondere Sorgfalt wandte man auch der Rationalisierung der Arbeitsmethoden zu. Hierdurch, wie durch eine weitgehende Organisation des gesamten Betriebes gelang es, die Produktion weiter beträchtlich zu erhöhen.

Die Kunstseidenfabrik arbeitete vor dem Kriege in ununterbrochener Tag- und Nachtschicht. Sie beschäftigte ca. 1000 Beamte und Arbeiter, während deren Anzahl in der Sehmaer Zwirnerie ca. 600 betrug.

Für das Wohlbefinden des Personals sorgte die Firma in weitgehendem Maße. Insbesondere wurden die Arbeitsräume der Pirnaer Fabrik den hygienischen Vorschriften entsprechend ausgestaltet und ihnen umfangreiche Küchen- und Badeanlagen angegliedert. Ferner sind Beamten- und Arbeiterwohnungen in beträchtlicher Zahl errichtet worden. Für Fälle von Not und Krankheit stehen bedeutende Stiftungen zur Verfügung.

Im Kriege hatte das Unternehmen mit besonders großen Schwierigkeiten zu kämpfen, vor allem machte die Einberufung eines großen Teils eingearbeiteter Kräfte die zeitweilige Stilllegung der Kunstseidenfabrik nötig. Auch geriet die ganze Anlage, da vielfach mit Aushilfskräften und Ersatzstoffen gearbeitet werden mußte, stark in Verfall. Die schwere Zeit und ihre Nachwirkungen wurden indessen überwunden, und heute ist die Fabrik wieder voll in Betrieb.

Nur noch ein deutsches Kunstseidenunternehmen hat vor dem Kriege, wenn auch seine Produkte kaum auf den Markt gekommen sind, einige Bedeutung erlangt. Es ist die unter Mithilfe der Firma Pintsch gegründete Glanzfäden Aktiengesellschaft in Berlin. Die genannte Firma hatte für die nach dem Kupferv Verfahren hergestellte Seide großes Interesse, da diese zur Fabrikation von Gasglühlichtstrümpfen ausgedehnte Verwendung findet (vgl. Weiterverarbeitung der Kunstseide). So wurde das neue Unternehmen zur Ausnutzung der Linkmeyerschen Kupferoxydammoniakpatente mit einem Grundkapital von 1 Million Mark 1910 errichtet. Seine Fabrik befindet sich in Petersdorf im Riesengebirge. Das erste Betriebsjahr, in dem nur Versuche angestellt wurden, brachte einen Verlust von 11917 Mark. 1911 wurde die erste Ware herausgebracht. Trotzdem endete auch dieses Jahr mit 43147 Mark Unterbilanz. 1912 mußte sogar ein Verlust von 244671 Mark verbucht werden. Zu Gewinnen gelangte das Unternehmen vor dem Kriege überhaupt nicht¹⁾. Die Gründe hierfür waren weniger in dem angewendeten Verfahren selbst, als im Mangel an betriebstechnischer Erfahrung zu suchen. Das gleiche traf auch bei der Hanauer Fabrik sowie verschiedenen anderen Kunstseidenunternehmen zu. Hierin wurde viel gesündigt. So war beispielsweise in einer Fabrik ein Reißwolf zum Lockern der Baumwolle, die in stark zusammengepreßten Ballen bezogen wurde, vollständig unbekannt. Das Auflockern besorgten zwei Arbeiter, die den Stoff auseinanderzupften! Eine andere Fabrik bezog ungebleichte Wolle, die sie dann im eigenen Betriebe bleichte, obwohl sie nur ein ganz geringes Quantum Seide täglich produzierte. Solche und ähnliche Fehler können das beste Verfahren unrentabel machen.

Hierin haben auch viele ausländische Fabriken, die nach neuen Methoden arbeiteten, teures Lehrgeld zahlen müssen, und viele sind schnell wieder von der Bildfläche verschwunden. In glücklicher Lage waren die Tochtergesellschaften der Vereinigten Glanzstoffabriken insofern, als ihnen die reichen Erfahrungen des Mutterunternehmens zur Verfügung standen. Diese machte sich auch die Soie Artificielle de Tubize zunutze, indem sie eine entsprechende Verständigung mit Elberfeld herbeiführte, bevor sie sich eine Viskoseabteilung angliederte und kurze Zeit darauf die russische Gesellschaft „Viscosa“ in Petersburg und Moskau gründete.

Für die Viskoseseide hatte man im Auslande deshalb ganz besonderes Interesse, weil deren Herstellungskosten auch in Ländern mit günstigen Spirituspreisen unter denjenigen des Nitroproduktes liegen. Da nun die Hauptpatente der Vereinigten Glanzstoffabriken nur in Deutschland schützten, so konnte das Ausland selbständig Viskosefabriken bauen, wobei es allerdings die Kosten der Versuche selbst tragen mußte.

Eine bedeutende Viskosefabrik besaß zunächst England in der Firma Courtauld & Co., Coventry, mit Niederlassungen in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. In Frankreich arbeitete die Soie de Viscose, Paris, nach dem neuen Verfahren. Sie unterhielt Zweiggellschaften in Italien, Spanien, Rußland, der Schweiz und Belgien. Hier stellten ferner, außer der bereits genannten

¹⁾ Heute befinden sich seine Aktien sämtlich im Besitze der Vereinigten Glanzstoffabriken.

Soie Artificielle de Tubize, die Kunstseidenfabrik Alost und die Société Générale de Soie Viscose, Brüssel, Viskoseseide her.

In dem benachbarten Holland wurde 1911 die Nederlandsche Kunstzijdefabriek Aktiengesellschaft Arnhem mit einem Kapital von 1 Million Gulden gegründet. Sie arbeitete gleichfalls nach dem neuen Verfahren.

Fast alle diese Viskosefabriken zeitigten nach Überwindung der Kinderkrankheiten gute Ergebnisse. Von den ausländischen Fabriken, die Kupferoxydammoniakseide herstellten, haben nur die österreichische und die französische Tochtergesellschaft der Vereinigten Glanzstofffabriken Erfolge erzielt. Die Ergebnisse der Nitrogesellschaften schließlich gingen, abgesehen von Belgien, das sich ganz außergewöhnlich niedriger Alkoholpreise erfreute, überall stark zurück.

Die Weltproduktion in Kunstseide betrug 1913 ca. 12 Millionen kg (d. i. ein Drittel der Naturseidenproduktion)¹⁾. Sie verteilte sich zu einem Drittel auf die Nitrozellulose-, zu zwei Drittel auf die Kupferoxydammoniak- und Viskosefabriken. Deutschland lieferte allein 2 Millionen kg, die, wie zusammenfassend nochmals festgestellt sei, in erster Linie aus den Fabriken der Vereinigten Glanzstofffabriken stammten. Daneben kamen noch die Vereinigten Kunstseidenfabriken Akt.-Ges. in Frankfurt a. M., die J. P. Bemberg A. G. und die Firma Fr. Küttner für den Markt in Betracht.

Wie in Deutschland, so ist auch in den anderen Ländern die Unternehmungsform der Fabriken meist die Aktiengesellschaft. Es liegt dies an der Höhe des Kapitals, die der Bau und Betrieb einer Kunstseidenfabrik erfordert. Einzelne Unternehmer können meist nur kleinere Betriebe errichten und betreiben. Diese aber arbeiten in unserer Branche meist viel unökonomischer als die größeren. Allerdings ist das Verfahren sowie die wirtschaftliche und technische Leitung doch noch ungleich wichtiger als der Umfang des Betriebes, wie ein Vergleich der gut rentierenden Küttnerschen Fabrik mit der in sehr schlechter Lage befindlichen Vereinigte Kunstseidenfabriken Akt. Ges. Frankfurt a. M. zeigt. Immerhin findet sich die Form der Aktiengesellschaft bei demjenigen Unternehmen, welches alle übrigen bei weitem überragt: den Vereinigten Glanzstofffabriken.

Ihre Entwicklung steht in der Kunstseidenindustrie einzig da. Insbesondere hat kein anderes deutsches Unternehmen, soweit es überhaupt bestehen konnte, auch nur annähernd gleiche Erfolge aufzuweisen. Man hat früher gewissen Patenten der Elberfelder Gesellschaft ihren Aufstieg zugeschrieben. Heute gilt indessen mit Sicherheit, daß die Verbindung des Großkapitals mit vorzüglichen technischen Kräften den Erfolg herbeigeführt hat. Die Beteiligung der Banken an der Entwicklung der Industrie in Deutschland, die man in diesem Maße weder in England noch in Amerika kennt, hat, wie in vielen anderen Industriezweigen, so auch in der Kunstseidenindustrie die Wirkung gehabt, daß Deutschland in ihr eine ganz hervorragende Stellung einnimmt, die sich zwar in der Hauptsache auf nur ein Unternehmen konzentriert, welches dafür aber in seiner Branche eines der bedeutendsten der Welt geworden ist.

Die Weiterverarbeitung der Kunstseide.

Das von der Kunstseidenfabrik hergestellte Material muß, bevor es der Weiterverarbeitung zugeführt wird, bekanntlich zunächst einer Zwirnung unterworfen werden. Die erste Zwirnung (Vorzwirnung) geschieht meist in den Fa-

¹⁾ 1926 war sie ca. dreimal so groß als die Naturseidenproduktion, nämlich etwa 100 Millionen kg gegen ca. 39 Millionen kg!

briken selbst. Für viele Zwecke, z. B. Stickerei, Strickerei usw. muß indessen eine nochmalige Zwirnung vorgenommen werden, was in besonders dazu eingerichteten Betrieben geschieht, die sich hauptsächlich im sächsischen Industriebezirk befinden. Zeitweilig nahmen die Fabriken auch die zweite Zwirnung teilweise selbst vor, haben dies dann aber in Anbetracht der zunehmenden Erbitterung der geschädigten Zwirner wieder aufgegeben.

Da die Kunstseide nach dem in den Fabriken vorgenommenen Bleichen von reinweißer Farbe ist, so kann sie für viele Zwecke ohne weiteres verwendet werden; z. B. verarbeitet die Stickerei, die Litzen- und Fransfabrikation einen großen Teil ungefärbter Kunstseide. Die größere Menge jedoch wird gefärbt. Man färbt, je nach den Artikeln, um die es sich handelt, sowohl im Strang als auch im Stück.

Fast alle Färbereien, besonders diejenigen, die sich mit Seide befassen, haben auch Kunstseide in ihr Arbeitsgebiet gezogen. Sie arbeiten lediglich in Lohn für den Handel bzw. die weiterverarbeitende Industrie, deren Eigentum das Material ständig verbleibt.

Als weiterverarbeitende Industrie steht die Weberei heute an erster Stelle. Sie nahm das neue Material seiner Schönheit wegen schnell auf. Doch war es zunächst bei den Fabrikanten und ganz besonders auch bei den Arbeitern sehr unbeliebt. Hieran scheiterte anfangs seine größere Anwendung. Es geht dies bei jedem neuen Gespinst so, wenn es eine von der bisher gewohnten, abweichende Behandlung erfordert. Man gewöhnte sich jedoch schnell an das Kunstprodukt. Indessen verarbeiteten sich die verschiedenen Fabrikate nicht gleich. Mehrere Fabrikanten, die zeitweilig gezwungen waren, ihre Lieferanten zu wechseln, versicherten mir, daß ihre Arbeiterschaft jedesmal die größten Schwierigkeiten machte, obwohl dieselbe von der Veränderung nichts wußte und das Material genau wie das alte aussah. Es war das indessen nicht so schlimm, da für Deutschland nur ganz wenige Kunstseidenfabriken in Frage kamen.

Sehr nachteilig jedoch für die Weberei ist die Unmöglichkeit, den Kunstseidenfaden in völlig gleichmäßiger Stärke herzustellen. Diese physikalischen Ungleichheiten führen naturgemäß zu Webfehlern. Obwohl fast nur Material der Klasse I verwebt wird, weist doch jeder kunstseidene Stoff Webfehler auf.

Man kann sie durch geeignete Verarbeitung, z. B. Überlegen eines Moirés, ziemlich verdecken. In stark gemusterten Stoffen sind die Webfehler kaum zu sehen.

Die erste auf dem Markt erscheinende künstliche Seide konnte nur zum Einschlag verwendet werden. Als Kette mußte ein anderes Material, hauptsächlich Seide dienen. Die spätere, erhebliche Verbesserung der Kunstseide ließ jedoch diese Beschränkung fallen. Trotzdem hat man derartige Kombinationen zur Verbilligung, Erhöhung der Festigkeit und Geschmeidigkeit vielfach beibehalten. Mit Hilfe des Jaquardstuhls kann man Kette oder Schuß an beliebigen Stellen hervortreten lassen und so beispielsweise auf baumwollenem Untergrund kunstseidene Figuren erscheinen lassen. Vor allem werden in dieser Weise die mannigfaltigsten Arten von Kravattenstoffen hergestellt. Die Kravattenstoffindustrie ist überhaupt ein Hauptkosument von Kunstseide. Ihr prachtvoller Glanz kommt hier besonders stark zur Geltung, während ihre geringere Festigkeit, vor allem im feuchten Zustande, bei dieser Verwendungsart wenig ausmacht. Allerdings wirkt die nicht sehr große Elastizität der Kunstseide, die sich in ihrem Neigen zu Kniffen erkennen läßt, etwas störend, weshalb teurere Kravatten vielfach nicht aus Geweben gefertigt, sondern aus kunstseidenem Garn gestrickt wurden, wodurch der genannte Übelstand fortfällt.

Das gleiche wird erreicht, wenn man das Material nicht verwebt, sondern

verwirkt. So werden beispielsweise Kragenschoner, Sportjacken (sog. Jumper) und in neuester Zeit auch Trikotkleider aus gewirkter Kunstseide hergestellt. Gerade die letztgenannte Anwendung als Hauptbestandteil der Bekleidung, die früher ganz undenkbar gewesen wäre, zeigt, wie weit das Produkt vervollkommen worden ist.

Groß ist auch die Verarbeitung der Kunstseide zu Futterstoffen. Da hierbei an die Haltbarkeit des Materials erhöhte Anforderungen gestellt werden, so wird es nur fast in Kombinationen verwendet. Als Untergrund dient auch hier, ihrer großen Stabilität halber, vielfach Baumwolle. Sie wird, da das Fabrikat die Kosten tragen kann, häufig merzerisiert benutzt, wodurch ganz prachtvolle Wirkungen erzielt werden können.

Die Kunstseide findet ferner eine weitgehende Verarbeitung zu Putzstoffen (Hutbezügen, Hutfutter usw.), Theatertüchern, Möbel und Dekorationsstoffen, die seit Einführung des Ersatzproduktes in besonderer Schönheit und Preiswürdigkeit hergestellt werden können. Wie schnell das neue Material in die Stoffweberei Eingang gefunden hat, ergibt sich aus den Angaben der Crefelder Handelskammer, nach denen in Crefeld 1909 ca. 9000 kg, 1910 30000 kg und 1911 etwa 200000 kg Kunstseide verarbeitet wurden.

Von der Mode stark begünstigt, ist man auch vielfach dazu übergegangen, einfarbige kunstseidene Gewebe in den Seidendruckereien zu bedrucken. Letztere befinden sich, wie auch die Mehrzahl der Stoffwebereien, hauptsächlich im Rheinland. Ganz in der Nähe, nämlich im Wuppertal, haben die Hauptbandwebereien ihren Sitz. Sie verbrauchen gleichfalls ungeheure Mengen Kunstseide. Bänder dienen fast allein Zwecken, bei denen es mehr auf die Wirkung als auf die Dauerhaftigkeit ankommt, da ihre Beanspruchung meist gering ist. Hier ist die Kunstseide am Platze, und so sehen wir ihre Verwendung von den teuersten Schärpen und Hutbändern bis herab zu den schmalen Ausstattungs- und Wäschebändern. Die Kunstseide wird für die Bandfabrikation hauptsächlich rein oder mit Seide kombiniert verwendet. Nur zu den zuletzt genannten Zwecken kommt auch „Kunstseide und Baumwolle“ häufig vor. In der Seiden-(Kunstseiden-)Bandweberei hat sich, im Gegensatz zur Stoffweberei, die Hausindustrie bis heute neben der Fabrik in bedeutendem Umfange erhalten. Bei einer Branche, die, wie die Bandherstellung außerordentlichen Konjunkturschwankungen unterworfen ist, fällt die große Anpassungsfähigkeit der Hausindustrie an die Größe des Bedarfs sehr ins Gewicht. Ferner gibt es hier eine ganze Reihe von Artikeln, die wegen der Empfindlichkeit des Rohmaterials nicht auf Fabrikstühlen hergestellt werden können oder eine ganz besondere Geschicklichkeit und Vorsicht des Arbeiters erfordern. Für sie ist die Hausindustrie unentbehrlich, und tatsächlich beschäftigen alle Bandfabriken auch eine Reihe hausindustrieller Meister. Diese besitzen bisweilen mehr als 10 Webstühle und tragen häufig den Charakter kleingewerblicher Unternehmer im höheren Grade als den von Arbeitsmeistern. Die meisten von ihnen haben auf den Fachschulen zu Ronsdorf und Barmen eine regelrechte Ausbildung erfahren. Fast alle Betriebe werden seit längerer Zeit elektrisch betrieben. Wir haben es hier demnach mit einer auf hoher Stufe stehenden Hausindustrie zu tun, an deren Erhaltung die Fabriken selbst ein großes Interesse haben, und tatsächlich legten sie während der schweren Krise des Jahres 1904 eine erhebliche Anzahl ihrer Fabrikwebstühle still, um den hausindustriellen Meistern Beschäftigung geben zu können. Die Hausindustrie stellt hauptsächlich teure Ware her, während die billigen Artikel nur in der Großweberei gefertigt werden können.

Wohl sämtliche Seidenstoff- und Bandwebereien haben die Kunstseide aufgenommen. Die wirtschaftliche und technische Organisation dieser Betriebe ist

in der Literatur erschöpfend behandelt worden. Insbesondere nenne ich hier das Buch von Wilhelm Böttkes: „Die Seidenwarenproduktion und der Seidenwarenhandel in Deutschland.“

Der erste Verbraucher von Kunstseide war nicht die eine verhältnismäßig hochwertige Qualität voraussetzende Weberei, sondern die Besatzartikelbranche. Sie hat vor allem im Wuppertal und in Sachsen ihren Sitz und stellt Borten, Litzen, Schnüre, Knöpfe usw. aus dem neuen Material her, das für diese Zwecke wie geschaffen ist. Die Fabrikation geschieht vielfach noch in der Form der Hausindustrie und Heimarbeit. Das gleiche gilt von der ungeheuren Quantitäten künstlicher Seide verbrauchenden sächsischen Stickereiindustrie, für die namentlich Plauen, Annaberg, Eibenstock und Weipert in Betracht kommen. Hier finden sich Hand- und Maschinenstickerei. Letztere wird auch in Berlin in großem Umfange betrieben. Die kunstseidenen Stickereien besitzen durch ihren hervorragenden Glanz ein prachtvolles Aussehen.

Der Stickereiindustrie steht die gleichfalls hauptsächlich in Sachsen ansässige Spitzenindustrie nahe. Sie verbraucht bedeutende Mengen künstlicher Seide. Besonders interessant ist die Herstellung von Luftspitzen, die auf der chemischen Verschiedenheit von Kunstseide und Baumwolle beruht. Aus letzterer wird zunächst ein Stickuntergrund hergestellt und mit korrosiven Salzen, meist Tonerdesulfat, imprägniert. Hierauf bestickt man kunstvoll mit „ätzt gefärbter“ Kunstseide unter Mitverwendung von gleichfarbiger Baumwolle (zur Festigung) und setzt das Material sodann im Karbonisierofen etwa 15 Minuten lang trockener Erhitzung auf 120° aus. Dadurch wird der imprägnierte Untergrund sowie die beim Stickern mitverwendete Baumwolle völlig mürbe, ohne daß der Glanz und die Festigkeit der Kunstseide irgendwie beeinträchtigt würden. Nach Bearbeitung mit Klopffmaschinen und Absaugen des abfallenden Staubes ist die Luftspitze fertig.

Bedeutende Mengen Kunstseide werden in Sachsen endlich noch zur Fabrikation von Fransen benötigt. Diese haben vor seidenen den Vorzug größerer Steifigkeit und höheren Glanzes.

Stickerei- und Fransenindustrie verarbeiten beträchtliche Mengen ungefärbter Kunstseide.

Eine andere wichtige Verwendung nicht gefärbter Kunstseide ist die Herstellung von Gasglühlichtstrümpfen. Die Kunstseide hat hier vor den früher benutzten Baumwolle- oder Ramiefasern erhebliche Vorzüge. So kann man die Stärke des Fadens, wie auch seine chemische Zusammensetzung, mit Leichtigkeit vorher bestimmen. Der Kunstseidenfaden ist ferner von unbegrenzter Länge, während die Baumwollfaser nur 2,5 bis 3 cm, die Ramiefaser nur 5 bis 25 cm lang ist. Die weit größere Elastizität eines Kunstseidenstrumpfes erklärt sich hierdurch. Man hielt anfangs das Fehlen des Lumens im Gegensatz zu den vegetabilischen Fasern für äußerst nachteilig, da man daraus eine weit geringere Aufnahmefähigkeit für die Leuchtflüssigkeit folgerte. Diese Anschauung erwies sich indessen als ganz irrig. Die Kunstseide nahm 50% mehr Leuchtflüssigkeit als die anderen Materialien auf, was ihrer hydrophilen Natur zuzuschreiben ist. Die Leuchtkraft eines kunstseidenen Strumpfes ist deshalb sehr beständig. Baumwollstrümpfe büßen in 1000 Stunden bis 35%¹⁾ ihrer Leuchtkraft ein, Ramiestrümpfe verlieren, wenn Schrumpfung eintritt, in der genannten Zeit etwa 10 bis 20% an Leuchtkraft. Diese ändert sich dagegen beim kunstseidenen Strumpf auch nach sehr langer Zeit kaum. Schrumpfung tritt auch nach mehreren tausend Stunden nicht ein. Dank dieser Eigen-

1) Nach S. Gulbrandsen in: Progressive age Bd. 30, S. 77—80. 1912.

schaften der Kunstseide ist es nicht verwunderlich, wenn sie heute den Hauptrohstoff für die Glühstrumpffabrikation bildet.

Der Kunstseidenhandel und Kunstseidenverbrauch.

Soweit es sich bei den vorgenannten Verarbeitern von Kunstseide um Großbetriebe handelt, beziehen sie direkt aus der Fabrik¹⁾. Dies gilt vor allem von den bedeutenderen Stoff- und Bandwebereien. Nur die ganz kleinen kaufen vom Zwischenhändler. Die Kunstseidensticker, Fransenarbeiter usw. beziehen die von ihnen benötigte zweimal gezwirnte Ware meist von den Zwirnern, die in diesem Falle, neben der Veredelung, die Verteilung des Materials übernehmen. Der Zwischenhandel nur vorgezwirnter Kunstseide liegt meist in den Händen von Unternehmen, die gleichzeitig natürliche Seidengarne führen.

Ungleich bedeutungsvoller und ausgedehnter ist der Handel mit kunstseidenen Fabrikaten, vor allem Stoffen und Bändern. Er bezieht sie aus den Webereien und führt sie den Detaillisten und Weiterverarbeitern (Konfektionären) usw. zu. Berücksichtigen wir, daß zwei Drittel dieser Webereien im Rheinland konzentriert sind und ihre Produktion von hier aus über das In- und Ausland verteilt werden muß, daß ferner eine große Spezialisierung der Fabrikation eingetreten ist, und viele Abnehmer von einzelnen Artikeln nur ganz geringe Mengen gegen langen Kredit kaufen, so ergibt sich die Unentbehrlichkeit des Großhandels. In der Tat gehört seine Umgehung, im Gegensatz zu dem Vorerwähnten mit Rohgarnen, zu den Ausnahmen, die er endlich auch durch Kartellverträge mit den Fabrikanten weiter herabzudrücken verstanden hat. Dieser Kunstseidengroßhandel fällt mit demjenigen von Seidenwaren völlig zusammen, und ich kann mich daher mit dem Hinweis auf die umfangreiche Literatur begnügen. Vor allem nenne ich wieder die Schrift von Wilhelm Bötzkkes, in der auch die gleichfalls für Seide und Kunstseide gemeinsame Konfektion und der Einzelhandel beschrieben sind.

Dieser Einzelhandel führt die Kunstseide dem konsumierenden Publikum zu, und es ist von der allergrößten Wichtigkeit, wie dasselbe den Neuling aufgenommen hat. Die aus dem neuen Produkt hergestellten Waren fanden bei ihrem Erscheinen auf dem Markt durch ihren prachtvollen Glanz und die wunderbare Brillanz der Farben schnell den ungeteilten Beifall der Käufer. Dieser hielt dort, wo das Kunstprodukt wenig beansprucht wurde, also vor allem bei Litzen, Kordeln, Spitzen, Fransen usw. auch an, bei Stoffen und vielfach auch bei Bändern dagegen machte man bald recht trübe Erfahrungen mit dem Material. Dasselbe wies nur einen Bruchteil der Haltbarkeit natürlicher Seide auf und hielt Nässe nicht im geringsten stand. So verbreitete sich mehr und mehr die These von der „Unsolidität der Kunstseide“, welche äußerlich blende, in Wirklichkeit aber nichts wert sei. Die so hervorgerufene Abneigung des Publikums wurde noch durch einige Brandunglücksfälle, welche ungenügend denitrierte Nitrokunstseide verursachte, erhöht. Es entstand das Gerücht von der hohen Feuergefährlichkeit der Kunstseide, verschwand indessen schnell wieder, als die Konditionsanstalt²⁾ derartige Produkte vom Verkehr ausschloß. Auch die Qualität des Kunstproduktes besserte sich mehr und mehr, und da die weiterverarbeitende Industrie, nachdem sie genau mit seinen Eigenschaften vertraut

¹⁾ Der Glanzstoffkonzern hat den Verkauf seiner Produkte jetzt einem Verkaufskontor, der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Verkaufskontor Kommanditgesellschaft, Elberfeld, übertragen. Persönlich haftender Gesellschafter ist die Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. selbst.

²⁾ Seidentrocknungsanstalt.

geworden war, es nur noch für solche Zwecke anwandte, für die es tatsächlich geeignet war, so wurde die Kunstseide bald wieder beim Publikum beliebt und eroberte sich ein Gebiet nach dem anderen.

Die Konkurrenz mit den natürlichen Textilien, insbesondere mit der Seide.

Interessant ist hier natürlich die Frage, wie weit das Naturprodukt durch sie verdrängt wurde. Kunstseide ist, selbst unter Berücksichtigung ihres höheren spezifischen Gewichtes, ihrer geringen Deckkraft und größeren Fabrikationsverluste nur etwa halb so teuer wie echte Seide. Da Deutschland keine eigene Seidenzucht besitzt und alle in Frage kommenden Unternehmen sich ebensogut der Kunstseide wie der Seide zuwenden konnten, so hatte bei uns niemand ein Interesse daran, dem Ersatzstoff durch irgendwelche Transaktionen Schwierigkeiten in den Weg zu legen. Wo er genügte bzw. sogar besser als das Naturprodukt geeignet war, wendete man ihn an. So ging die Besatzindustrie fast völlig zu dem neuen Erzeugnis über, ebenso wie die Mehrzahl der Stickerei- und Fransenerstellungsbetriebe. Dagegen vermochte es in die Weberei nur langsamer einzudringen und machte sich dort erst seit 1906 stärker bemerkbar. Mit der ständigen Verbesserung der Qualität stieg dann seine Verwendung in der Weberei von Jahr zu Jahr (vgl. S. 331, Angaben über Verbrauch in Crefeld). Trotzdem hat der Verbrauch an Naturseide in Deutschland vor dem Kriege nicht nachgelassen, sondern ist, entsprechend dem zunehmenden Wohlstand, dauernd gestiegen. Es ist daher statistisch kaum festzustellen, in welchem Maße die Seide durch die Kunstseide geschädigt worden ist. Einen gewissen Anhalt bieten hier lediglich die Preisstatistiken sämtlicher Textilrohstoffe seit 1893. Bei ihrem Vergleich fällt auf, daß die Seide in dem genannten Zeitraum die geringste Preissteigerung aufzuweisen hat, was zweifellos zum größten Teil der ständig stärker werdenden Verwendung von Kunstseide zuzuschreiben ist¹⁾.

Wenn jetzt vielfach behauptet wird, die Konkurrenz der Kunstseide richte sich mehr gegen Wolle und Baumwolle als gegen die Naturseide, so ist dies sicherlich nur bedingt richtig. Schon daß diese Meinung hauptsächlich in den Ländern hervortritt, die bedeutende Erzeuger natürlicher Seide sind und sich nun daneben auch mit der Herstellung künstlicher Seide befassen, dürfte vielleicht auf, wenn auch unbewußt, subjektive Einstellung hindeuten. Der wahre Kern ist, daß die ständig zunehmende Verfeinerung des Geschmacks bei vielen Artikeln ein Übergehen von Wolle bzw. Baumwolle zu den glänzenden Textilien bedingt. Nichtsdestoweniger empfindet man gerade in der deutschen weiterverarbeitenden Industrie auch heute noch die Kunstseide als Hauptkonkurrent der Naturseide. Bei der augenblicklich besonders starken Propaganda für letztere wird ausdrücklich hervorgehoben, daß man sich durch die große Kunstseidenpropaganda, insbesondere die ständigen deutschen Kunstseidenausstellungen anläßlich der Leipziger Frühjahrmessen, veranlaßt sieht, die Wertschätzung des kaufenden Publikums auch wieder für reinseidene Erzeugnisse anzuregen.

Die Konkurrenz der ausländischen Kunstseide im Inland und die der deutschen im Ausland; Zollfragen.

Die deutsche Kunstseide hatte jedoch nicht nur mit anderen Textilrohstoffen, sondern vor allem auch mit der im Auslande hergestellten Kunstseide zu kämpfen, deren Einfuhr der niedrige deutsche Zoll in großen Mengen ermöglichte. Zoll-

¹⁾ Vgl. Kertess: Die Textilindustrie sämtlicher Staaten, S. 23, 2. Aufl. 1917.

technisch wurde das neue Produkt, als es auf dem Markte erschien, zunächst genau wie die Florettseide, mit der es ungefähr im Preise gleichstand, behandelt. Die künstliche Seide war daher in ungezwirntem Zustande ungefärbt zollfrei, gefärbt mit 36 Mark pro Doppelzentner zollpflichtig. Da sie jedoch stets ungefärbt bezogen wurde, so kam sie nahezu fast immer zollfrei herein. Um nun die junge deutsche Produktion dieses Artikels zu schützen, wurden von 1902 ab für ungezwirnte oder einmal¹⁾ gezwirnte ungefärbte Kunstseide (Tarifnummer 394a) 30 Mark,

für gefärbte, auch weißgefärbte Kunstseide (Tarifnummer 394b) 60 Mark und für zweimal gezwirnte, ungefärbte oder gefärbte Kunstseide (Tarifnummer 395) 90 Mark pro Doppelzentner erhoben.

Diese außerordentlich niedrigen Sätze konnten natürlich, insbesondere die mit dem teuren Spiritus arbeitenden deutschen Nitrofabriken nicht schützen. Sie, vor allem die Vereinigten Kunstseidenfabriken, Frankfurt a. M., setzten daher alles daran, den Zoll zu erhöhen, wenn möglich auf das Zehnfache. Der Zentralverband Deutscher Industrieller unterstützte ihre Forderungen. Dagegen stießen sie auf hartnäckigen Widerstand seitens der Weiterverarbeiter. Vor allem wies der Verein Deutscher Seidenwebereien in einer an die Regierung gerichteten Denkschrift darauf hin, daß in Belgien, Österreich, der Schweiz, Italien und England die Kunstseide zollfrei einginge. Frankreich erhebe allerdings für 100 kg ungefärbte Kunstseide 500 Frcs. Eingangszoll, doch geschehe dies nur, um seine natürliche Seidenzucht zu schützen, was bei uns nicht in Betracht käme. Eine Erhöhung des Kunstseidenzolls würde durch Verteuerung des Rohmaterials, das, da die deutschen Fabriken nicht die nötigen Mengen herstellen könnten, zum großen Teil aus dem Auslande eingeführt werden müsse, die deutsche Ausfuhrmöglichkeit von Besatzartikeln, Stickereiwaren, Bändern, Krawatten- und anderen Stoffen ganz erheblich herabmindern, teilweise sogar direkt in Frage stellen, besonders auch im Hinblick auf die vor allem in der Schweiz, in Belgien und Böhmen sehr erstarkte Konkurrenz, der die Kunstseide zollfrei und demnach billiger zur Verfügung stände.

Diesen Ausführungen schlossen sich mehrere Handelskammern voll an. Die Crefelder Handelskammer betonte besonders noch, daß nur die wenigen deutschen Nitrokunstseidenfabriken die Zollerhöhung gebrauchten. Ihnen stände eine sehr große Anzahl von Betrieben gegenüber, die auf die Kunstseide angewiesen seien, und denen man den Rohstoff keineswegs verteuern dürfte, nur um ein immerhin veraltetes Verfahren zu schützen.

Diesen Gründen konnte sich die Regierung nicht verschließen und verzichtete auf die geplante Zollerhöhung. Auf alle Fälle zeigen jene, 1911 stattgefundenen Auseinandersetzungen, welche Bedeutung die Kunstseide schon damals für die weiterverarbeitende Industrie besaß.

Auch jetzt wieder ist die Frage der Kunstseidenzollerhöhung heiß umstritten. Die Kunstseidenfabriken sind dafür, die weiterverarbeitenden Industrien dagegen. Es fragt sich nun, ob die deutsche Kunstseidenerzeugung unter schlechteren Produktionsbedingungen arbeiten muß als die ausländische und deshalb schutzbedürftig ist. Die wichtigsten Hilfschemikalien stehen gerade in Deutschland, mit seiner hochentwickelten chemischen Industrie, in ausgezeichneter Qualität zur Verfügung. Die Ausbildung unserer leitenden und ausführenden Arbeitskräfte dürfte der der ausländischen mindestens gleichwertig sein. Benachteiligt sind unsere Fabriken durch den hohen Zinsfuß und Steuerdruck. Ersterer hat jedoch glücklicherweise ständig sinkende Tendenz, die hohe

¹⁾ vorgezwirnte.

steuerliche Belastung aber muß durch erhöhte Produktivität, keinesfalls aber durch Preissteigerungen wettgemacht werden, wenn Deutschland wieder hochkommen soll. Immerhin sei zugegeben, daß der geringe Vorkriegszollsatz von 0,30 Mark pro kg der inzwischen eingetretenen starken Verminderung der Kaufkraft des Goldes und der dadurch bedingten allgemeinen Preissteigerung nicht mehr entsprechend und seine Verdoppelung notwendig war. Niemals aber ist die von den Kunstseidenfabriken geforderte Erhöhung auf 4.—Mark berechtigt. Der weiterverarbeitenden Industrie darf die Kunstseide unter keinen Umständen künstlich verteuert werden, das könnten wir uns heute noch weniger leisten als im Jahre 1911.

Die deutsche Einfuhr an dem Material war vor dem Kriege sehr beträchtlich. Sie stieg, da die deutschen Fabriken, die, wie erwähnt, sowieso nur einen Teil des Verbrauchs deckten, mit dessen Zunahme nicht entfernt Schritt halten konnten, von Jahr zu Jahr. Nur im letzten Friedensjahr ging sie wieder zurück. Dies ist auf die wirtschaftliche Depression zurückzuführen, die infolge des Balkankrieges und vor allem der durch ihn gegebenen Möglichkeit einer europäischen Verwicklung eintrat.

Deutschlands Hauptlieferanten von Kunstseide waren Belgien, Österreich und die Schweiz. Dem Zolltarif entsprechend kam der größte Teil der Ware ungefärbt, ungezwirnt oder einmal gezwirnt herein. Nur ein kleines Quantum wurde gefärbt, ungezwirnt oder einmal gezwirnt eingeführt, und ganz gering war die Einfuhr zweimal gezwirnter Kunstseide.

Für ungezwirnte Kunstseide hat ferner ein aktiver Veredelungsverkehr zum Zwecke des Färbens stattgefunden. Ich spreche hier lediglich von kunstseidenen Garnen. Über Halb- und Fertigfabrikate bestehen keine besonderen Statistiken; sie sind mit solchen aus anderen Rohstoffen zusammengerechnet worden, doch dürfte ihre Einfuhr nicht allzu groß gewesen sein.

Hatte so die deutsche Kunstseidenerzeugung einerseits unter starker ausländischer Konkurrenz zu leiden, so war es ihr andererseits infolge der niedrigen Auslandspreise nur schwer möglich, zu exportieren. Diese Ausfuhr betrug weniger als die Hälfte der Einfuhr, schwankte von Zeit zu Zeit, um schließlich im letzten Friedensjahr eine kleine Steigerung zu erfahren, hervorgerufen durch den verminderten Inlandsbedarf, der, wie schon erwähnt, auf politische Momente zurückzuführen war und den Umstand, daß unter ihnen der Hauptabnehmer deutscher Kunstseide, die Vereinigten Staaten von Amerika, weniger zu leiden hatten. Der Export dorthin war ziemlich bedeutend, trotz des ziemlich hohen Werteeinfuhrzolls von 35%. Nächst der Union kauften vor allem Österreich-Ungarn, die Schweiz und Japan deutsche Kunstseide. In dem zuletztgenannten Lande wurde ein Einfuhrzoll von 87,90 Jen für 100 Kin¹⁾ rohe Kunstseide erhoben, der, ähnlich wie in Frankreich, die heimische Seidenraupenzucht schützen sollte.

Es mag verwunderlich erscheinen, daß die deutschen Kunstseidenfabriken, die nicht entfernt den Inlandsbedarf decken konnten, überhaupt exportierten, und sogar z. T. nach Ländern, die ihrerseits erhebliche Mengen des Materials nach Deutschland sandten. Es liegt dies an der schon erwähnten Verschiedenheit der Fabrikate, von denen jedes sich für bestimmte Zwecke besonders eignet, und daher für diese mit Vorliebe gekauft wird.

Der Einfluß der Mode; Preisbildung.

Der Wettbewerb der Kunstseide mit der Seide, wie auch die Konkurrenz im und durch das Ausland waren natürlich im hohen Maße für die Absatzmöglich-

¹⁾ 1 Kin = 0,601 kg.

keiten der deutschen Produzenten bestimmend. Diese Punkte wurden aber an Bedeutung von einem anderen Moment noch erheblich übertroffen: der Mode. Ihren Launen war vor allem die Besatzartikelbranche völlig unterworfen. Sie war ihr 1903 und 1904 sehr günstig, was eine Hochkonjunktur auf dem Kunstseidenmarkt hervorrief, die die Preise derartig hinaufschnellen ließ, daß die Kunstseide teurer als die reale Seide wurde! Man bezahlte damals etwa 32 Mark für das kg. Aber diese unnatürliche Steigerung war verhängnisvoll. Der Konsum wandte sich zum großen Teil von dem teuren Material ab. Bald darauf schlug auch die Mode um, so daß lange Zeit Absatzstockungen eintraten, die eine Preissenkung auf ca. 16 Mark für beste Ware zur Folge hatte. Durch Hebung und Verbilligung der Produktion fiel der Preis dann allmählich weiter auf ca. 12 Mark. Das Jahr 1910 brachte wieder eine Besatzartikelmode und damit ein Anziehen des Preises auf ca. 13 Mark. Verschiedene Fabriken ließen sich hierdurch verleiten, mittels Aufstellung neuer Maschinen ihre Produktion zu steigern; dies erwies sich als leichtsinnig. Die Mode behauptete sich nicht, und 1911 trat ein solcher Überfluß an Rohware ein, daß ihr Preis auf 11 Mark und noch darunter sank. 1912 brachte eine gewisse Besserung. Zwar lag der Besatzartikel nach wie vor schlecht, jedoch hatte dafür die Stickerei viel zu tun und nahm erhebliche Mengen Kunstseide auf. Der Preis stellte sich auf 12 bis 13 Mark; er wäre noch weiter gestiegen, wenn nicht die kleinen Zwirner des sächsischen Erzgebirges verhältnismäßig große Lager besessen hätten, die sie infolge Mangels an flüssigen Mitteln zu niedrigen Preisen räumen mußten, was natürlich auf den Markt drückte.

Vom Jahre 1912 ab konnte der Preis gehalten werden. Die Kunstseide hatte inzwischen die Weberei in so erheblichem Maße erobert, daß deren viel konstanter Verbrauch¹⁾ die Wirkungen der Modelaunen mehr und mehr milderte.

Preisvereinbarungen, Kartelle und Trusts.

Natürlich waren die starken Preisschwankungen für die Kunstseidenindustrie äußerst nachteilig. Insbesondere brachten sie in die Kunstseidenerzeugung eine so unerträgliche Unsicherheit, daß die betreffenden Unternehmungen schon früh daran dachten, eine Stabilisierung des Marktes durch Verständigung untereinander herbeizuführen. Um zu ihr zu gelangen, mußten indessen erhebliche Schwierigkeiten überwunden werden. Vollständig ist sie nie geglückt.

Den Anfang machten diejenigen französischen Fabriken, welche künstliche Seide nach dem Kupfer- und Viskoseverfahren herstellten. Es sind dies: La Soie Artificielle de Paris, la Soie Artificielle d'Izieux, la Société Française de la Soie Artificielle d'Arques und la Société Ardéchoise pour la Fabrication de la Soie de Viscose in Valse-les-Bains. Sie verpflichteten sich 1910, nicht unter dem gemeinsam festgesetzten Mindestpreis zu verkaufen. Im übrigen behielt jede Gesellschaft ihre vollständige Unabhängigkeit.

Die französischen Nitrofabriken schlossen sich ebenfalls zusammen. Doch kam es zwischen den beiden Gruppen zu keiner Verständigung. Sie arbeiteten gegeneinander.

Der zwischen den erstgenannten Unternehmen abgeschlossene Preisvertrag zeitigte so gute Ergebnisse, daß schon 1911 Verhandlungen auf ungleich breiterer Basis, nämlich zwischen sämtlichen Kupfer- und Viskosefabriken der Welt begannen. Sie sollten zunächst eine Interessengemeinschaft zum Austausch der Patente, technischen Erfahrungen und Verbesserungen herbeiführen. Da sämt-

¹⁾ Bei der Stoffweberei bestimmt die Mode vor allem Muster und Webart, weniger dagegen den Stoffverbrauch. Auf den Verbrauch von Bändern hat sie allerdings hohen Einfluß, aber dieser ist doch geringer als der bei Besätzen usw.

liche beteiligten Fabriken Viskosepatente besaßen, so war damit eine natürliche Grundlage für die Verhandlungen gegeben, die über technische Fragen hinaus auch Verständigungen über die Preispolitik und über die Absatz- und Erzeugungsverhältnisse brachten. Das auf diese Weise entstandene Kartell wurde 1913 in einen internationalen Kunstseidentrust umgewandelt. Zu den bisherigen Vereinbarungen kam nunmehr noch eine scharfe Abgrenzung der Verkaufsgebiete hinzu. Dem führenden deutschen Unternehmen, den Vereinigten Glanzstofffabriken, wurden dadurch keine besonderen Opfer auferlegt; denn im Inlande hielt der weitgehende Schutz ihrer Patente jede lästige Konkurrenz fern. An dem Absatz in den ihnen nunmehr entzogenen Ländern Österreich, England und Frankreich¹⁾ konnte dem Unternehmen aber sowieso nicht viel liegen, da es dort eigene Tochtergesellschaften gegründet hatte. Die Fessel spürten demnach nur die kleineren deutschen Kupfer- und Viskosefabriken.

Die Nitrounternehmungen blieben auch fernerhin ausgeschlossen, doch wurden mit den bedeutendsten Preisvereinbarungen getroffen. In Deutschland schließlich traten alle Fabriken zur Festlegung einheitlicher Verkaufs- und Zahlungsbedingungen dem Verbands der Deutschen Kunstseidenindustrie bei²⁾.

Ogleich es sich bei der Kunstseidenerzeugung nur um verhältnißmäßig wenige Fabriken handelte, war ein Zusammenschluß nicht leicht. Weit schwieriger aber gestaltete er sich noch in der weiterverarbeitenden Industrie, die sich aus einer hohen Zahl von Betrieben der verschiedensten Größenordnung zusammensetzte. Tatsächlich ist man auch in verschiedenen Zweigen dieser Industrie über das Konditionskartell bis heute nicht hinausgekommen. Dieses jedoch erwies sich überall als unentbehrlich. Die durch die Überproduktion hervorgerufene schärfste Konkurrenz ermöglichte den Kunden bei der Abnahme der Ware und der Bezahlung nach größter Willkür zu verfahren.

Diese Zustände zwangen, indem sie sich schließlich bis zur Unerträglichkeit steigerten, die Unternehmer, sich unter Zurückstellung ihrer Sonderinteressen zu kartellieren. In der Besatzartikelbranche zunächst kam der „Bergisch Sächsische Fabrikantenverband“ zustande. Er setzte das Ziel auf 90 Tage fest, nach welcher Zeit netto zu regulieren war. Erfolgte die Zahlung eher, so wurden nach 60 Tagen 1⁰/₀, nach 30 Tagen 2⁰/₀ Kassakonto und bei noch früherer Zahlung außerdem 6⁰/₀ Vorzinsen gewährt. Dagegen mußten bei Zielüberschreitung 6⁰/₀ Verzugszinsen vergütet werden. Die Tage zählten vom Monatsende ab. Käufe, die nach dem 25. getätigt wurden, rechneten für den nächsten Monat. Ferner wurden den Abnehmern ein Umsatzbonus und 2⁰/₀ Warenskonto³⁾ gewährt. Auch durften geringe Zahlungsspesen abgesetzt werden. Jeder weitere Abzug jedoch war strengstens verboten und mußte dem Kartell unverzüglich gemeldet werden, das dann gegen den Abnehmer vorging. Unterließ der Fabrikant die Meldung, so setzte er sich hohen Geldstrafen aus. Endlich war Auftragsstreichung strengstens verboten und mußte ebenfalls gemeldet werden.

Eine Lebensfrage des Kartells bildete die Bekämpfung der Außenseiter. Sie geschah durch Gewährung eines Schutzkontos von 10⁰/₀ Sonderrabatt an verbandstreue Kunden. Dieser Treulohn wurde in die Preise einkalkuliert und durfte von solchen Kunden in Abzug gebracht werden, die im laufenden Geschäftsjahr keine in Deutschland hergestellte Außenseiterware bezogen hatten und auch nicht zu beziehen beabsichtigten. Der Abzug galt als rechtsverbindliche

¹⁾ Amerika blieb ihnen weiter als Absatzgebiet erhalten.

²⁾ Die neusten Vereinbarungen der Kunstseidenerzeugung siehe S. 342 und S. 348.

³⁾ Da dieser allen Kunden gleichmäßig gegeben wurde, so war er eigentlich überflüssig und nichts weiter als eine Kalkulationsfrage. Er hat sich aber in sehr vielen Branchen eingebürgert.

Verpflichtung zur Einhaltung der Bedingung. Widerrechtlich gekürzte Beträge mußten zurückerstattet werden.

Ganz ähnliche Vorschriften finden wir bei dem Verband Deutscher Kunstseidenzwirner und in der Webereiindustrie, die heute gleichfalls völlig durchkartelliert sind. Man ist bei ihr erheblich über das bloße Konditionskartell hinausgegangen. Als solches kommt für die Kunstseidenindustrie vor allem der Verband der Seidenstofffabrikanten Deutschlands in Betracht. Dagegen haben sich die Vereinigung der Damen- und Herrenhutbandfabrikanten, der Verband der Seidenbandindustrie¹⁾, schließlich der Verband der Samt- und Plüschfabrikanten Deutschlands und die Vereinigung der Samtbandfabrikanten zu Preiskartellen entwickelt; letztere beiden sind sogar zur Kontigentierung der Produktion unter Entschädigung der dadurch Betroffenen geschritten. Der Verband der Samt- und Plüschfabrikanten versuchte seinen Hauptabnehmern, den Grossisten, derartig scharfe Zahlungs- und Lieferungsbedingungen aufzuerlegen, daß sie im Jahre 1904 die Notwendigkeit sahen, sich zwecks Abwehr zur Vereinigung der deutschen Samt- und Seidenwarengroßhändler zusammenzuschließen. Die Vereinigung hatte zuerst sehr viele Außenseiter, umfaßt heute jedoch nahezu die gesamte Branche. Sie hat mit allen vorgenannten Fabrikantenverbänden Kartellverträge abgeschlossen. Diese, wie auch die Entstehung und Entwicklung der einzelnen Verbände, die Verträge mit ausländischen Vereinigungen usw., hat von Beckerath in seiner Schrift: „Die Kartelle der deutschen Seidenwebereiindustrie“ erschöpfend behandelt, auf die ich hierdurch hinweise.

Wichtig ist nun die Frage, welche Wirkungen die Zusammenschlüsse für die Industrie gehabt haben. Soweit sie Preisfestsetzungen zur Folge hatten, trugen sie zweifellos zur Stabilisierung des Marktes bei, was schließlich allen Beteiligten, die Abnehmer eingeschlossen, zum Vorteil gereichte. Auch haben diese Preisfestsetzungen die großen Unternehmer daran gehindert, die kleineren, teurer arbeitenden zu unterdrücken. Andererseits legte in der Kunstseidenherstellung der Trust gerade diesen durch Abgrenzung der Verkaufsgebiete, wie schon erwähnt, schwere Opfer auf.

Daß durch die Konditionsfestlegung mit den ungerechtfertigten Abzügen aufgeräumt wurde, wird niemand bedauern; denn die in dieser Beziehung eingerissenen Zustände waren schließlich jedem wahren Kaufmann zuwider.

Selbstverständlich hatte auch die Kartellierung ihre Schattenseiten. Sie legte den Beteiligten manche Beschränkung ihrer wirtschaftlichen Freiheit auf. Ganz besonders hart aber wurden diejenigen betroffen, die aus irgendeinem Grunde dem Kartell fernbleiben mußten oder sich in der Branche neu etablieren wollten. Es sind dies unvermeidliche Härten, da die Bekämpfung der Außenseiter eine Lebensfrage des Kartells bildet und ferner dieses in einer an Überproduktion leidenden Industrie genötigt ist, das Aufkommen neuer Konkurrenz zu verhindern. Durch nichts gerechtfertigt war jedoch das Vorgehen einzelner Verbände, auch alte, längst bestehende Firmen von der Aufnahme als ordentliche Mitglieder willkürlich auszuschließen und ihnen so ihre Existenz zu erschweren, wenn nicht unmöglich zu machen. Doch haben die Verbände schließlich selbst eingesehen, daß ein derartiger Mißbrauch ihrer Macht ihnen mehr schadet als nützt, und so sind derartige Auswüchse von selbst verschwunden.

Wenn bei Gründung der Kartelle allgemein befürchtet wurde, daß sie die Löhne der Arbeitnehmer herabdrücken würden, so erwies sich dies als grundlos. Es ist sogar in einzelnen Fällen das Gegenteil eingetroffen. So wurde in der

¹⁾ Jetzt wieder nur noch Konditionskartell.

Seidenbandindustrie im Jahre 1910 mit den Hausindustriellen ein Tarifvertrag abgeschlossen, der ihnen erhöhten Lohn gewährte und sie gegen Unterbietung durch andere Arbeitnehmer schützte.

Schließlich hatten, insbesondere in den Kunstseidenfabriken, die Unternehmer selbst das größte Interesse, sich die mit vieler Mühe angelernten Arbeiter und Arbeiterinnen zu erhalten.

Die deutsche Kunstseidenindustrie unter dem Einfluß des Krieges; die Stapelfaser.

Dies bereitete den Arbeitgebern große Sorgen, als bei Ausbruch des Krieges (1914), ähnlich wie in allen anderen, nicht unmittelbar für Heeresbedarf arbeitenden Branchen, eine völlige Stagnation des Absatzes eintrat. Zwar wurde ein großer Teil der männlichen Arbeitskräfte einberufen, doch blieben zunächst noch eine ganze Reihe zurück. Zu ihrer Beschäftigung hielten die Vereinigten Glanzstofffabriken den Betrieb in Oderbruch in beschränktem Umfange aufrecht, indem sie auf Lager arbeitenden. Die elsässische Fabrik dagegen mußte, da sie im Operationsgebiet lag, stillgelegt werden¹⁾. Ganz besonders schwierig war die Weiterarbeit für die kleineren Fabriken, da bei ihnen die Ausfüllung der durch Einberufungen entstandenen Lücken besonders schwer war. Die J. P. Bemberg Akt. Ges. setzte die Fabrikation mit großer Mühe fort. Dagegen mußte die Firma Fr. Küttner den Betrieb längere Zeit einstellen. Um ihre Arbeiter nicht zu verlieren, kaufte sie die gesamten Anteile der in Chemnitz befindlichen Deutschen Papierweberei G. m. b. H., deren Mitbegründer sie war, und verlegte die Anlage nach Pirna; woselbst die Kunstseidenarbeiter in den neuen Betrieb übernommen wurden. Die Vereinigten Kunstseidenfabriken Akt. Ges., Frankfurt a. M., mußten ebenfalls die Produktion lange Zeit einstellen. Der Grund war hier hauptsächlich die Unmöglichkeit, sich weiter mit Alkohol zu versorgen, da alle verfügbaren Mengen für Heereszwecke in Anspruch genommen werden mußten. Auch die kleine Viskoseanlage konnte infolge Arbeitermangels nicht in Betrieb gehalten werden. So entschloß sich die Gesellschaft, das Kelsterbacher Werk in eine Dörrgemüsefabrik umzuwandeln und die Bobinger Anlagen an die Köln-Rottweiler Pulverfabriken zu verkaufen, die sie zur Schießbaumwollfabrikation benutzten. Die Nitrofabriken waren für deren Herstellung mit Leichtigkeit zu verwenden. Auch die Sarwarer Kunstseidenfabrik mußte ihr, nach der Beschlagnahme durch die österreichisch-ungarische Regierung dienen. Die im besetzten bzw. im Operationsgebiet liegenden belgischen, französischen und russischen Kunstseidenfabriken legte man still.

Bald jedoch trat ein völliger Umschwung der Konjunktur ein. Der Import fast sämtlicher Textilrohmaterialien, vor allem der Baumwolle, Wolle und Seide war unterbunden. Für sie mußte Ersatz geschaffen werden, und dafür kam die Kunstseide in hervorragendem Maße in Betracht. Zunächst verwandte man sie naturgemäß hauptsächlich anstatt der Seide, später aber auch an Stelle von Baumwolle und Wolle. So wurden Strümpfe, Unterwäsche, Unterröcke usw. aus dem Kunstprodukt hergestellt. Vorzüglich eignete es sich ferner zur Fabrikation von Kartuschbeuteln, da es ohne Rückstand verbrennt.

Für viele wichtige Zwecke jedoch, z. B. Anfertigung von Oberkleidung, war es infolge seiner zu geringen Haltbarkeit nicht allein zu verwenden, doch konnte es zur Streckung von Baumwolle und Wolle vorzügliche Dienste leisten.

Indessen bestehen diese Materialien aus einer großen Anzahl von Fasern

¹⁾ Sie wurde im Laufe des Krieges völlig zerstört und in der Bilanz des Jahres 1916 abgeschrieben.

geringer Längen, die Kunstseide dagegen aus einem unbegrenzt langen Faden. Will man denselben mit den Naturfasern zusammen verspinnen¹⁾, so muß man ihn in kurze Stücke auseinanderschneiden, man muß der Kunstseide einen „Stapel²⁾“ erteilen. Das hierdurch entstehende Material wird daher „Stapelfaser“ genannt. Die Stapelfaser hat für unsere Kriegswirtschaft Hervorragendes geleistet. Die in sie für die Nachkriegszeit gesetzten hohen Erwartungen, welche sogar so weit gingen, an eine Großfabrikation zu denken, konnten sich jedoch nicht erfüllen. Mögen die technischen Bedingungen hierfür vorhanden gewesen sein, die wirtschaftlichen waren es nicht. Im Gegensatz zur Kunstseide soll die Stapelfaser verhältnismäßig billige Materialien ersetzen. Dementsprechend sind die Herstellungskosten nicht ausreichend niedriger. Solange die natürlichen Fasern infolge der Blockade nicht hereinkamen, war das Kunstprodukt sehr begehrt. Als aber Wolle und Baumwolle wieder in größeren Mengen zu haben waren, verlor es seine Konkurrenzfähigkeit mehr und mehr. Heute ist die Stapelfaser, abgesehen von einigen Spezialprodukten für besondere Zwecke, verschwunden. Die Stapelfaseranlagen der Fabriken sind auf Kunstseide umgestellt worden. Absatzschwierigkeiten haben sich durch die so vermehrte Produktion nicht ergeben, da insbesondere nach der Stabilisierung der deutschen Währung das wieder erwachende Wirtschaftsleben einen großen Bedarf an künstlicher Seide zeitigte. Hinzu kam in neuester Zeit eine besondere Bevorzugung durch die Mode. Wohl noch nie war diese der Kunstseide so günstig wie jetzt; selbst bei fast gleichem Preise gibt man kunstseidenen Stoffen vor seidenen vielfach den Vorzug. Allerdings ist das nur durch eine in rastloser Arbeit erzielte Vervollkommnung des Materials ermöglicht worden, an das man heute schon hohe Ansprüche stellen kann.

Die Nachkriegszeit.

Gründung neuer Fabriken.

Zu den alten deutschen Kunstseidenunternehmungen ist nach dem Kriege eine Reihe neuer getreten (vgl. Tabelle S. 342). Vor allem wandte sich der Nobelkonzern der Kunstseide zu. Er war in dieser Industrie nicht unbekannt; denn die im Jahre 1902 gegründete Nitrofabrik Jülich gehörte ihm. Als er nun durch den Friedensvertrag zur Aufgabe der Munitionsherstellung gezwungen wurde, stellte er seine Betriebe auf Kunstseide um. Es handelte sich um die Fabriken: Bobingen, Rottweil, Güsen, Krumme und Premnitz. Nobel ist neuerdings in sehr enge Beziehungen zum Farbenkonzern getreten. Die zu diesem gehörige Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation nahm gleichfalls die Kunstseidenherstellung und zwar nach dem Viskoseverfahren auf. Sie hat kürzlich, gemeinsam mit den Vereinigten Glanzstofffabriken Elberfeld, die Aceta G. m. b. H. gegründet, welcher die deutsche Erzeugung von Azetatkunstseide obliegt. Ihr Fabrikat soll sich durch große Seidenähnlichkeit auszeichnen, die unter anderem durch hohe Feinfädigkeit erreicht wird.

Ein besonders feinfädiges Produkt stellt auch die Hölkenseide G. m. b. H. nach einem Kupferverfahren her. Da nun ein Mitglied der Interessengemeinschaft (I. G.) deutscher Farbenfabriken Gesellschafter letztgenannter Firma ist, so wurde auf diese Weise die Verbindung zwischen Glanzstoff-Bemberg einerseits und der Hölkenseide G. m. b. H. andererseits hergestellt. Neuerdings hat sich Bemberg, welcher ja auch Kupferseide fabriziert, an der Hölkenseide G. m. b. H.

¹⁾ Mechanisch.

²⁾ Die Länge der einzelnen Fasern bei Wolle, Baumwolle usw. bezeichnet man als „Stapel“.

Gesamtverzeichnis der deutschen Kunstseidenfabriken¹⁾.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	} Glanzstoff-Konzern	{	Elberfeld (Fabrik Oberbruch b. Aachen)
Stapelfaserfabrik Jordan & Co.			Sydowsaue bei Stettin
Bayerische Glanzstoff-Fabrik A.-G.			München (Fabrik Obernburg/Main)
Vereinigte Kunstseidenfabriken A.-G.			Frankfurt a. M. (Fabrik Kelsterbach)
I. P. Bemberg A.-G.			Barmen
Glanzstoff-Courtaulds-Ges. m. b. H.			Elberfeld (Fabrik Köln-Niehl)
Glanzfasen A.-G.			Berlin (Fabrik Petershof i. Riesengeb.)
Aceta G. m. b. H.			Berlin
Neue Glanzstoffwerke A.-G.			Breslau ²⁾
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation			Berlin
Köln-Rottweil A.-G.			Berlin
Dynamit A.-G. vorm. Nobel & Co.			Hamburg
Fr. Küttner			Pirna a. E.
Hölkenseide G. m. b. H.			Barmen
Spinnstoff-Fabrik Zehlendorf G. m. b. H.			Berlin-Lichterfelde
Spinnfaser A.-G.			Elsterberg i. Vogtland
Herminghaus & Co. G. m. b. H.			Elberfeld
Borvisk Kunstseiden-Aktiengesellschaft			Herzberg i. Harz
Viscose A.-G.			Arnstadt i. Thür.
Neue Baumwollspinnerei			Bayreuth
Spinnstoffwerke A.-G.			Glauchau
Kunstseidenspinnerei Münchenbernsdorf A.-G.			Münchenbernsdorf
Kunstseidenfabrik Schwetzingen G. m. b. H.			Schwetzingen i. Baden

mit $33\frac{1}{3}\%$ beteiligt. (Kapital der Hölkenseide G. m. b. H. 0,6 Millionen Reichsmark.) Dagegen beteiligte sich Glanzstoff bei Fr. Küttner, Pirna i. Sachsen, bei der Spinnstofffabrik Zehlendorf G. m. b. H., Berlin-Lichterfelde³⁾ (Kapital 1 Million Reichsmark), bei der Herminghaus & Co. G. m. b. H., Elberfeld³⁾ (Kapital 1,89 Millionen Reichsmark) und bei der Spinnfaser A.-G. Elsterberg i. Sachsen³⁾ (Kapital 3,97 Millionen Reichsmark). So beherrscht der Glanzstoffkonzern heute fast die gesamte deutsche Produktion. Insbesondere liegt die Preiskontrolle auf dem deutschen Markt nahezu völlig in seinen Händen.

Versuch der Preisstabilhaltung; die deutsche Kunstseiden-Konvention.

Man muß anerkennen, daß es dem Konzern gelungen ist, eine außerordentliche Stabilität der Kunstseidenpreise zu erreichen. Gegenüber den starken Schwankungen der Preise natürlicher Textilfasern ist dies besonders hervorzuheben. So betragen die durchschnittlichen Großhandelspreise 1924⁴⁾ für:

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.
Wolle (dtsh. vollsch.)	10,75	12,—	12,50	12,50	12,15	10,50	10,30	11,—
Baumwolle (amer.)	3,38	3,21	2,85	3,05	3,10	3,06	3,03	2,99
Naturseide	78,81	73 37	70,81	74,—	69,14	63,53	61,67	63,99
Kunstseide	18,—	18,—	18,—	18,—	18,—	18,—	18,—	18,—

¹⁾ Nach Hölken, jedoch dem heutigen Stande entsprechend ergänzt bzw. abgeändert. Einige der hier verzeichneten Fabriken sind zur Zeit nicht in Betrieb.

²⁾ Vor einigen Tagen (1. 4. 27) zwecks Ausbau und Betrieb der bisher der Bergwerks-Gesellschaft Georg von Giesches Erben, Breslau, gehörigen Kunstseidenfabrik errichtet. Gründer sind: 1. Bergwerks-Gesellschaft Georg von Giesches Erben, Breslau, 2. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Elberfeld, 3. Nederlandsche Kunstzydefabrik, Arnhem (Enka), 4. Direktion der Discontogesellschaft, Berlin, 5. Bankhaus J. Frank & Co., Krefeld. Das Grundkapital beträgt 12000000 RM. Die Führung lag in Händen der Direction der Discontogesellschaft, Berlin.

³⁾ Diese drei Fabriken bilden den Verband der jungen Kunstseidenindustrie.

⁴⁾ Nach dem Statistischen Jahrbuch für das Deutsche Reich zusammengestellt bzw. errechnet.

	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahresdurchschnitt		Steigerung 1913—1924
					1913	1924	
Wolle (dtsh. vollsch.)	13,—	13,90	13,50	14,—	5,25	12,18	132 ⁰ / ₀
Baumwolle (amer.)	2,62	2,53	2,47	2,39	1,295	2,89	123 ⁰ / ₀
Naturseide	66,09	61,66	62,06	61,83	42,42	67,25	59 ⁰ / ₀
Kunstseide	18,—	18,—	18,—	18,—	14,—	18,—	28 ⁰ / ₀

per kg Renten- oder Reichsmark.

Nach obigen Ziffern hat die Kunstseide der Vorkriegszeit gegenüber unter allen Textilrohstoffen die geringste Preissteigerung aufzuweisen. Eine knapp doppelt so große zeigt die Naturseide, dagegen ist die Preiserhöhung für Wolle und Baumwolle unverhältnismäßig größer, und hier konnte der Rückschlag nicht ausbleiben. Das Jahr 1926 brachte dann auch einen ungeheuren Preissturz. Es stellte sich der Großhandelspreis für¹⁾ :

am :	2. I. 1925	2. I. 1926	3. I. 1927	Veränderung 1913—1924	1913—1927
Wolle	13,75	9,25	9,50	+ 132 ⁰ / ₀	+ 81 ⁰ / ₀
Baumwolle	2,24	1,931	1,186	+ 123 ⁰ / ₀	— 8,4 ⁰ / ₀ !
Naturseide	61,16	68,94	70,—	+ 54 ⁰ / ₀	+ 65 ⁰ / ₀
Kunstseide	18,—	13,50	13,50	+ 28 ⁰ / ₀	— 2,5 ⁰ / ₀

Obige Ziffern zeigen insbesondere den katastrophalen Baumwollsturz. Der Schaden, den er der deutschen Textilwirtschaft im Jahre 1926 zugefügt hat, zählt nach hunderten von Millionen. Es lehrt dies, was Preisstabilität für die beteiligten Kreise bedeutet. Selbstverständlich kann und muß die Kunstseide im Preise wesentlich stabiler sein, als die von Mißernten u. a. abhängigen natürlichen Fasern.

Allerdings brachte das Jahr 1926 auch auf dem Kunstseidenmarkt einige Beruhigung. Niedervalutarische Länder mit sehr niedrigen Gestehungskosten drückten die deutschen Kunstseidenpreise. Als die Lage immer schwieriger wurde, schlossen sich die deutschen Kunstseidenfabriken zur deutschen Kunstseiden-Konvention zusammen, um wenigstens untereinander die Preise zu halten. Daneben wurden einheitliche Qualitätsbezeichnungen und Verkaufsbedingungen geschaffen.

Trotzdem die Konventionspreise sehr niedrig, meist noch unter Vorkriegsniveau festgesetzt worden waren, unterbot das Ausland weiter. Insbesondere waren es italienische Fabriken, die den deutschen viel zu schaffen machten. Mit der größten, der Snia Viscosa, konnten sich die Vereinigten Glanzstoffabriken schließlich verständigen, aber die kleineren Unternehmen setzten ihre Taktik fort. Als gar nichts mehr half, griffen die Vereinigten Glanzstoffabriken auf den letzten Retter in der Not, das Müllerpatent, zurück. Sie verklagten die ausländischen Unterbieter wegen Patentverletzung bei Einführung der Kunstseide nach Deutschland und konnten sehr bald einen befriedigenden Vergleich herbeiführen, der den Markt wieder beruhigte.

Nichtsdestoweniger wird die sinkende Tendenz der Kunstseidenpreise auf die Dauer anhalten müssen. Die ständig zunehmende Vergrößerung und Verbilligung der Produktion zwingen dazu. Für den deutschen Markt sei in diesem Zusammenhang noch der bevorstehende endgültige Ablauf des Müllerpatents erwähnt, der den Elberfelder Konzern seiner Monopolstellung wenigstens teil-

¹⁾ Nach den Veröffentlichungen der Direktion der Discontogesellschaft Berlin, und anderen zuverlässigen Angaben.

weise beraubt und ihm die Möglichkeit nimmt, unbequeme, insbesondere auch ausländische Unterbieter gefügig zu machen.

Ein- und Ausfuhr.

Die deutsche Einfuhr von Rohkunstseide, ungezwirnt und einmal gezwirnt, ungefärbt (Ziffer 394a) betrug in 100 kg

	1913	1925	1926
Insgesamt	15509	20130	45076
Davon aus:			
Belgien	11094	7468	8147
Elsaß-Lothringen	—	6	—
Frankreich	1308	148	355
Italien	369	4856	20206
Österreich-Ungarn	2014	—	—
Großbritannien	266	1170	249
Österreich	—	393	241
Schweiz	424	3623	5974
Tschechoslowakei	—	1202	2707
Ungarn	—	99	521
Niederlande	—	790	6568
Übrige Länder	68	375	108
Gesamtwert in 1000 M. bzw. RM. . .	15611	28083	40019

Die Zahlen verdanke ich der Freundlichkeit des Statistischen Reichsamts, Berlin.

Dagegen betrug die Ausfuhr von Kunstseide, gefärbt und ungefärbt (Ziffer 394) in 100 kg

	1913	1925	1926
Insgesamt	7971	37970	36614
Davon nach:			
Belgien	117	239	282
Italien	757	572	215
Niederlanden	—	851	647
Österreich-Ungarn	2093	—	—
Österreich	—	1245	2136
Tschechoslowakei	—	3091	4776
Rußland	1005	19	—
Schweden	40	555	639
Spanien	—	139	661
Großbritannien	506	7990	646
Schweiz	937	8450	5872
Vereinigten Staaten	1923	9414	11391
Brasilien	65	123	179
Britisch-Indien	69	226	600
Japan	254	25	808
Mexiko	4	60	179
Portugal	25	19	121
Kanada	17	339	1141
Übrige Länder	1530	4613	6321
Gesamtwert in 1000 M bzw. RM. . .	9884	39675	32764

Die Zahlen wurden mir vom Statistischen Reichsamt, Berlin, übermittelt.

Besonders erfreulich ist die Tatsache, daß im Gegensatz zur Vorkriegszeit die deutsche Ausfuhr von Rohkunstseide bis 1925 die Einfuhr erheblich übertraf. Bedenkt man, mit welchen Schwierigkeiten die deutsche Industrie zu kämpfen hatte und noch zu kämpfen hat, so bedeutet die Aktivierung dieses Postens der

deutschen Handelsbilanz eine aner kennswerte Leistung. Wenn nun das Jahr 1926 wieder einen kleinen Passivsaldo brachte, so ist dies auf außergewöhnliche Umstände zurückzuführen. Zunächst wurden die englischen Abnehmer durch die drohende Erhöhung der Kunstseidenzölle veranlaßt, zuvor stark über Bedarf zu kaufen, so daß sie nach Durchführung der Erhöhung nur sehr wenig importierten. Dann gab das Sinken der italienischen Valuta diesem Lande zeitweilig eine außergewöhnliche Konkurrenzfähigkeit. Sicherlich wird es der deutschen Kunstseidenindustrie sehr bald wieder gelingen, die deutsche Kunstseidenhandelsbilanz aktiv zu gestalten, wenn auch natürlich aus Zweckmäßigkeitsgründen, sowie als Preisregulator, der Import von Kunstseide unentbehrlich bleibt.

Überblick über die ausländische Kunstseidenindustrie¹⁾.

Für diese Einfuhr²⁾ kommt, wie vor dem Kriege, zunächst Belgien in Betracht. Die dortigen Fabriken hatten bei Kriegsbeginn ihre Maschinen sorgfältig vergraben und so vor Zerstörung bewahrt. Sie konnten daher schnell wieder die Fabrikation aufnehmen; allerdings wurde lange Zeit über die Qualität der hergestellten Seide geklagt. Die größte belgische Fabrik: Tubize beschäftigt heute bereits wieder 5000 Arbeiter und stellt täglich ca. 7500 kg her. Sie besitzt Tochterunternehmungen in Polen und Ungarn. Auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika hat sie festen Fuß gefaßt. Sie erwarb dort die Munitionsfabrik Hopewell und wandelte sie in eine Kunstseidenfabrik um.

Nach Tubize spielt, wie vor dem Kriege, auch heute noch Oboourg eine bedeutende Rolle. Daneben wären noch Haransart und Alost zu nennen. Letzteres Unternehmen ist eine Viskosefabrik und hat seine Produktion gegenüber der Vorkriegshöhe etwa verdreifacht. Auch Tubize hat sich nach dem Kriege auf das Viskoseverfahren umgestellt. Daneben hat diese Gesellschaft aber ein Abkommen mit der „British Cellulose and Chemical Manufacturing Co.“ getroffen, um deren Azetatpatente benutzen zu können. Die Azetatseide von Tubize spielt heute bereits auf dem Kontinent eine gewisse Rolle, neben der bekannten Celanese, dem Produkt der „British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. Ltd.“.

Dieses 1916 in London für Kriegsbedarf gegründete Unternehmen stellte sich nach Friedensschluß auf die Herstellung von Kunstseide um. Es kann sich gegenüber der Vormachtstellung der englischen Kunstseidengroßfirma Courtaulds Ltd. nur schwer durchsetzen. Courtaulds Ltd. beherrscht mindestens 80% der englischen Kunstseidenproduktion und ist das größte Kunstseidenunternehmen der Welt. Seine Entwicklung zeigt ein Bild fast beispiellosen Glanzes. Nur die der Vereinigten Glanzstofffabriken ist mit ihr vergleichbar. Zum Elberfelder Konzern unterhält Courtaulds sehr enge Beziehungen, die kürzlich zur Gründung der Courtaulds-Glanzstoff G. m. b. H. geführt haben. Diese dient dem Bau und Betrieb einer neuen Produktionsstätte in der Nähe von Köln a. Rh.

Wenn Courtaulds heute ein Weltunternehmen geworden ist, so verdankt er dies seinen Tochterunternehmungen in Kanada, Indien, vor allem aber in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die „American Viscose Co. Ltd.“, deren Aktien sich zu 90% im Besitze von Courtaulds befinden, ist das bedeutendste Kunstseidenunternehmen der Union. Sie betreibt Fabriken in

¹⁾ Eine ausführliche Schilderung der ausländischen Kunstseidenindustrie gibt Dr. Martin Hölken jr. in seiner Schrift: „Die Kunstseide auf dem Weltmarkt“, Verlag von Julius Springer, Berlin, 1926. Ich kann mich daher mit einem kürzeren Überblick begnügen.

²⁾ Die Regelung der Ein- und Ausfuhr, sowie die Bewirtschaftung der Kunstseide überhaupt während der Kriegs- und Nachkriegszeit, habe ich in meiner Dissertation: „Die deutsche Kunstseiden- und Stapelfaserindustrie“, Hamburg 1921, behandelt. Inzwischen sind die betreffenden Reichsstellen fast sämtlich abgebaut worden.

Markus Hook, Lewiston (beides in Pennsylvania) und in Roanoke (Virginia). Neben der American Viscose Corporation sei vor allem die Du Pont Fibresilk Co., ferner die schon erwähnte Tochtergesellschaft von Tubize in Hopewell und die Tochtergesellschaft der britischen Cellulose and Chemical Manufacturing Co., die American Cellulose and Chemical Manufacturing Company Ltd. genannt. Sie stellt Azetatkunstseide her. Endlich möchte ich noch auf die deutsche Nobelgründung und die schon erwähnte American Bemberg Corporation hinweisen. Außer obigen, sind noch eine ganze Reihe weiterer Fabriken in Betrieb bzw. im Bau. So hat die amerikanische Kunstseidenproduktion einen beispiellosen Aufschwung genommen. Nach dem Bericht der National City Bank in New York betrug die amerikanische Kunstseidenproduktion:

1914	30000 Pfund	1918	6000000 Pfund
1917	2000000 „	1923	15000000 „

Seitdem ist sie weiter sprunghaft gestiegen, und es kann daher nicht verwundern, daß dieses Land in der Weltproduktion heute bei weitem an erster Stelle steht. Dieselbe betrug 1922: über 36000 t.

Davon entfielen auf

die Vereinigten Staaten. . .	11000 t	Deutschland	5000 t
England.	7000 t	Belgien, Frankreich, Italien je	2800 t

1923¹⁾ betrug die Weltproduktion 44000 t.

Davon entfielen auf

die Vereinigten Staaten. . .	14000 t	Belgien	2800 t
England.	7000 t	die Schweiz	1700 t
Deutschland	6000 t	Holland	1200 t
Italien	4600 t	die anderen Länder	3200 t
Frankreich	3500 t		

Für 1925 schätzen die Times, Kunstseidennummer v. 9. März 1926 die Weltproduktion auf 89000 t. Davon sollen entfallen auf:

die Vereinigten Staaten. . .	23000 t	Belgien	6000 t
Italien	15000 t	Holland	4000 t
Deutschland	11000 t	die Schweiz	2800 t
England	11000 t	die anderen Länder	5700 t
Frankreich	10500 t		

Die Zahlen für 1926 widersprechen sich noch stark.

Englische Fachkreise nehmen die Weltproduktion auf 150000 t an.

Davon sollen entfallen sein auf:

die Vereinigten Staaten. . .	36000 t	Belgien	6000 t
Deutschland	29000 t (?)	die Schweiz	3600 t
England.	20000 t	Japan	5400 t (?)
Italien	19000 t	Tschechoslowakei.	3600 t
Frankreich	9000 t	Australien.	900 t
Holland.	6000 t	die anderen Länder	9000 t

(Diese Angaben dürften zu hoch angenommen sein, insbesondere gilt dies von der deutschen Ziffer. Man wird nicht fehl gehen, wenn man für 1926 nur wenig größere Erzeugungsmengen als für 1925 zu Grunde legt. Vielleicht ist die Weltproduktion 1926 mit 100000 t annähernd richtig geschätzt.)

Da der Kunstseidenverbrauch der Vereinigten Staaten ein ungeheurer ist und mindestens im gleichen Tempo wie die Eigenerzeugung wächst, so werden trotz hoher Zölle bedeutende Mengen eingeführt. Für diesen Import kommt neuerdings, neben Deutschland und England, vor allem auch Italien in Betracht.

Diesem bedeutenden Erzeuger natürlicher Seide, der vor dem Kriege für das Surrogat nicht in Frage kam, ist es in den letzten Jahren gelungen, sich auch auf dem Kunstseidenweltmarkt eine beachtenswerte Stellung zu sichern. Die

¹⁾ Aus Manchester Guardian Commercial 1925, vom 5. März.

Fabrikation wird von vier Gesellschaften betrieben. An der Spitze steht die Snia Viscosa mit dem Sitz in Turin. Sie unterhält Fabriken in Venaria Reale, Pavia und Cesano Maderno. Ihr Aktienkapital beträgt z. Z. 1 Milliarde Lire, und sie ist damit das größte Unternehmen Italiens. Die hergestellten Tagesmengen beliefen sich :

1921 auf	3400 kg ¹⁾	Januar 1925 auf	28000 kg
1922 „	5900 kg	1926 „	ca. 50000 kg
Januar 1924 „	20000 kg		

Dieser ungeheuren Forcierung der Produktion lag folgender Gedankengang zu Grunde. Um als neues Unternehmen mit den alten, leistungsfähigen Weltfirmen wie Coutaulds und Glanzstoff konkurrieren zu können, sollten die Fabrikationskosten so niedrig wie irgend möglich gehalten werden. Dies ließ sich aber nur durch außerordentliche Steigerung der Produktionsmengen erreichen. Da aber Italien selbst auch nicht entfernt in der Lage ist, solche Quantitäten aufzunehmen, so daß stets mindestens 70% exportiert werden müßten, erschien das befolgte Prinzip denn doch recht bedenklich. Es brachte die Snia Viscosa in völlige Abhängigkeit von den ausländischen Märkten und mußte schließlich zu Schwierigkeiten führen. Das Steigen der italienischen Valuta und die hierdurch bedingte Erhöhung der Herstellungskosten verschärfte die Lage. So sah sich das Unternehmen kürzlich gezwungen, zwecks Gewährung einer Anleihe an den Londoner Geldmarkt heranzutreten. Courtaulds benutzte diese günstige Gelegenheit. Er gewährte der Snia einen größeren Kredit (1,4 Millionen £) und sicherte sich damit bedeutenden Einfluß auf das italienische Unternehmen. Da Courtaulds nun enge Beziehungen zum deutschen Glanzstoffkonzern unterhält, so war die Verbindung Glanzstoff—Courtaulds—Snia Viscosa hergestellt.

Die nächstbedeutendste italienische Gesellschaft ist die Societa Generale Italiana della Viscosa mit einem Kapital von 100 Millionen Lire. Sie kontrolliert die Societa meridionale della Seta Artificiale (Kapital 30 Millionen Lire) sowie die Supertessile (Kapital 60 Millionen Lire). Endlich wäre noch die „La Soie de Chatillon“ mit einem Kapital von 150 Millionen Lire zu nennen. Sie fabriziert in Val d'Aosta und ist trotz ihres französischen Namens ein rein italienisches Unternehmen. Sämtliche italienischen Fabriken planen eine beträchtliche Steigerung ihrer Produktion, so daß Italien in Zukunft eine noch größere Rolle als heute auf dem Kunstseidenmarkt spielen wird.

Das asiatische Naturseidenland Japan hat gleichfalls die Bedeutung des Ersatzstoffes erkannt und mit der Schaffung einer Kunstseidenindustrie begonnen. Die japanischen Fabriken sollen außer zur Deckung des eigenen Bedarfs, vor allem dem Export nach China, Indien und Ozeanien dienen; doch dürfte sich die Produktion in den nächsten Jahren noch in bescheidenen Grenzen halten.

Frankreich, das Zentrum der europäischen Naturseidenindustrie und das eigentliche Mutterland der Kunstseide, hat deren Bedeutung durchaus nicht gewürdigt. So kommt es, daß der anfängliche Exportüberschuß sehr bald einer immer stärker werdenden Zusatzeinfuhr gewichen ist. Es betragen

im Jahre	1921	1922	1923	1924 ²⁾
die Ausfuhr kg	245000	292000	220000	126000
die Einfuhr. kg	164000	435000	775000	1616000

¹⁾ Aus der Sondernummer: Artificial Silk des Manchester Guardian Commercial 1925 vom 5. März. Ergänzt auf Grund neuerer Ausgaben.

²⁾ Aus der Sondernummer: Artificial Silk der Manchester Guardian Commercial 1925, vom 5. März.

In neuester Zeit ist man jedoch energisch bemüht, die heimische Produktion wenigstens so weit zu heben, daß der eigene Bedarf gedeckt werden kann. Vor allem sind es die in der „Givet-Gruppe“ zusammengeschlossenen Unternehmungen, welche den Markt beherrschen. Daneben wäre noch die befreundete „Soie Artificielle“ zu nennen. Auch diese Dachgesellschaft beherrscht eine Reihe von Unternehmungen. Endlich ist die Société Française de la Viscose mit der Givet-Gruppe liiert.

In der Schweiz wird nahezu die ganze Produktion von der Société de la Viscose Suisse, einer französischen Gründung, bestritten. Die Fabrik liegt in Emmenbrücke, nahe Luzern.

Eine ganz neue Kunstseidenindustrie hat sich die Tschechoslowakei geschaffen. Böhmen hatte von jeher einen bedeutenden Kunstseidenverbrauch, der seit der Abtrennung von Österreich-Ungarn durch Export gedeckt werden mußte. Nun haben die Vereinigten Glanzstofffabriken, gemeinsam mit ihrer Tochtergesellschaft St. Pölten, eine neue Fabrik unter der Firma „Vereinigte Glanzstofffabriken Tschechoslowakei A. G.“ mit 50 Millionen Kronen Kapital in Aussig errichtet.

Ein weiteres Unternehmen wurde von den Prager Firmen Wolf & Schleim, Gros & Löwenheim u. a. mit Unterstützung der Zivnostenska Banka, Prag, im Theresienthal bei Arnau mit 40 Millionen Kronen Kapital gegründet.

Schließlich werden noch von der Seidenweberei Gebr. Bader in Mährisch-Ostrau, sowie von der Wollspinnerei Liebig & Co. in Reichenberg, Fabriken gebaut (Kapital bei beiden 20 Millionen Kronen); dem Reichenberger Unternehmen stehen die Böhmisches Union Bank und die französische Bankfirma Bauer-Marschall nahe.

Sobald alle Fabriken in vollem Betriebe sein werden, wird die Produktion der Tschechoslowakei diejenige Deutschlands erreichen. Sie kann natürlich von der böhmischen Industrie nicht entfernt aufgenommen werden. Die Tschechoslowakei wird daher nicht nur für den deutschen Export verloren sein, sondern sie wird sogar in den übrigen Ländern erhebliche Konkurrenz machen.

Die neuesten internationalen Verflechtungen.

Freilich wird die täglich fortschreitende internationale Verständigung der Kunstseidenfabriken die gegenseitige Konkurrenz mildern und die Verkaufsgebiete abgrenzen. Nach Beendigung des Krieges wurden auch die internationalen Beziehungen zwischen den Kunstseidenfabriken schnell wieder aufgenommen. Vor allem führten sie zur Bildung einer Arbeitsgemeinschaft zwischen Glanzstoff-Bemberg einerseits und dem englisch-amerikanischen Großunternehmen Courtaulds andererseits. Durch Hinzutritt der italienischen Snia Viscosa kam es zur Bildung des sogenannten „Kunstseidendreibundes“, der heute wohl schon 50% der Weltproduktion beherrschen dürfte. Die zunächst nur lose Arbeitsgemeinschaft wurde durch Austausch von Aufsichtsratsmitgliedern befestigt und dürfte über kurz oder lang zum Trust führen, der auch enge finanzielle Verflechtungen bringen wird. Die Nederlandsche Kunstzijdefabriek (Enka), welche sowohl zu Courtaulds, als auch zu Glanzstoff enge Beziehungen unterhält, ist kürzlich dem Abkommen beigetreten, und mit der belgischen Soie Artificielle de Tubize finden zur Zeit Besprechungen statt, die sicherlich Erfolg haben werden, zumal die belgische (Löwenstein-) Gruppe durch ihre Beziehungen zu Köln-Rottweil über die I. G. Farbenindustrie mit Glanzstoff/Bemberg verbunden ist. Auch die dem „Dreibund“ jetzt noch fernstehenden Unternehmungen werden schließlich in irgend welche Beziehungen zu ihm treten müssen, so daß es zum mindesten zu einem Weltkunstseidensyndikat kommen wird, dem vor allem auch

die möglichste Stabilhaltung der Preise obliegen dürfte. Daneben dient die internationale Verständigung dem Austausch von Patenten, Betriebserfahrungen usw. Trotzdem wird auch fernerhin jedes Land bemüht bleiben, seine Kunstseidenindustrie von sich aus immer mehr zu vervollkommen.

Die nationale Forschungsarbeit.

Deutschland ist, insbesondere den reichen Ländern Amerika und England gegenüber, durch seine Kapitalarmut stark benachteiligt. Die Folgen der verheerenden Inflationszeit machen sich in Mangel an Betriebskapital natürlich geltend. Auch fehlen z. T. die Mittel für wissenschaftliche Forschungsarbeit, insbesondere für solche Versuche, die kostspielig sind, ohne einen unmittelbaren Gewinn sofort erwarten zu lassen.

Die volkswirtschaftliche Bedeutung der deutschen Kunstseidenindustrie.

Der Staat fördert teilweise von ihm selbst geschaffene Institute, da er die hohe volkswirtschaftliche Bedeutung der deutschen Kunstseidenindustrie würdigt. Sind doch Kunstseide und Stapelfaser die einzigen textilen Rohstoffe, die wir, in für die Praxis rechnenden Mengen, im Inlande erzeugen können. Von welcher Wichtigkeit das ist, hat die Kriegezeit zur Genüge bewiesen. Aber auch heute ist es von unschätzbarem Werte für unsere Textilindustrie, der größten deutschen Industrie überhaupt, einen im Inlande erzeugbaren Rohstoff zu besitzen. Welche Werte die Kunstseidenindustrie schafft, zeigt eine von Dr. Max Müller herrührende Berechnung der Vorkriegezeit für das Viskoseverfahren. Sein erster Ausgangsstoff, das Holz, steht uns in reichem Maße zur Verfügung. Ein Raummeter wiegt etwa 400 bis 500 kg und kostet im Walde 3 Mark. Durch Kochen mit Soda oder Sulfitlauge lassen sich aus dem Holze ca. 150 kg Zellstofffaser isolieren, von der 100 kg mit 15 bis 20 Mark bezahlt werden, demnach Nutzungswert der 150 kg 30 Mark. Überführt man diese Holzzellfaser in künstliche Seide, so erhält man für die herausgearbeitete Menge ca. 3000 Mark. Für die heutigen Verhältnisse gibt R. O. Herzog¹⁾ folgende Daten. Der Wert von 1 cbm Holz im Walde beträgt 20 Mark. Hieraus werden 200 kg gebleichter Zellstoff im Werte von 80 Mark gewonnen, aus diesen 160 kg Viskose, deren Preis pro kg je nach Feuchtigkeit und Qualität zwischen 17 bis 9,30 Mark beträgt. Bei einem mittleren Preis von etwa 12 Mark pro kg ist also die Wertsteigerung die 100fache.

Da die deutsche Kunstseidenproduktion nur einen kleinen Bruchteil des heimischen Bedarfs an Textilrohstoffen deckt²⁾, so kann und muß eine bedeutende Vergrößerung derselben herbeigeführt werden. Tausenden deutschen Arbeitern können auf diese Weise neue Beschäftigungsmöglichkeiten geschaffen und unser Import herabgesetzt werden.

Ausblick in die Zukunft.

So liegen die Aussichten der Industrie, wenigstens was die Produktion anbetrifft, nicht ungünstig. Auch wird der in jedem Lande vom Wohlstande abhängende Seidenkonsum sich bei uns in engeren Grenzen halten, und die billigere Kunstseide vielfach und in erhöhtem Maße das Naturprodukt ersetzen müssen.

Was die Exportmöglichkeiten anbetrifft, so ist es der deutschen Kunstseide dank ihrer vorzüglichen Qualität bereits wieder gelungen, sich Weltgeltung zu

¹⁾ Melliands Textilber. 1926, Nr. 1.

²⁾ Die Weltproduktion macht nur ca. 1% des Gesamtbedarfs an Textilrohstoffen aus.

verschaffen. Das wird auch in Zukunft so bleiben. Immerhin müssen wir damit rechnen, daß uns große Absatzgebiete durch Schaffung eigener Fabriken mehr oder weniger verloren gehen. Auch umgeben sich viele Länder, z. B. England, zur Zeit mit einem hohen Schutzzoll. Als Ersatz käme vor allem Rußland in Betracht, welches einen bedeutenden, durch die einheimische Produktion nicht entfernt gedeckten Bedarf aufweist. Da Rußland seines Holzreichtums wegen für die deutschen Kunstseidenfabriken eine vorzügliche Rohstoffbasis wäre, so könnten sich beide Länder auf das beste ergänzen. Doch werden die Aussichten des russischen Gechäfts natürlich von der weiteren Entwicklung der dortigen Verhältnisse bestimmt.

Indessen dürfte auch in der Zukunft nicht der Export, sondern die Versorgung des eigenen Volkes die Hauptaufgabe der deutschen Kunstseidenindustrie bleiben, durch deren Erfüllung sie in erheblichem Maße am Wiederaufbau unseres Wirtschaftslebens teilnehmen wird.

Literatur über Kunstseide.

- Bronnert, E.: *Emploi de la cellulose pour la fabrication de fils brillants, imitant la soie.* Mühlhausen 1909.
- Becker, Franz: *Die Kunstseide.* Halle 1912.
- Hottenroth, V.: *Die Kunstseide.* Leipzig 1926.
- Rheintahler, F.: *Die Kunstseide.* Berlin 1926.
- Chaplet, A.: *Les Soies Artificielles.* 2. Aufl. Paris 1926.
- Foltzer, Jos.: *Artificial Silk and its manufacture.* 3. Aufl. London 1926.
- Süvern, K.: *Die künstl. Seide.* 5. Aufl. Berlin 1926.
- Eggert, Jos.: *Die Herstellung u. Verarbeitung der Viskose unter bes. Berücksichtigung der Kunstseidenfabrikation.* Berlin 1926.
- Faust, O.: *Kunstseide.* Dresden u. Leipzig 1926.
- Herzog, A.: *Die mikroskop. Untersuch. der Seide mit bes. Berücksichtigung d. Erzeugnisse der Kunstseidenind.* Berlin 1924.
- Jentgen, H.: *Laboratoriumsbuch f. d. Kunstseide- u. Ersatzfaserstoffind.* Halle 1923.
- Hölken, M.: *Die Kunstseide auf dem Weltmarkt.* Berlin 1926.
- Königsberger: *Die deutsche Kunstseiden- u. Kunstfaserind. i. d. Kriegs- u. Nachkriegsjahren.* Berlin u. Leipzig 1925.

Sachverzeichnis.

- Absäuern 131.
 Absaugeanlage 54.
 Aceta G. m. b. H. 211, 342.
 Adsorption 8, 10, 11, 86, 190.
 Äther 58.
 Ätherfabrikanlage 61.
 Äthylendiamin 96.
 Aggregation 3.
 Aktiengesellschaft für Anilin-
 infabrikation 341, 342.
 Aktivität, optische 140.
 Alost 345.
 American Bemberg Corpora-
 tion 346.
 American Cellulose and Chemi-
 cal Manufacturing Com-
 pany Ltd. 211, 346.
 American Viscose Co. Ltd.
 346.
 Ammoniak 133.
 Anfärbung 205.
 Anilinschwarz 223.
 Anisotropie 2.
 Auflöser 165.
 Aufrollvorrichtung 252.
 Aufsatzkästen 245.
 Ausfuhr 344.
 Ausländische Kunstseiden-
 industrie 345.
 Ausrüstung 241.
 Ausschleudern 247.
 Ausig 348.
 Avivieren 223, 236.
 Azanile 234.
 Azedronole 234.
 Azetat-Echtfarben 232.
 Azetatfarbstoffe 231.
 Azetatkunstseide 214.
 Azetatkunstseide, Färberei
 227.
 Azetatseide 189, 195.
 Azetylierung 191.
 Azetyline 234.
 Azofarbe 218, 223.
 Azole 234.
 Azonine 234.

 Bändchen 188.
 Band-Gaufrier-Kalander 271.
 Band-Glätt-Kalander 270.
 Band-Moiré-Kalander 270.
 Bandweberei 268.
 Bandwebstuhl 267.
 Bäuche 107.

 Bäckkessel 107.
 Bayerische Glanzstoff-Fabrik
 A.-G. 342.
 Bayerverfahren (Kohle-
 adsorption) 86, 190.
 Beizen 219.
 Bemberg A.-G., I. P. 324, 342.
 Benzoforn-Farbstoffe 218.
 Besançon 315.
 Bleichbottich 110.
 Bleichen 91, 107, 183, 217.
 Bleichholländer 109.
 Bobingen 341.
 Bohrapparat 311.
 Borvisk Kunstseiden-Aktien-
 gesellschaft 342.
 Brechweinstein 219.
 Bregéat-Verfahren 190.
 Breithalter 252.
 British Celanese Ltd. 211.
 British Cellulose and Chemi-
 cal Manufacturing Co. Ltd.
 345.
 British Glanzstoff Manufac-
 turing Company, Limited
 in Liverpool 320.
 Brochierte Gewebe 261.
 Bruchdehnung 12, 15.
 Bügel- und Plättmaschine
 276.

 Canadian Celanese 211.
 Cambric-Stickerei 313.
 Celanese française 211.
 Celaneseide 189.
 Celanese SRA-Farbstoffe 233.
 Cellit 194.
 Celloxan 207.
 Cellulose s. Zellulose.
 Cellutyl 232.
 Cellutyl-Echtfarben 232.
 Celta 188.
 Cesano Maderno 347.
 Chardonnetkunstseide 17.
 Chemische Proben 215.
 Chenille 282.
 Chenille-Spinnmaschine 283.
 Chromsalz 218.
 Collodium s. Kollodium.
 Corona 290.
 Cottonmaschine 302.
 Cottonware 302.
 Courtaulds-Glanzstoff G. m.
 b. H. 345.

 Courtaulds Ltd. 211.
 Courtauld & Co., Coventry
 329.
 Cupri-tetrammin-Hydroxyd
 96.

 Deformation 11.
 Dehnbarkeit 5, 13.
 Dehnung 12.
 Dehnungskurve 13.
 Dekantierkessel 157.
 Deniers 154, 171.
 Denitrieren 91.
 Denitrierkufen 91.
 Deutsche Kunstseidenfabri-
 ken 342.
 Diazotierung 235.
 Diphenylamin 215.
 Dispergierbarkeit 11.
 Docken 94.
 Doppelbrechung 2.
 Doppeldüse 75.
 Drehrad 285.
 Drillierapparat 302.
 Druck 226, 237.
 Du Pont Fibresilk Co. 346.
 Düsenprüfapparat 77.
 Düsen Schneideapparat 76.
 Dynamit A.-G. vorm. Nobel
 & Co. 342.

 Ein- und Ausfuhr 344.
 Eisfarben 236.
 Elsterberg 318.
 Emmenbrucke 348.
 Enddehnung 155.
 Entsäuerungsapparat 47.
 Entschwefelung 183.
 Entwickler 218, 235.
 Erste Österreichische Glanz-
 stoffabrik Aktiengesell-
 schaft 320.
 Etagenzwirnmachine 87,
 181, 182.
 Etalondüse 77.

 Fadenbildung 153.
 Fadenfällung 5.
 Fadenzahl 171.
 Fällbad 186, 198.
 Fällflüssigkeit 153.
 Färben 245.
 Färbemaschine 246.
 Färbeproben 215.

- Färberei 213, 216.
 Färbeverfahren 207.
 Farbstoffaufnahme-fähigkeit 205.
 Farbstoffe, basische 219, 231.
 —, saure 220.
 —, substantive 217.
 Färbung, direkte 229.
 Faserstruktur 1.
 Feinstruktur 1.
 Filterkerze 171.
 Filterpressen 168.
 Fitzen 90.
 Flachstrickmaschine 296.
 Flechten 271.
 Flechtmaschine 278.
 Florstrümpfe 314.
 Formaldehyd 218.
 Fransen 302.
 Friktionskalandar 255.
 Gasglühlichtkörper 292.
 Gasglühstrümpfe 292.
 Georg von Giesches Erben 342.
 Glanz 16.
 Glanzfäden A.-G. 342.
 Glanzstoff-Courtaulds-Ges. m. b. H. 342.
 Glanzstoff-Konzern 342.
 Glaskapillare 75.
 Glaswalze 180.
 Glattbingen 316.
 Glattbrugg 316.
 Glühstrumpfstrickmaschine 293.
 Grätenstich 309.
 Griff 223.
 Gummilitzenmaschine 278.
 Güsen 341.
 Häkelmaschine 279.
 Häkeln 271.
 Hakennadeln 303.
 Handstickmaschine 311.
 Hänge-Trockenmaschine 250.
 Haransart 345.
 Haspelkufe 246.
 Haspelmaschinen 89, 177, 183.
 Haspeln 89.
 Herminghaus & Co. G. m. b. H. 342.
 Hölkenseide G. m. b. H. 342.
 Hopewell 345.
 Hordentrockenapparat 33.
 Hydratzellulose 8.
 Hydron-Farbstoffe 221.
 Hygroskopizität 10.
 Jacquardmuster-Strickmaschine 297.
 Jacquard-Noppen-Strickmaschine 296.
 Jacquard-Voile 266.
 J. G. Farbenindustrie 348.
 Imbillierungsquellung 8.
 Indien 345.
 Internationale Zellulose-Ester-Gesellschaft m. b. H. 322.
 Ionamine 234.
 Kalandar 254.
 Kammertrockner 33.
 Kämmlinge 26.
 Kanada s. Canada.
 Kanaltrockner 243.
 Kapillare 75.
 Kartelle 337.
 Ketten-Kreuzspulmaschine 257.
 Kettenwaren 304.
 Kettenwirkwaren 305.
 Klöppelmaschine 274, 286.
 Klöppeln 271.
 Klöppelspitze 274.
 Koagulation 3.
 Koagulationsgeschwindigkeit 5.
 Kohle, aktive (Adsorption) 86, 190.
 Kollodium 18, 62.
 Kollodiumfiltrierapparat 72.
 Kollodiumherstellung 64.
 Kollodiumwolle 21, 24.
 Köln-Rottweil A.-G. 342, 348.
 Konditionierzuschlag 9.
 Kontraktion 14.
 Konus-Kettenschärmachine 258.
 Kresolverfahren 85.
 Kreuzblattständer 258.
 Kreuz-Schußspulmaschine 256.
 Krumme 341.
 Kunstfädengesellschaft Jülich m. b. H. 318.
 Kunstseidefabrik Schwetzingen G. m. b. H. 342.
 Kunstseidenfabrik Alost 329.
 Kunstseidenhandel 333.
 Kunstseiden-Konvention 342.
 Kunstseidenspinnerei Münchenbernsdorf A.-G. 342.
 Kunstseidenverbrauch 333.
 Kunstseide- und Azetatwerke Sydowsaue bei Stettin 321.
 Kunststroh 188.
 Küpen-Farbstoffe 221.
 Kupfer 134.
 Kupferoxyd-Ammoniak-kunstseide 215.
 Kupferoxyd-Ammoniak-Zellulose 95.
 Kupfersalze 218.
 Kupferseide 103.
 Kupferzahl 148.
 Kurbelstickmaschine 308.
 Kurbel-Zeugwebstuhl 259.
 Küttner, Fr. 326, 342.
 La Setyl Italiana 211.
 La Société Ardéchoise pour la Fabrication de la Soie de Viscose in Valse-les-Bains 338.
 La Société Française de la Soie Artificielle d'Arques 337.
 La Soie Artificielle 320.
 La Soie de Chatillon 347.
 La Soie Artificielle des Paris 337.
 La Soie Artificielle d'Izieux 337.
 Laugen- und Tauchstation 158.
 Laugenvorratskessel 158.
 Lewiston 346.
 Lichtbrechung 140.
 Liebig & Co. 348.
 Liliput 281.
 Linters 26.
 Lösekessel 157.
 Löslichkeit 11, 24.
 Lösungsmittel 194.
 Lösungsproben 215.
 Luftfeuchtigkeit 9.
 Luftseide 188.
 Luftspitzen 238.
 Luft- und Tüllspitzen 313.
 Lustron Co. 211.
 Madras-Bagdad-Gewebe 266.
 Madras-Gardine 262.
 Madras-Gardinen-Webstuhl 263.
 Mahlholländer 111.
 Malaxeure 62.
 Markus Hook 346.
 Maschinenstickerei 308.
 Mechanische Technologie 241.
 Merzerisationspresse 160.
 Milanesestuhl 306.
 Miles-Verfahren 194.
 Mischkessel 115, 166.
 Mischmaschinen 161.
 Monopolöl 224.
 Müllerbad 136, 155, 187, 321.
 Mull 266.
 Mysskow 319.
 Nachbehandlung 131, 218.
 Nähen 314.
 Näherei 307.
 Naßspindüse 82.
 Naßspinnverfahren 82, 196.
 Natriumstannat 233.
 Neederlandsche Kunstzydefabrik Aktiengesellschaft Arnhem 329.
 Netzen 227.
 Netzmittel 227.
 Neue Baumwollspinnerei 342.
 Niedermorschweiler 319.
 Nitrieranlage 38.

- Nitrierapparat, kontinuierlicher 45.
 Nitrierbad 30.
 Nitriersäure 28, 29, 34.
 Nitrierung 37.
 Nitrierwolle 31.
 Nitrierzentrifuge 42.
 Nitrokunstseide 16, 215.
 Nitrozellulosefabriken 315.

Oberfläche 10.
 Oburg 319, 345.
 Olivenöl 223.

Pantograph 311.
 Pavia 347.
 Permeabilität 8.
 Permutoid 8.
 Plauener Kunstseidenfabrik 318.
 Posamenten 281.
 Posamentieren 271.
 Preisvereinbarungen 337.
 Premnitz 341.
 Presse, hydraulische 159.
 Primärteilchen 4.
 Probenitrierung 27.
 Pyroxylin 24.

Quadratwurzelgesetz 154.
 Quellung 10, 146.
 Quellung, elektrostatische 9.
 Querschnittsbilder 5, 154, 155.
 Querschnittsformen 5.

Raschelware 297.
 Reaktionsturm 114.
 Reifegrad 152.
 Reifen 146.
 Reinigungsmaschine 32.
 Reißfestigkeit 12, 155.
 Reißwolf 31.
 Rekuperation 83.
 Roancke 346.
 Roll- u. Friktionskalender 255.
 Roßhaar 188.
 Roßhaarspinnapparat 80.
 Rottweil 341.
 Rundstrickmaschine 282, 288, 290.
 Rundwerkstühle 303, 304.

Säurerückgewinnung 50.
 Savar 319.
 Seidenweberei Gebr. Bader 348.
 Serikose 195.
 Silkone 234.
 Snia Viscosa 347.
 Sochatschew 319.
 Societa Generale Italiana della Viscosa 347.
 Societa meridionale della Seta Artificiale 347.
 Société de la Viscose Suisse 348.
 Société Francaise de Tubize 211.
 Société Générale de Soie Viscose, Brüssel 329.
 Société Rhodiaseta 211.
 Soie Artificielle 348.
 Soie Artificielle de Tubize 211.
 Soie de Viscose 329.
 Spann- und Trockenmaschine 249.
 Spinnbrause 171.
 Spindüse 74, 126, 170, 172.
 Spindüsen-Prüfapparat 172.
 Spinnen 122.
 Spinnfaser A.-G. 342.
 Spinnkuchen 177.
 Spinnmaschine 123.
 Spinnpfeife 170.
 Spinnpumpe 169.
 Spinnrinne 130.
 Spinnstoff-Fabrik Zehlendorf G. m. b. H. 342.
 Spinnstoffwerke A.-G. 342.
 Spinntopf 175.
 Spinntopfmotor 179.
 Spinntrichter 126.
 Spinnverfahren 57.
 Spinnvorrichtung 202.
 Spinnzentrifugen 175.
 Spitzenklöppelmaschine 273.
 Spreitenbach 316.
 Spritrot 233.
 Spulen 272.
 Spulenspinnmaschinen 173.
 Spulenaschmaschine 180.
 Spulenvorrichtung 179.
 Spul- und Doubliermaschine 272.
 Sudan 233.
 Sulfidiertrommel 164.
 Sulfidierung 150.
 Sulfidierungsgefäße 164.
 Supertessile 347.
 Schären 257.
 Schärmaschine 257.
 Scheren 264.
 Schießwolle 21, 24.
 Schiffchenstickmaschine 312.
 Schlagmaschine 277.
 Schleuderzentrifuge 159.
 Schloßmaschine 297.
 Schneidholländer 56.
 Schnelläufer-Bandwebstuhl 269.
 Schnelläufer-Kettenstuhl 306.
 Schnüre 281.
 Schwefelfarbstoffen 220.
 Schwefelsäure 215.
 Schwefelschwarz 221.
 Schweizeres Reagens 95.
 Schweizerische Lösung 113.
 Schwemmapparat 43, 52.
 Stapelfaser 187, 238, 340.
 Stapelfaserfabrik Jordan & Co. 342.
 Steinzeugexhauster 55.
 Sthenosieren 183.
 Stickboden 311.
 Sticken 307.
 Stickerei 307.
 Storchschnabel 311.
 St. Pölten 320.
 Strahlenstich 309.
 Stranggarn-Färbemaschine 242.
 Streckspinnanlage 124.
 Streckspinnverfahren 125, 197.
 Strickerei 287.
 Strickmaschine 291.
 Strukturviskosität 5.
 Stüpfelapparat 311.

Tankanlage 162, 163.
 Tannin 219.
 Tauchapparate 157.
 Tauchpresse 160.
 Tauchvorrichtung 44.
 Tauchwanne 157.
 Teilchengröße 7.
 Tetracarnit 224.
 Theriesenthal bei Arnau 348.
 Titer 154.
 Titrieren 184.
 Titrierwaage 184.
 Tomaszow 319.
 Topfnitrierung 37.
 Topfspinnmaschine 178.
 Topfverfahren 175.
 Triazetat 191.
 Trikotschläuche 251.
 Trockenapparat 132.
 Trockenfestigkeit 12.
 Trockenkammer 131.
 Trockenschrank 94.
 Trockenspinneinrichtung 204.
 Trockenspinnverfahren 58, 199.
 Trocken 243, 248.
 Trusts 337.
 Tubize 319, 345.
 Tubize Artificial Silk Co. of America 211.
 Turiner Titer 171.
 Türkischrotöl 235.

Überwendlich-Nähmaschine 313.
 Universalitze 259.
 Unterscheidung 215.

Val d'Aosta 347.
 Venaria Reale 347.
 Verbrennungsproben 215.
 Verdrängungsapparat 51.
 Vereinigte Glanzstofffabriken in Elberfeld 317, 319.

- Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Tschechoslowakei A.-G. 342, 348.
 Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a.M. 316, 342.
 Verfestigung 13.
 Verschiebungselastizität 5, 141.
 Verseifung 227.
 Verseifungsverfahren 237.
 Verspinnen 73.
 Verteilung 10.
 Vertikalöffner (brighton-opener) 106.
 Viskose 139.
 Viscose A.-G. 342.
 Viskosefabrik 185.
 Viskoseherstellung 147.
 Viskosekunstseide 135, 215.
 Viskosereife 152.
 Viskosestation 167.
 Viskose-Zerreibmaschinen 167.
 Viskoid 135.
 Viskosität 2, 57, 120, 152.
 Vorbehandlung 206.
 Vorreife 150.
 Vorzwirnen 87.
 Walze 130.
 Waschmaschine 92.
 Wasseraufnahme 9.
 Waschholländer 56.
 Weben 255.
 Weifen 89.
 Weifenumfang 182.
 Wiederbelebung 35.
 Wiedergewinnung 133.
 Windemaschine 184, 266, 267.
 Wirkerei 302.
 Wirtschaftliches 315.
 Wolf (opener) 106.
 Xanthogenate 137.
 Xanthogensäure 137.
 Zahnradpumpe 169.
 Zellitfilm Bayer 189, 193.
 Zellon 189, 193.
 Zellonlacke 193.
 Zellulose 25, 147.
 α -Zellulose 147.
 β -Zellulose 148.
 γ -Zellulose 148.
 Zellulosebestimmung 151.
 Zellulosekristalle 2.
 Zellulosemolekül 2, 145.
 Zellulosenitrate 21.
 Zentrifuge 247, 248.
 Zentrifugenspinnmaschine 177.
 Zentrifugentopf 178.
 Zerfaserer 161.
 Zerreißfestigkeit 15.
 Zollfragen 335.
 Zurückgewinnung 48, 83.
 Zweikolben-Spinnpumpe 169.
 Zwirnmaschine 180.
-

Technologie der Textilfasern

Herausgegeben von

Dr. R. O. Herzog

Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie
Berlin-Dahlem

Übersicht über die vorläufig erscheinenden Bände:

Band I:

Chemie und Physik der faserbildenden Stoffe. In Vorbereitung.

Band II: Erster Teil

Spinnerei. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Lüdicke. Mit 440 Textabbildungen.
Erscheint im Mai 1927.

Band II: Zweiter Teil

Weberei. Von Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Lüdicke. Mit 452 Textabbildungen.

Die Maschinen zur Band- und Posamentenweberei. Von Prof. K. Fiedler. Mit 166 Textabbildungen.

Bindungslehre. Von Johann Gorke. Mit 236 Textabbildungen.

Band II: Dritter Teil

Erscheint im Juni 1927.

Wirkerei und Stickerei, das Netzen und die Filetstickerei. Von Fachschulrat Carl Aberle. Mit 439 Textabbildungen.

Maschinenflechten und Maschinenklöppeln. Von Walter Krumme. Mit 77 Textabbildungen.

Die gegenwärtig gebräuchlichsten Arten von Flecht- und Klöppelmaschinen. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. Mit 23 Textabbildungen.

Samt, Plüsch, künstliche Pelze u. dergl. Ihre Herstellung und Veredelung. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. Mit 144 Textabbildungen.

Teppiche. Von H. Sautter. Mit 108 Textabbildungen.

Stickmaschinen. Von Dipl.-Ing. R. Glafey. Mit 33 Textabbildungen.

Erscheint im Mai 1927.

Band III:

Künstliche organische Farbstoffe. Von Prof. Dr. H. E. Fierz-David. Mit 18 Textabbildungen, 12 einfarbigen und 8 mehrfarbigen Tafeln. XVI, 719 Seiten. 1926. Gebunden RM 63.—

Band IV: Erster Teil:

Botanik und Kultur der Baumwolle. Von Geh. Regierungsrat Prof. Dr. L. Wittmack. Mit etwa 90 Textabbildungen. Erscheint Herbst 1927.

Band IV: Zweiter Teil

Mechanische Technologie der Baumwolle. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. In Vorbereitung.

Band IV: Dritter Teil

Chemische Technologie der Baumwolle. Von Direktor Dr. Haller.

Mechanische Hilfsmittel zur Veredelung der Baumwolltextilien. Von Geh. Regierungsrat Prof. H. Glafey. Mit etwa 260 Textabbildungen.

In Vorbereitung.

Band IV: Vierter Teil

Die Baumwollwirtschaft. Von Direktor Dr. P. König. In Vorbereitung.

Technologie der Textilfasern

Herausgegeben von

Dr. R. O. Herzog

Professor, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie
Berlin-Dahlem

Band V: Erster Teil

Flachs.

In Vorbereitung.

Band V: Zweiter Teil. Hanf und Hartfasern

Die Hanfpflanze. Von Prof. Dr. O. Heuser. Mit 35 Textabbildungen.

Die Hanfwirtschaft. Von Direktor Dr. P. König.

Mechanische Technologie des Hanfes. Von Oberingenieur C. Wagner.
Mit 20 Textabbildungen.

Chemische Technologie des Hanfes. Von Dr. v. Frank.

**Weltwirtschaft und Landwirtschaft der Hartfasern und anderer
Fasern.** Von Direktor Dr. P. König.

Verarbeitung der ausländischen Fasern zu Seilerwaren. Von Hermann
Oertel und Dr.-Ing. Fr. Oertel. Mit 50 Textabbildungen. Erscheint im Mai 1927.

Band V: Dritter Teil

Jute. Von Direktor Dr.-Ing. E. Nonnenmacher.

In Vorbereitung.

Band VI:

Technologie der Seide. Von Dr. Hermann Ley. Mit etwa 400 Textabbildungen.
In Vorbereitung.

Band VII: Kunstseide

Kolloidchemie der Kunstseide. Von Prof. Dr. R. O. Herzog. Mit 6 Ab-
bildungen.

Nitrokunstseide. Von Prof. Dr. A. v. Vajdaffy. Mit 41 Textabbildungen.

Kupferoxydammoniakzellulose. Von Prof. Dr. W. Traube.

Kupferseide. Von Dr. H. Hoffmann. Mit 17 Textabbildungen.

Viskosekunstseide. Von Dr. R. Gaebel. Mit 43 Textabbildungen.

Azetatseide. Von Dr. A. Eichengrün. Mit 5 Textabbildungen.

Die Färberei der Kunstseide. Von Dr. A. Oppé.

Mechanische Technologie der Kunstseidenverarbeitung. Von Prof.
Dipl.-Ing. E. A. Anke. Mit 90 Textabbildungen. Erscheint im Mai 1927.

Wirtschaftliches. Von Dr. Fritz Loewy.

Band VIII:

Wolle.

In Vorbereitung.

Band IX—X: Ergänzungsbände.

In Vorbereitung.

Die Kunstseide und andere seidenglänzende Fasern. Von Dr. techn. **Franz Reinthaler**, a. o. Professor an der Hochschule für Welthandel, Wien. Mit 102 Abbildungen im Text. VI, 166 Seiten. 1926. Gebunden RM 14.40

Aus dem Inhalt:

Einleitung. Eigenschaften der Zellulose. Das Nitrozelluloseverfahren. Das Kupferoxydammoniakverfahren. Das Viskoseverfahren. Andere aus Spinnlösung hergestellte Erzeugnisse. Eigenschaften der Zelluloseseiden. Kunstseide aus Zelluloseverbindungen. Prüfung der Kunstseide. Die Stapelfaser. Verwendung der Kunstseide. Wirtschaftliches. Andere seidenglänzende Fasern.

Die Kunstseide auf dem Weltmarkt. Von Dr. **Martin Hölken jr.**, Geschäftsführer der Hölken-Seide G. m. b. H. in Barmen. Mit 1 Diagramm im Text. IV, 82 Seiten. 1926. RM 3.90

Aus dem Inhalt:

A. Einleitung: Geschichte und Technik der Kunstseidenerzeugung und das Problem der Surrogierung der Naturseide durch Kunstseide. B. Die weltwirtschaftliche Bedeutung der Kunstseide. I. Überblick über Produktion und Handel mit Kunstseide vor dem Kriege. 1. Deutschland. 2. Die übrigen Länder. II. Der Kunstseidenmarkt nach dem Kriege. 1. Allgemeine Übersicht über die Produktionsziffern von Kunstseide. 2. Produktion und Handel des Auslandes. a) Frankreich. b) Belgien. c) Die Schweiz. d) Italien. e) England. f) Die Vereinigten Staaten von Amerika. 3. Produktion und Außenhandel Deutschlands. C. Schluß: Die Aussichten der Kunstseidenindustrie auf dem Weltmarkte unter besonderer Berücksichtigung Deutschlands. Literaturverzeichnis.

Die Herstellung und Verarbeitung der Viskose unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseidenfabrikation. Von Ing. Chemiker **Johann Eggert**. Mit 13 Textabbildungen. VI, 92 Seiten. 1926. RM 6.60

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Das vorliegende Werk behandelt im wesentlichen die Praxis der Viskose-Kunstseiden-Industrie. Bei dem raschen Fortschreiten, in welchem sich unsere heutige Industrie, besonders auch die Kunstseidenindustrie, befindet, muß sich das Werk damit begnügen, die Phasen des Industrie-Verarbeitungs-Prozesses, die voraussichtlich noch auf eine Reihe von Jahren die gleichen bleiben dürften und die ihnen zugrunde liegenden chemischen und physikalischen Tatsachen übersichtlich zu ordnen und gewissenhaft zu beschreiben. Dem Verfasser ist es gelungen in diesem Sinn ein klares, vollständiges Bild der heutigen Viskose-Kunstseiden-Industrie zu bieten. „*Melliands Textilberichte.*“

Die künstliche Seide, ihre Herstellung und Verwendung. Mit besonderer Berücksichtigung der Patent-Literatur bearbeitet von Dr. **K. Süvern**, Geh. Regierungsrat. Fünfte, stark vermehrte Auflage. Unter Mitarbeit von Dr. H. Frederking. Mit 634 Textfiguren. XX, 1108 Seiten. 1926. Gebunden RM 64.50

Aus den zahlreichen Besprechungen:

In klassisch erschöpfender Weise sind die bis Ende 1925 auf Kunstseide bezüglichen Patente zusammengestellt; um den Umfang des Buches nicht zu groß erscheinen zu lassen, sind von der letzten Auflage die Abschnitte über die Eigenschaften und Untersuchung der Kunstseide sowie über das Färben fortgelassen worden. Da das Werk in seinem heutigen Umfange schon mehr ein Nachschlagewerk bezüglich sämtlicher Kunstseidepatente darstellt, ist das Sachverzeichnis besonders eingehend bearbeitet und ermöglicht somit eine schnelle Orientierung. — Es gibt wohl keine Kunstseidefabrik des In- oder Auslandes, wo nicht der „Süvern“ auf dem Bücherbrett im Laboratorium, auf dem Schreibtisch des Ingenieurs und im Bücherschrank des leitenden Direktors steht. Daß dieses auch bei der neuen Auflage der Fall sein wird, ist eine Selbstverständlichkeit; den „Süvern“ loben, heiße „Eulen nach Athen bringen.“ „*Die Kunstseide.*“

Die mikroskopische Untersuchung der Seide mit besonderer Berücksichtigung der Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie. Von Prof. Dr. **Alois Herzog**, Vorsteher der Biologischen Abteilung am Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie und Dozent an der Sächs. Technischen Hochschule in Dresden. Mit 102 Abbildungen im Text und auf 4 farbigen Tafeln. VII, 197 Seiten. 1924.
Gebunden RM 15.—

Technologie der Textilveredelung. Von Prof. Dr. **Paul Heermann**, früherer Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem. Zweite, erweiterte Auflage. Mit 204 Textabbildungen und einer Farbentafel. XII, 656 Seiten. 1926.
Gebunden RM 33.—

Betriebseinrichtungen der Textilveredelung. Von Prof. Dr. **Paul Heermann**, Berlin-Dahlem und Ingenieur **Gustav Durst**, Fabrikdirektor, Konstanz a. B. Zweite Auflage von „Anlage, Ausbau und Einrichtungen von Färberei-, Bleicherei- und Appretur-Betrieben“ von Dr. Paul Heermann. Mit 91 Textabbildungen. VI, 164 Seiten. 1922.
Gebunden RM 7.50

Färberei- und textilchemische Untersuchungen. Anleitung zur chemischen Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe, Hilfsmittel und Erzeugnisse der Textilveredelungsindustrie. Von Prof. Dr. **Paul Heermann**, Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem. Vereinigte vierte Auflage der „Färbereichemischen Untersuchungen“ und der „Koloristischen und textilchemischen Untersuchungen“. Mit 8 Textabbildungen. X, 370 Seiten. 1923.
Gebunden RM 15.—

Mechanisch- und physikalisch-technische Textiluntersuchungen. Von Prof. Dr. **Paul Heermann**, Abteilungsvorsteher der Textilabteilung am Staatl. Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 175 Abbildungen im Text. VIII, 270 Seiten. 1923.
Gebunden RM 12.—

Neue mechanische Technologie der Textilindustrie. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht an Textilschulen und technischen Lehranstalten, sowie zur Selbstausbildung in der Faserstoff-Technologie. Von Dr.-Ing. e. h. **G. Rohn**, Schönau bei Chemnitz. In drei Bänden nebst Ergänzungsband.

Erster Band: **Die Spinnerei.** Zweite, neubearbeitete Auflage. 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. Mit 221 Textabbildungen. XVI, 168 Seiten. 1917.
Gebunden RM 5.—

Dritter Band: **Die Ausrüstung der textilen Waren.** Mit einem Anhang: Die Filz- und Wattenherstellung. Mit 196 Textfiguren. XX, 240 Seiten. 1918.
Gebunden RM 7.—

Ergänzungsband: **Textilfaserkunde** mit Berücksichtigung der Ersatzfasern und des Faserstoffersatzes. Mit 87 Textfiguren. X, 94 Seiten. 1920.
Gebunden RM 3.—

Technik und Praxis der Kammgarnspinnerei. Ein Lehrbuch, Hilfs- und Nachschlagewerk. Von Direktor **Oskar Meyer**, Spinnerei-Ingenieur zu Gera-Reuß, und **Josef Zehetner**, Spinnerei-Ingenieur, Betriebsleiter in Teichwolframsdorf bei Werdau i. Sa. Mit 235 Abbildungen im Text und auf einer Tafel sowie 64 Tabellen. XI, 420 Seiten. 1923.
Gebunden RM 20.—

Die Unterscheidung der Flachs- und Hanffaser. Von Prof. Dr. **Alois Herzog**, Dresden. Mit 106 Abbildungen im Text und auf 1 farbigen Tafel. VIII, 109 Seiten. 1926. RM 12.—; gebunden RM 13.20

Taschenbuch für die Färberei mit Berücksichtigung der Druckerei. Von **R. Gnehm**. Zweite Auflage, vollständig umgearbeitet und herausgegeben von **Dr. R. v. Mural**, dipl. Ing.-Chemiker, Zürich. Mit 50 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. VII, 220 Seiten. 1924. Gebunden RM 13.50

Die neuzeitliche Seidenfärberei. Handbuch für Seidenfärbereien, Färbereischulen und Färbereilaboratorien. Von Dr. **Hermann Ley**, Färbereichemiker. Mit 13 Abbildungen. VI, 160 Seiten. 1921. RM 6.—

Betriebspraxis der Baumwollstrangfärberei. Eine Einführung von **Fr. Eppendahl**, Chemiker. Mit 8 Textfiguren. VIII, 117 Seiten. 1920. RM 4.—

Praktikum der Färberei und Druckerei für die chemisch-technischen Laboratorien der Technischen Hochschulen und Universitäten, für die chemischen Laboratorien höherer Textil-Fachschulen und zum Gebrauch im Hörsaal bei Ausführung von Vorlesungsversuchen. Von Dr. **Kurt Brass**, a. o. Professor der Technischen Hochschule Stuttgart, an der Chemischen Abteilung des Technikums und des Forschungsinstituts für Textil-Industrie, Reutlingen. Mit 4 Textabbildungen. VI, 86 Seiten. 1924. RM 3.30

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.—

Die Apparatfärberei der Baumwolle und Wolle unter Berücksichtigung der Wasserreinigung und der Apparatbleiche der Baumwolle. Von **E. J. Heuser**. Mit 191 Textfiguren. VII, 301 Seiten. 1913. Gebunden RM 8.40

Kenntnis der Wasch-, Bleich- und Appreturmittel. Ein Lehr- und Hilfsbuch für technische Lehranstalten und die Praxis von Ing.-Chemiker **Heinrich Walland**, Professor an der Technisch-Gewerblichen Bundeslehranstalt Wien I. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 59 Textabbildungen. X, 337 Seiten. 1925. Gebunden RM 16.50

Die Getriebe der Textiltechnik. Ein Beitrag zur Kinematik für Maschineningenieure, Textiltechniker, Fabrikanten und Studierende der Textilindustrie von Prof. Dr.-Ing. **Oscar Thiering**, Budapest. Mit 258 Textabbildungen. IV, 134 Seiten. 1926. RM 12.—; gebunden RM 13.50

Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

Dargestellt an Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente. Begründet von **P. Friedlaender**, fortgeführt von **Dr. Hans Ed. Fierz-David**, Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Pharmazeutischer Teil, bearbeitet von **Dr. Max Dohrn**, Charlottenburg.

I. Teil. 1877—1887 Unveränderter Neudruck 1920.	RM 73.—
II. Teil. 1887—1890 Unveränderter Neudruck 1921.	RM 73.—
III. Teil. 1890—1894 Unveränderter Neudruck 1920.	RM 121.—
IV. Teil. 1894—1897 Unveränderter Neudruck 1920.	RM 161.—
V. Teil. 1897—1900 Unveränderter Neudruck 1922.	RM 147.—
VI. Teil. 1900—1902 Unveränderter Neudruck 1920.	RM 161.—
VII. Teil. 1902—1904 Unveränderter Neudruck 1921.	RM 100.—
VIII. Teil. 1905—1907 Unveränderter Neudruck 1921.	RM 161.—
IX. Teil. 1908—1910 Unveränderter Neudruck 1921.	RM 161.—
X. Teil. 1910—1912 Unveränderter Neudruck 1921.	RM 161.—
XI. Teil. 1912—1914 Unveränderter Neudruck 1921.	RM 161.—
XII. Teil. 1914—1916 Unveränderter Neudruck 1922.	RM 140.—
XIII. Teil. 1916—1. Juli 1921. 1923.	RM 150.—
XIV. Teil. 1. Juli 1921 bis 31. Januar 1925. 1926.	RM 196.—

Grundlegende Operationen der Farbenchemie.

Von **Dr. Hans Eduard Fierz-David**, Professor an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Dritte, verbesserte Auflage. Mit 46 Textabbildungen und einer Tafel. XIII, 270 Seiten. 1924. Gebunden RM 16.—

Chemie der organischen Farbstoffe.

Von **Dr. Fritz Mayer**, a. o. Honorarprofessor an der Universität Frankfurt a. M. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 5 Textabbildungen. XII, 265 Seiten. 1924. Gebunden RM 13.—

Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe.

Ihre Literatur, Darstellungsweisen, Zusammensetzung, Eigenschaften in Substanz und auf der Faser. Von **Dr.-Ing. Hans Truttwin**, Wien. Unter Mitwirkung von **Dr. R. Hauschka**, Wien. XX, 868 Seiten. 1920. RM 42.—

Die Farbmischungslehre

und ihre praktische Anwendung. Von **Karl Mayer**, Wien. Mit 17 Textfiguren und 6 Tafeln. V, 83 Seiten. 1911. RM 4.—

Die Gaufrage.

Das Einpressen von Mustern in Textilien, Papier, Leder, Kunstleder, Zelluloid, Gummi, Glas, Holz und verwandte Stoffe. Von **Wilhelm Kleinewefers**. Mit 59 Textabbildungen. 117 Seiten. 1925. Gebunden RM 15.—

Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papier-

Industrie und anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. Von **Dr. phil. Carl G. Schwalbe**, Professor an der Forstl. Hochschule und Vorstand der Versuchstation 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.—

Praktikum der Färberei und Farbstoffanalyse für Studierende.

Von **Prof. Dr. Paul Ruggli**, Basel. Mit 16 Abbildungen im Text. IX, 197 Seiten. 1925. Gebunden RM 12.—