

Die künstliche Seide

ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung

von

Dr. Carl Süvern

Die künstliche Seide.

Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patent-Litteratur

bearbeitet

von

Dr. Carl Süvern.

~~~~~  
*Mit 25 in den Text gedruckten Figuren und 2 Musterbeilagen.*  
~~~~~



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1900

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

ISBN 978-3-662-36062-0
DOI 10.1007/978-3-662-36892-3

ISBN 978-3-662-36892-3 (eBook)

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1900

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) Berlin N.

Vorwort.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, das in den in- und ausländischen Patentschriften und der Fachlitteratur sehr verstreute Material über künstliche Seide übersichtlich zusammen zu stellen. Gerade jetzt wird das Interesse für die Industrie der Kunstseide wieder reger, und man geht wohl nicht irre, wenn man den Grund dafür in den grossen wirtschaftlichen Erfolgen, den die Mercerisationsverfahren in den letzten Jahren gehabt haben, sucht. Wenn naturgemäss auch die Kunstseidenindustrie noch nicht die Bedeutung hat wie die Veredelungsverfahren der Baumwolle, so ist doch zu hoffen, dass bei der regen Thätigkeit, die auf dem Gebiete der Kunstseidenerzeugung die beteiligten Fabriken neuerdings entwickeln, die hier unstreitig noch vorhandenen Mängel in kurzer Zeit beseitigt werden und dadurch dieser jungen Industrie der Platz in der grossen Schaar der Veredelungsverfahren gesichert wird, der ihr unstreitig zukommt. Dem Fachmann, der die Herstellung künstlicher Seide von ihren ersten Anfängen an verfolgt hat, wird ja dies immerhin noch kleine Gebiet im Wesentlichen bekannt und vertraut sein, doch wird der Fernstehende durch eine erschöpfende und übersichtliche Darstellung des auf diesem Gebiete bisher bekannt Gewordenen Interesse für diese junge und sicher noch aussichtsvolle Industrie gewinnen.

Im Folgenden sind zunächst unter Benutzung der in- und ausländischen Patentschriften die Verfahren und Apparate zur Darstellung künstlicher Seide ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge

nach dargestellt. Daran schliessen sich, nur kurz erwähnt, die Verfahren, welche als Verseidungsverfahren zu bezeichnen sind und das Ueberziehen thierischer oder pflanzlicher Fasern mit Seide oder seidenähnlichen Substanzen zum Gegenstande haben. Danach ist das über die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten der künstlichen Seide gegen chemische Agentien und beim Färben Bekannte, zum Theil auf Grund eigener Versuche Ermittelte zusammengestellt. Besonderer Werth ist hierbei auf die Unterscheidung der Kunstseiden von den Naturseiden gelegt worden. Zum Schluss ist die gewerbliche Verwerthung der Kunstseide kurz besprochen.

Ausser den deutschen und ausländischen Patentschriften wurde folgende Litteratur benutzt:

Comptes rendus de l'académie des sciences;
 Deutsche Färberei Zeitung;
 l'Industrie textile;
 Journal of the society of dyers and colourists;
 Lehne's Färber-Zeitung;
 Leipziger Färber-Zeitung;
 Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie;
 Moniteur scientifique;
 Moniteur de la teinture;
 Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie;
 Papier-Zeitung;
 Revue générale des matières colorantes;
 Revue industrielle;
 Silbermann, Die Seide, 1897;
 Textile Record of America;
 Zeitschrift für angewandte Chemie;
 Zeitschrift für die gesammte Textil-Industrie.

Herrn Regierungsrath Dr. Lehne in Kolonie Grunewald bei Berlin, welcher mir die Ausführung der zu vorliegender Arbeit nöthigen Färbeversuche und mikroskopischen Untersuchungen in seinem Laboratorium ermöglichte, sage ich auch an dieser Stelle dafür meinen herzlichsten Dank.

Auch Herrn Dr. Passon in Posen-Jersitz, welcher die chemischen Untersuchungen ausgeführt hat, danke ich für die

Bereitswilligkeit und den Eifer, mit dem er sich dieser Arbeit unterzogen hat.

Allen Fachgenossen wäre ich für Berichtigungen oder Ergänzungen meiner Arbeit — in wissenschaftlicher sowohl wie in technischer Beziehung — sehr verbunden.

Möge der Arbeit eine wohlwollende Aufnahme beschieden sein.

Berlin, Februar 1900.

Dr. Carl Süvern.

Inhalt.

I. Abschnitt.

Die Darstellung der künstlichen Seide.

	Seite
a) Aus Nitrocellulosen	1
Nach Chardonnet	1
Nach Gérard	29
Nach du Vivier	31
Nach Lehner	37
Nach Bronnert und Schlumberger	53
Nach Knöfler	54
Nach Strehlenert	56
Nach Loncle und Chartrey	57
Nach Oberlé und Newbold	57
Nach Cadoret	58
Nach Breuer	59
Die Strehlenert'schen Spinnapparate	60
b) Aus nicht nitrirten pflanzlichen Materialien	68
Nach Langhans	68
Nach Pauly	74
Nach Despaissis	78
Nach Dreaper und Tompkins	80
Nach Fremery und Urban	81
Die Darstellung der Viskose nach Cross und Bevan	82
Die Darstellung der Viskoseseide nach Stearn	87
c) Aus thierischen Materialien	90
Nach Millar aus Gelatine	91
Nach Millar aus Eiweissstoffen	94
Nach Millar aus Seidenraupen	96
d) Die Verseidungsverfahren	101
Nach Magnier und Doerflinger. — Nach Hosemann. — Nach Aubert. — Nach Brodbeck. — Nach Jenny. — Nach Ungnad. — Nach Woltereck.	

II. Abschnitt.

Die Eigenschaften der künstlichen Seide.

	Seite
Physikalische Eigenschaften der Chardonnet-Seide	103
Physikalische und chemische Eigenschaften der Vivier-Seide	106
Physikalische Eigenschaften der Lehner-Seide	108
Physikalische Eigenschaften der Pauly-Seide	109
Physikalische Eigenschaften der Viskose-Seide	109
Physikalische und chemische Eigenschaften der Vandura-Seide	110
Das Verhalten von Chardonnet-, Lehner-, Pauly- und Vandura- Seide gegen chemische Agentien	110
Das Verhalten der Kunstseiden gegen Farbstoffe	120

III. Abschnitt.

Die Verwendung der Kunstseide 124

Nachtrag	126
Namen-Register	127
Sach-Register	128

Erster Abschnitt.

Die Darstellung künstlicher Seide.

a) Aus Nitrocellulose.

Nach Chardonnet.

Der Erfinder der künstlichen Seide ist der Graf Hilaire de Chardonnet. Eine Andeutung, wie die Darstellung künstlicher Seidenfäden sich verwirklichen lasse, findet sich bereits in der Schrift des berühmten Entomologen Réaumur vom Jahre 1734: *Mémoire pour servir à l'histoire des insectes*, I. Band, S. 154, wo es heisst: „Könnten wir nicht, da die Seide nur eine erhärtete Gummiflüssigkeit ist, mit unserem Gummi und unseren Harzen oder deren Zubereitungen auch Seide herstellen? Diese Idee mag auf den ersten Blick abenteuerlich erscheinen. Wir sind aber bereits dazu gelangt, Firnisse mit den wesentlichsten Eigenschaften der Seide herzustellen, z. B. die chinesischen Firnisse. Hätten wir Fäden aus solchen Firnissen, so könnten wir aus denen Gewebe herstellen, welche an Aussehen und Festigkeit seidenen Geweben ähnlich wären. Doch wie soll man Firnisse in Fäden ziehen? So feine Fäden wie sie die Seidenraupe erzeugt, braucht man nicht herzustellen, und es darf nicht unmöglich erscheinen, Firnisse in Fäden von genügender Feinheit auszuziehen, wenn man bedenkt, wie weit die Kunst gehen kann“¹⁾. Und wenn auch vor Chardonnet die Herstellung künstlicher, als Glühfäden in elektrischen Lampen dienender Fadengebilde bereits technisch gearbeitet war (vergl. z. B. die deutsche Patentschrift 30 291 Klasse 21), so war er doch der erste, der die fabrikmässige Darstellung eines

¹⁾ Vergl. auch Silbermann, *Die Seide*, 1897, 2. Band, Seite 116.

Seidenersatzes lehrte. Seine Erfindung ist in folgenden Patenten beschrieben:

Deutsche Patente: 38 368 Kl. 29; 46 125 Kl. 12; 56 331 Kl. 29; 56 655 Kl. 78; 64 031 Kl. 78; 81 599 Kl. 29.

Französische Patente: 165 349 vom 17. XI. 1884; Zusätze dazu vom 23. XII. 84 und 7. V. 85; 172 207 vom 13. XI. 85; 199 494 vom 10. VII. 89; Zusatz dazu vom 12. IX. 89; 201 740 vom 5. XI. 89; Zusatz vom 9. I. 90 zum Patent 199 494; 203 202 vom 16. I. 90; Zusatz vom 25. I. 90 zum Patent 199 494; Zusatz vom 13. II. 90 zum Patent 203 202; Zusatz vom 3. IV. 90 zum Patent 201 740; 207 624 vom 13. VIII. 90; 208 405 vom 23. IX. 90 mit Zusatz vom 25. X. 90; 216 156 vom 15. IX. 91 mit Zusatz vom 18. XII. 91; Zusatz vom 24. III. 91 zum Patent 201 704; 216 564 vom 6. X. 91; 221 488 vom 9. V. 92; 225 567 vom 10. XI. 92; 231 230 vom 30. VI. 93 mit Zusätzen vom 30. VII. 93 und 30. IX. 93; Zusatz vom 2. X. 93 zum Patent 221 488; Zusätze vom 22. XII. 93, vom 19. VI. 95, vom 3. III. 97 und vom 6. V. 97 zum Patent 231 230.

Englische Patente: 6045¹⁸⁸⁵; 2211⁸⁶; 5270⁸⁸; 1656⁹⁰; 5376⁹⁰; 19 560⁹¹; 24 638⁹³;

Amerikanische Patente: 455 245; 460 629; 531 158.

Schweizerische Patente: 1958; 2123; 3667; 4412; 10 506.

Aus den vorstehenden seien zur Erläuterung des Chardonnet'schen Verfahrens und der zu dessen Ausführung dienenden Apparate die folgenden Patentschriften angeführt:

1. *Hilaire de Chardonnet in Besançon (Doubs, Frankreich).*

Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

Deutsches Reichs-Patent 38 368 Klasse 29 vom 20. December 1885 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung künstlicher Seide aus besonders zusammengesetzten Flüssigkeiten, welche in den Zustand zäher, biegsamer und glänzender Fäden übergeführt werden.

Diese Flüssigkeit ist eine Art Kollodium, welche durch Auflösung von Pyroxylin, eines reducirenden Metallchlorürs und einer

kleinen Quantität einer oxydirbaren organischen Base¹⁾ in einer Mischung von Aether und Alkohol erhalten wird.

Das Pyroxylin wird durch Nitrirung gereinigter Cellulose, welche aus Holzstoff, Strohpapierzeug, Baumwolle, Lumpen, Fliesspapier oder dergleichen hergestellt sein kann, gewonnen.

Zu dem Zwecke löst man in der Wärme 100 g Pyroxylin, 10 bis 20 g eines reducirenden Metallchlorürs, z. B. Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür, ungefähr 0,2 g einer oxydirbaren organischen Base, z. B. Chinin, Anilin, Rosanilin, in 2 bis 5 l eines Gemisches von 40 proc. Aether und 60 proc. Alkohol. Dieser Lösung setzt man noch einen löslichen Farbstoff zu.

Um eine für die vorliegenden Zwecke gute Flüssigkeit zu erhalten, löst man zunächst das Pyroxylin in dem grösseren Theil des Gemisches von Alkohol und Aether auf und in dem kleineren Theil desselben das Metallchlorür, die organische Base und die Farbe. Die beiden Lösungen werden dann mit einander vereinigt.

Die angewendeten Mengenverhältnisse ändern sich je nach der Natur des Pyroxylins und nach der Elasticität, welche der aus der Flüssigkeit herzustellende Faden erhalten soll.

Wenn man die auf diese Weise hergestellte heisse Flüssigkeit durch ein enges, in einer kalten Flüssigkeit, z. B. Wasser, angeordnetes Mundstück austreten lässt, so erstarrt der austretende dünne Strahl der kolloidumähnlichen Flüssigkeit sofort auf seiner Aussenfläche und bildet auf diese Weise einen festen Faden. Dieser Faden stellt sich dar als ein aussen starres Röhrchen, welches eine innere, noch flüssige Säule umschliesst. Man kann dann diesen Faden ausserhalb des Wassers an der Luft noch dünner ausziehen. In solchen dünnen Fäden trocknet und erhärtet die Masse dann vollständig und bildet infolge ihres Glanzes die künstliche Seide.

Der Zusatz von Farbstoff geschieht nur, um der künstlichen Seide eine bestimmte Farbe zu verleihen.

Patent-Anspruch: Die Herstellung künstlicher Seide, darin bestehend, dass man eine kolloidumähnliche Flüssigkeit durch Auflösung von Pyroxylin, Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür, Chinin, Anilin, Rosanilin, Nicotin, Brucin, Cinchonin, Atro-

¹⁾ Ueber den Zusatz von Tannin zu der Nitrocelluloselösung vergl. Chardonnet, Comptes rendus 1887, 2. Theil, Seite 899.

pin, Morphin, Salicin oder Cafein in einer Mischung von Aether und Alkohol unter Zusatz eines löslichen Farbstoffes erzeugt, diese in heissem Zustande befindliche Flüssigkeit durch feine Röhren in eine kalte Erstarrungsflüssigkeit austreten lässt und den erst äusserlich erstarrten Faden ausserhalb der Erstarrungsflüssigkeit an der Luft noch dünner auszieht, worauf die vollständige Erstarrung und Trocknung eintritt.

2. *Hilaire de Chardonnet in Besançon (Doubs).*

Verfahren zur theilweisen Denitrirung und zur Färbung von Pyroxylin.

Deutsches Reichs-Patent 46 125 Klasse 12 vom 4. März 1888 ab.

Die nitrirte Cellulose (Pyroxylin), welche mehr oder weniger gebundene Salpetersäure enthält, wird in Gestalt von natürlichen Fasern, gesponnenem Kollodium (künstliche Seide) oder auf verschiedene Weise geformten Platten durch das folgende Verfahren zum Theil denitrirt:

Das Pyroxylin wird in einem Bade von Salpetersäure, welche mit Wasser auf 1,32 Dichtigkeit verdünnt ist, auf einer Temperatur von 32 bis 35° C. erhalten. Es verliert dadurch nach und nach seine Salpetersäure und fällt nach Verlauf von einigen Stunden in seiner Zusammensetzung unter die Tetranitrocellulose (Mr. Vieille) herab, d. h. enthält mehr als ungefähr 6 $\frac{1}{2}$ % Stickstoff.

Man erkennt, dass man zu dem gewünschten Punkt gelangt ist, indem man Proben analysirt, sei es durch die Schloesing'sche Methode (Entwicklung von Stickoxyd in Gegenwart von Salzsäure und Eisenchlorür) oder einfacher durch eine Löslichkeitsprobe. (Durch eine Reihe von Analysen ist der Nachweis der Denitrirung nach dem beschriebenen Verfahren erbracht.) Die Operation ist ihrem Ende nahe, sobald der Stoff nicht mehr von den gewöhnlichen Auflösungsmitteln des Kollodiums, wie Aetheralkohol, Essigäther u. s. w., angegriffen wird. Man wäscht den Stoff sodann schnell mit lauwarmem Wasser aus und lässt ihn hierauf in einem Strom lauwarmer Luft trocknen. Das Ende der Operation wird auch durch die beginnende Erweichung, welche das Pyroxylin erleidet, angezeigt.

Bei dieser Reaktion concentrirt sich die Flüssigkeit im Verhältniss zu der dem Pyroxylin entzogenen Salpetersäure; dasselbe Bad kann, nachdem es auf die gewünschte Concentration zurückgeführt ist, unbegrenzt lange benutzt werden.

Die Concentration und die Temperatur der Säure können innerhalb sehr weiter Grenzen variiren; die Dauer der Reaction ändert sich alsdann in umgekehrtem Verhältniss zur Wärme und Concentration der Salpetersäure.

Um das Pyroxylin zu färben, wäscht man dasselbe nach dem Herausnehmen aus der Salpetersäure schnell in lauwarmem Wasser, taucht es dann in das Färbbad ein, wäscht es hierauf mit kaltem Wasser und lässt es schliesslich in einem Bade lauwarmer Luft trocknen.

Wenn man dieses Verfahren auf die künstliche Seide anwendet, deren Darstellung den Gegenstand des Patentes No. 38 368 bildet, so ist es unnöthig, in die Mutterlösung Metallchlorüre und oxydirbare organische Basen oder Alkaloide, deren Zweck die Verminderung der Explosionsfähigkeit des gesponnenen Kollodiums war, einzutragen.

Verschiedene reducirend wirkende organische Körper, sogar reines Wasser, denitriren das Pyroxylin, jedoch thun sie dies weniger gut als Salpetersäure. Pyroxylin und Alkohol wirken über 15 bis 20° C. hinreichend schnell auf einander; es ist daher, wenn man künstliche Seide präpariren will, besser, vollständig in der Kälte zu operiren, also gerade entgegengesetzt zu verfahren, wie in dem oben erwähnten Patente angegeben wurde.

Das in Platten gegossene, auf verschiedene Arten geformte Kollodium kann an Stelle von Glas, Glimmer oder Horn zu Fensterscheiben, Gefässen, transparenten Röhren etc. verwendet werden.

Patent-Ansprüche: 1. Das Verfahren zur Denitrirung und Färbung von Pyroxylin, darin bestehend, dass man den genannten Stoff in Salpetersäure digerirt und sodann färbt, bevor derselbe durch Waschen und Trocknen wieder fest geworden ist.

2. Die Anwendung des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens auf gesponnenes Kollodium (künstliche Seide) und auf in verschiedener Weise geformtes Kollodium, welches zum Ersatz von Glas, Glimmer, Horn oder anderen plastischen und transparenten Stoffen dienen soll.

3. *Hilaire de Chardonnet in Paris.*

Maschine zur Herstellung künstlicher Seide.

Deutsches Reichs-Patent 56 331 Klasse 29 vom 6. Februar 1890 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Maschine zum Spinnen künstlicher Seide nach dem Verfahren, welches schon früher dem Erfinder durch das Patent No. 38 368 geschützt ist.

Die künstliche Seide wird nach diesem Verfahren im wesentlichen aus einer Lösung von Nitrocellulose hergestellt. Diese

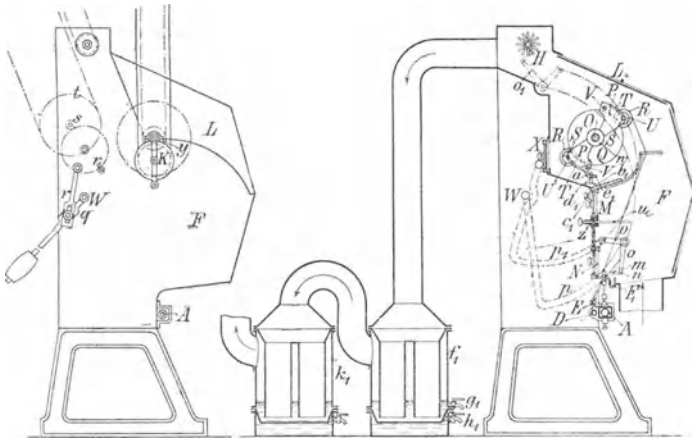


Fig. 1.

Fig. 2.

Lösung verwandelt sich, wenn man sie in eine Flüssigkeit spritzt, welche die Nitrocellulose zum Gerinnen bringt, augenblicklich in einen Faden, welchen man wie einen Kokonfaden aufnehmen und behandeln kann. Um die Brennbarkeit der das Material des Fadens bildenden Nitrocellulose zu vermindern, entzieht man ihr später einen Theil der Salpetersäure durch eine vorsichtig ausgeführte Dissociation bezw. Abspaltung derselben, wobei man den Faden gleichzeitig verschiedene Salze und färbende Stoffe aufsaugen lassen kann.

Man verwendet gereinigte Cellulose, welche aus Holzstoff, Strohpapierzeug, Baumwolle, Lumpen, Filtrirpapier, Hanf, Ramie oder dergleichen hergestellt sein kann, und nitriert dieselbe in bekannter Weise derart, dass sie in einer Mischung von Alkohol und Aether löslich ist. Aus dem erhaltenen Pyroxylin stellt man

ein mehr oder weniger concentrirtes Kollodium her, indem man es in einem Gemisch von 40 Volumprocent Aether und 60 Volumprocent Alkohol auflöst. Man löst dabei zuerst das Pyroxylin in gleichen Mengen Alkohol und Aether und setzt sodann den übrigen

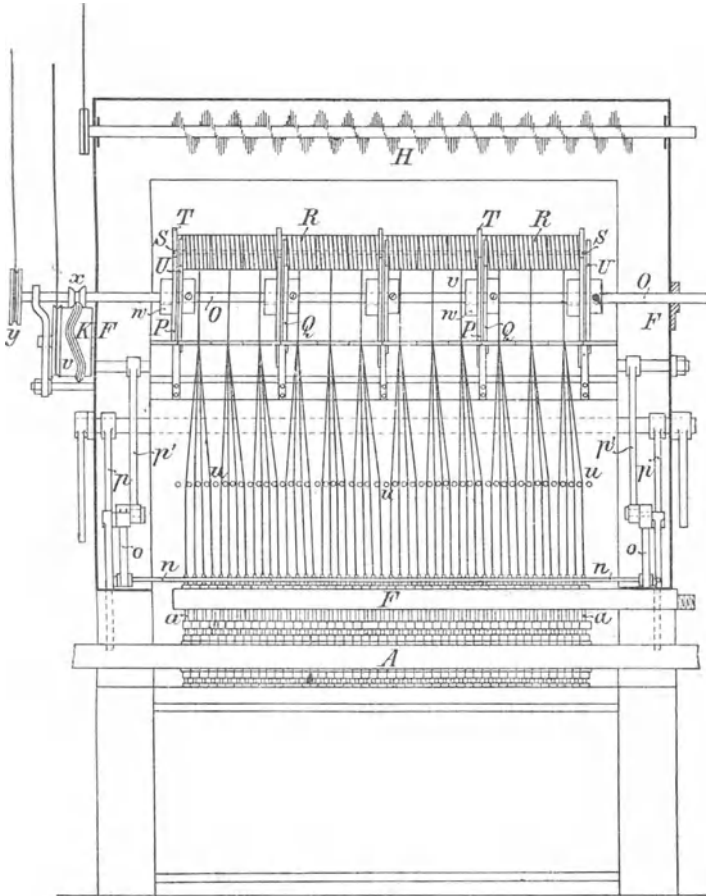


Fig. 3.

Alkohol hinzu, Diese Lösung wird, nachdem sie gut filtrirt ist, in die Spinnmaschine eingeführt, welche im Nachstehenden erläutert und auf den beiliegenden Zeichnungen dargestellt ist.

Fig. 1 veranschaulicht eine Seitenansicht, Fig. 2 einen Querschnitt und Fig. 3 eine Vorderansicht der neuen Maschine.

Die Kollodiumlösung wird in einem geschlossenen (auf der Zeichnung nicht dargestellten) Behälter untergebracht, welchemittels einer Luftdruckpumpe unter einem Druck von 10 oder 12 Atmosphären gehalten wird. Dieser innen verzinnnte Behälter steht durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr mit dem waagrecht angeordneten Rohr A in Verbindung, welches die Spinnorgane trägt und sich über die ganze Länge der Maschine erstreckt.

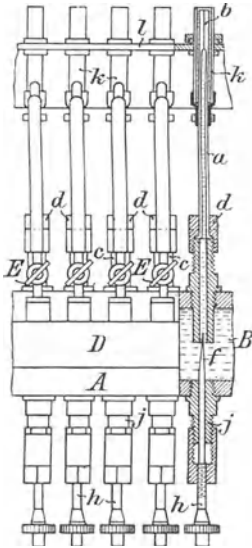


Fig. 4.

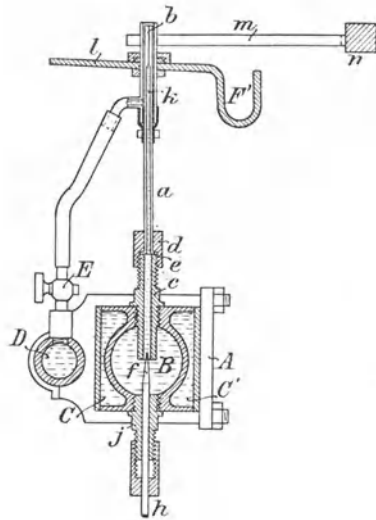


Fig. 5.

Dieses Rohr A (s. die in grösserem Maassstabe gezeichneten Figuren 4 und 5) enthält drei Abtheilungen, eine mittlere B zur Aufnahme der Lösung und zwei seitliche C und C¹, durch welche heisses Wasser hindurchgeleitet wird, um den Inhalt der Abtheilung B vor Abkühlung zu bewahren.

Jedes der Spinnorgane, welche an sich schon durch Veröffentlichungen (z. B. Comptes rendus No. 108, Seite 961; Fischer's Jahrbuch der chemischen Technologie für 1889) bekannt geworden sind, besteht aus einer Röhre a, welche oben mit einem Kapillarrohr b verbunden ist, und deren untere Oeffnung mit der Bohrung des in das Rohr a eingeschraubten Stutzens c communicirt. Die untere Mündung dieses Stutzens taucht in die Lösung ein. Jede

Röhre a ist mit dem zugehörigen Stutzen c durch eine mit Gewinde versehene Muffe d verbunden und an dieser Stelle durch zwei aus Leder oder anderem Material bestehende Scheiben gut abgedichtet, welche den am unteren Ende der Röhre a gebildeten Flantsch e zwischen sich einklemmen.

Der Ausfluss der Flüssigkeit wird mittels der Spitze f an der mit Gewinde versehenen Stange h geregelt, welche man in die am unteren Theil des Rohres A angebrachte Stopfbüchse j mehr oder weniger tief einschraubt, je nachdem man den Querschnitt der Eintrittsöffnung des Stutzens c verkleinern oder vergrößern will.

Das obere Ende jeder der Spinnröhren a ist von einer Hülse k umgeben, welche sich längs der Maschine erstreckt und am Gestell derselben angebracht ist. Durch diese Hülse k wird dem oberen Ende der Spinnröhre kaltes Wasser zugeführt, welches von dem Leitungsrohr D kommt, mit welchem jede Hülse k durch ein mit Hahn E versehenes Rohr in Verbindung steht. Die Hähne E dienen zum Regeln des Ausflusses des kalten Wassers, in welchem letzterem der Faden bei seinem Austritt aus den Röhren a b gebadet wird. Das überschüssige Wasser wird durch die Rinne F¹ abgeleitet, welche sich über die ganze Länge der Maschine erstreckt und an dem einen Rande der in der Querrichtung geneigten Platte l gebildet ist.

Wenn die Maschine nicht arbeiten soll, so schliesst man die Röhren A und D, welche die Flüssigkeit und das Wasser zuführen, und bedeckt die Mündung der Spinnröhren mit einem Tropfen Mineralöl, um die Lösung oder das Wasser vor der Berührung mit der Luft zu schützen.

Will man die Maschine in Gang setzen, so stellt man den Druck in den Röhren A und D wieder her. Die austretende Kollodiumlösung erstarrt dann bei ihrem Durchgang durch das Wasser und bildet sogleich einen Faden, welcher sich, von dem überfließenden Wasser mitgenommen, rund an die Hülse k legt, von wo er mittels einer besonderen Zange aufgenommen wird.

Jede dieser Zangen (Fig. 2, 5 und 6) besteht aus zwei Blattfedern m, welche passend gekrümmt sind, um die entsprechende Hülse k umfassen zu können. An ihren freien Enden sind diese Federn dergestalt schräg abgebogen (s. Fig. 6), dass die Enden, wenn die Zange gegen die Hülse k bewegt wird, auf der letzteren hingleiten und dadurch das Oeffnen der Zange bewirken.

Sämmtliche Zangen m sind an einem Balken n angebracht (s. Fig. 6), welcher an jedem seiner beiden Enden mit einem Winkelhebel o (Fig. 2) fest verbunden ist. Die beiden Winkelhebel o sind mit den beiden gekrümmten Armen pp^1 , Fig. 2, gelenkig vereinigt, von denen der eine p eine schwingende Bewegung empfängt, an welcher der andere durch Vermittelung des Winkelhebels o theilnimmt.

Jeder der Arme p wird in folgender Weise bewegt:

Ausserhalb des Gehäuses F , in welches die ganze Maschine eingeschlossen ist, trägt die Welle W des Armes p eine Kurbel q , Fig. 1, welche von dem Lenker r Bewegung empfängt. Der letztere wird seinerseits durch das Zahnrad r^1 bewegt, welches durch den Trieb s in Umdrehung versetzt wird, welcher auf die Welle der

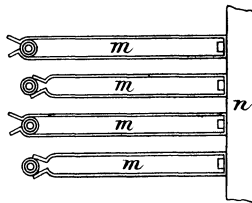


Fig. 6.

Antriebsriemscheibe t aufgekeilt ist. Die Welle der Triebe s und diejenige der Räder r^1 erstrecken sich über die ganze Maschine.

Unter dem Einfluss dieser schwingenden Bewegung der Arme p und p^1 nehmen die beiden die Zangen m tragenden Winkelhebel o , Fig. 2, bald die in ausgezogenen Linien angegebene Lage und bald die punktirt angedeutete Stellung o' , Fig. 2 oben, ein.

Beim Beginn der Arbeit kleben die gebildeten Fäden, nachdem sie über die Ränder der Hülsen k getreten sind, an den Zangen fest und werden von denselben beim Emporgehen mitgenommen. Die Fäden werden hierbei zunächst zwischen waagerechte Führungsstangen u , Fig. 3, und darauf in andere gegabelte Führungen, welche die Fäden gruppenweise vereinigen, gelegt, um schliesslich auf die Spulen R aufgewickelt zu werden. Die gruppenweise vereinigten Fäden haften von selbst zusammen und bilden eine mehrfadige Rohseide.

Sobald das Spinnen begonnen hat, ist zwischen der Mündung der Spinnröhre und der Spule ein fortlaufender Faden vorhanden;

der aus der Spinnröhre austretende Stoff wird dann ununterbrochen ausgezogen und auf die zugehörige Spule aufgewickelt.

Wenn ein Faden reisst, so wird das neue Ende desselben wieder von der Zange erfaßt, wie weiter oben erläutert wurde. Am oberen Ende ihres Weges kommen die Zangen mit einer rotirenden Bürste H, Fig. 2 und 3, in Berührung und werden von derselben gereinigt.

Diese Bürste wird von einer Welle gebildet, in welche schmale Blätter hochkantig eingesetzt sind, so zwar, dass sie in Gestalt einer Schraubenlinie um die Welle herumlaufen (Fig. 3). Diese Blätter kratzen von den Zangen den an ihnen haften gebliebenen Stoff ab.

Die Zangen sind abwechselnd lang und kurz (Fig. 6), damit sie nicht alle zugleich auf die Hülsen k einwirken. Dies hat den Zweck, die Erschütterung, welche im Augenblicke des Oeffnens der Zangen eintritt, zu vermeiden oder wenigstens abzuschwächen. Ausserdem wird dadurch, dass die Zangen wechselweise geöffnet werden, die zum Oeffnen derselben nöthige Kraft verringert.

Ein Strom von auf ungefähr 50° erhitzter Luft tritt unten in das Gehäuse F ein (Fig. 2) und verlässt dasselbe oben mit Aether- und Alkoholdämpfen geschwängert.

Um die Dämpfe des Lösungsmittels wiederzugewinnen, ist es vortheilhaft, die aus der Maschine heraustretende heisse Luft langsam durch drei mittels eines Wasserstromes abgekühlte Kondensationsgefässe hindurchgehen zu lassen.

Das erste Gefäss f^1 enthält Wasser, welches im Ueberschuss mit Kaliumkarbonat gesättigt ist. Das von der heissen Luft mitgeführte Wasser kondensirt sich und löst das überschüssige Karbonat auf. Der Alkohol und der Aether kondensiren sich ebenfalls (zum Theil), aber da sie in der Kaliumkarbonatlösung unlöslich sind, so bilden sie auf der Oberfläche derselben eine abge sonderte Schicht, welche man durch einen Hahn g^1 nach Maassgabe des Ansammelns der Produkte ablassen kann; ein anderer, tiefer angebrachter Hahn h^1 dient zum Ablassen des kondensirten Wassers und zum Aufrechterhalten bzw. Regeln der Höhe des Spiegels der Karbonatlösung. Das aufgelöste Karbonat kann durch Verdampfung wiedergewonnen und unbegrenzt lange benutzt werden. Fast der gesammte Alkohol und ein Theil des Aethers bleiben auf diese Art in dem ersten Gefäss zurück. Durch eine blosse

Digestion mit trockenem Kaliumkarbonat, welcher nach Bedarf eine Destillation folgen kann, wird der Alkohol und der Aether in gebrauchsfähigen Zustand zurückgeführt und dann von neuem verwendet. Ein beträchtlicher Theil des Aethers wird von dem Luftstrom mit fortgerissen.

Das zweite und dritte Kondensationsgefäß, von denen nur eins k^1 dargestellt ist, sind bis zur erforderlichen Höhe mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, welche den Aether und den Rest des Alkohols zurückhält. Sobald die Schwefelsäure des zweiten Kondensationsgefäßes das Vierfache ihres Volumens an Aether aufgesaugt hat, zieht man sie ab und verdünnt sie mit Wasser, wodurch ungefähr $\frac{3}{4}$ des kondensirten Aethers abgeschieden werden; das letzte Viertel wird durch Destillation gewonnen. Dieser Aether ist nach einer Digestion mit trockenem Kaliumkarbonat und erforderlichenfalls einer Destillation wieder von neuem verwendbar.

Die auf diese Art getrocknete Luft wird durch einen Ventilator oder ein Gebläse wieder, wie oben angegeben, durch die Spinnmaschinen getrieben.

Es empfiehlt sich, drei mit Schwefelsäure gefüllte Gefäße vorzusehen und von diesen immer zwei in Betrieb zu stellen. Wenn die Schwefelsäure des ersten Gefäßes gesättigt ist, so schickt man die Luft, welche aus dem die Karbonatlösung enthaltenden Gefäß austritt, in den zweiten und den dritten mit Schwefelsäure gefüllten Kondensator, während der erste Kondensator entleert und von neuem gefüllt wird. Man stellt auf diese Weise einen beständigen Wechsel zwischen den drei mit Schwefelsäure gefüllten Kondensatoren her.

Damit die auf einander folgenden Windungen des Fadens auf den Spulen sich nicht decken, sondern sich kreuzen, erhalten die Spulen eine hin- und hergehende Bewegung in waagerechter Richtung.

Diese Bewegung wird durch eine Kurvenscheibe k , Fig. 1 und 3, hervorgerufen, welche von einer Trommel gebildet ist, deren Umfang eine wellenförmig gekrümmte, vorspringende Leiste v darbietet. Diese Leiste schiebt während der Drehbewegung der Trommel eine Rolle x , welche auf der Welle O der Spulen befestigt ist, abwechselnd nach rechts und nach links, und zwar während diese Welle O mittels der Schnurscheibe y , welche mit

einer passenden Transmission in Verbindung steht, in Umdrehung versetzt wird. Die Führungsrolle x ist von zwei kuglig abgedrehten Stahlscheiben gebildet, welche man nach Maassgabe der Abnutzung der schraubenförmig gewundenen Leiste v einander nähern kann. Die Leiste ist dergestalt abgefräst, dass sie in allen Lagen den Zwischenraum zwischen den beiden Kalotten ausfüllt.

Man könnte die Fäden auf Haspel aufwickeln, aber dies würde den Nachtheil haben, dass man die die Haspel tragende Welle abnehmen müsste, um die Strähne von den Haspeln abnehmen zu können. Die Strähne müssten dann noch besonders aufgespult werden, wie dies bei der Zubereitung gewöhnlicher Seide geschieht.

Die Eigenschaften der künstlichen Seide gestatten indessen, dieselben direkt auf Spulen aufzuwickeln.

Diese Spulen sind auf besonderen Wangen montirt und werden auf diesen durch Federn festgehalten.

Die Welle O , Fig. 2 und 3, welche eine beständige Drehbewegung und gleichzeitig eine geradlinige hin- und hergehende Bewegung in der Richtung ihrer Achse ausführt, trägt eine Reihe von L-förmigen Wangen P , die in der Mitte mit einem Auge versehen und mit diesem auf die Welle O lose aufgeschoben sind, sowie ferner neben jeder Wange P eine feste Scheibe Q , Fig. 3. Die Spulen R sind auf Spindeln S aufgesteckt, welche auf den Wangen P durch die Blattfeder T festgehalten werden. Jede dieser den Spulen als Drehachse dienenden Spindeln S trägt eine kleine Reibungsrolle U , welche mit dem Umfang der zugehörigen Scheibe Q in Berührung ist und infolge dessen die Spindel sowie die Gruppe von Spulen, welche auf die im Querschnitt viereckig gestaltete Spindel aufgesteckt sind, in Umdrehung versetzt.

Die Wangen P sind sämmtlich mit einander durch Stangen V vereinigt, welche gestatten, die ganze Spulvorrichtung zu drehen, um die vollen Spulen abnehmen und durch leere ersetzen zu können.

Um zu vermeiden, dass die beiden Spulenreihen gleichzeitig in Umdrehung versetzt werden, giebt man dem Auge w der Wangen P etwas Spiel.

Auf diese Weise werden dann die Rollen U der jeweilig oberen Spulen durch das Gewicht der Vorrichtung gegen die Scheibe Q angeedrückt erhalten, während die Rollen der jeweilig

unteren Spulen ebenfalls durch das Gewicht der Vorrichtung von den Scheiben Q abgezogen sind, so dass die unteren Spulen nicht mitgedreht werden.

Damit das Abnehmen der vollen Spulen und das Ersetzen derselben durch leere erleichtert wird, ist in dem Gehäuse F eine Reihe von kleinen Schiebethüren X, Fig. 2, angebracht, welche gestatten, die Hand in die Maschine einzuführen.

Um die Lage der Spulvorrichtung während des Aufspulens zu sichern, ist im Gehäuse F an jedem Ende der Spulvorrichtung eine Gabel a, Fig. 2, vorgesehen, welche das Ende derjenigen Verbindungsstange V umfasst, welche sich jeweilig unten befindet. Diese Gabeln gestatten die seitliche Bewegung der Spulenträger, verhindern aber, dass letztere im Sinne der Drehbewegung der Welle O mitgenommen werden. Die Gabeln a sind auf Stangen b¹ montirt, welche man von aussen mittels der Knöpfe c¹ heben oder senken kann. Ferner lässt sich die Stellung jeder Gabel durch eine Schraube d¹, welche den Stiel e¹ der Gabel a an b¹ festklemmt, dergestalt regeln, dass die oberen Spulen die für das Aufwickeln der Seidenfäden geeignetste Lage einnehmen.

Das Gehäuse des Apparates ist vorn und hinten mit Glasscheiben versehen und hat oben einen aufklappbaren Deckel L.

Das Wasser, welches die oberen Enden der Spinnröhren umspült, nimmt Alkohol und Aether auf. Um diese Stoffe nicht verloren gehen zu lassen, werden sie aus diesem Wasser wieder so viel als möglich abgeschieden, und es wird dann das Wasser beständig durch eine Pumpe wieder gehoben und immer wieder von neuem verwendet.

An derjenigen Seite, wo sich die mit der Ueberwachung der Maschine beauftragte Arbeiterin aufhält, sind in dem Gehäuse der Maschine zwei Reihen von Schiebethüren M N, Fig. 2, angebracht, um die Mundstücke der Spinnröhren und die waagerechten Führungsstangen u reinigen zu können. Die letzteren sind übrigens einfach in die Scheidewand z eingesetzt und können leicht ausgetauscht werden, indem man sie von aussen herauszieht.

Es ist oben erwähnt, dass die Fäden während des Trocknens eine gewisse Adhäsion erlangen; dies gestattet, sie wie gewöhnliche Rohseide abzuspulen und zu mouliniren. Wenn die Adhäsion nicht genügend gross ist, so kann man in das Wasser, welches die Spinnröhren umspült, irgend ein Bindemittel einführen.

Man könnte auf diese Weise auch Stoffe in die Fäden einführen, welche dieselben weniger leicht verbrennlich machen; indessen reicht dieses Verfahren nicht aus, um die zu grosse Brennbarkeit des neuen Spinnstoffes zu verringern.

Nachdem die künstliche Seide moulinirt und in Strähnen gebracht ist, nimmt man die Denitrirung vor, wie dies in dem dem Erfinder schon früher ertheilten Patente No. 46 125 (vergl. S. 4 u. 5) erläutert ist.

Die Wiedergewinnung des Auflösungsmittels mit Hilfe von Natrium- oder Kaliumkarbonat und Schwefelsäure gestattet, die oben beschriebene Maschine zu vereinfachen. Bei einer guten Ventilation, vermöge welcher die ganze mit Dämpfen geschwängerte Luft in die Kondensatoren gesaugt wird, kann man das Gehäuse der Maschinen ohne Gefahr häufig und weit öffnen und sogar vor einer gänzlich offenen Maschine arbeiten.

Die Maschine kann dann wie folgt abgeändert werden (s. Fig. 7 und 8).

Fig. 7 zeigt einen Querschnitt durch die Maschine und Fig. 8 eine Vorderansicht derselben.

Die Spinnröhren erstrecken sich von dem Stoffzuführungsrohr A frei nach oben und tragen nur die Hülsen, durch welche dem Mundstück der Spinnröhren Wasser zugeführt wird. Die Fäden werden, nachdem sie den von den festen waagerechten Führungen u gebildeten Kamm passiert haben, mit der Hand über Führungen a¹ und auf die Spulen R gelegt. Diese Spulen, welche die Form der gewöhnlichen Moulinirspulen haben, sind auf Spindeln gesteckt, welche ebenfalls den Spindeln der Seidenmühle gleichen, in waagerechter Richtung umlaufen und senkrecht zur Umfassungsmauer des Fabrikgebäudes angeordnet sind. Die Spindeln empfangen ihre Bewegung von Riemscheiben, welche auf den Spindeln festsitzen bezw. ein Stück mit demselben bilden und in einem kleinen gusseisernen Lagerbock, welcher für sich an der Mauer befestigt ist, durch einen Reibungsriemen (wie bei den gewöhnlichen Seidenmühlen) in Umdrehung versetzt werden. Diese Riemscheiben und ihre Spulen drehen sich alle in demselben Sinne, und das Anliegen des Riemens gegen die Scheiben wird durch kleine Leitrollen b¹, Fig. 8, gesichert, welche den Riemscheiben gleichen, jedoch keine Spindeln tragen. Die Führungen a¹ sind aus starkem gedrehten Kupferdraht angefertigt und alle an einem Querbalken c

befestigt, welcher in waagerechter Richtung senkrecht zur Mauer hin- und herbewegt wird. Diese hin- und hergehende Bewegung wird erzeugt entweder mittels der Kurvenscheibe, welche weiter oben bei der grossen geschlossenen Maschine beschrieben wurde, oder durch eine andere der zahlreichen bekannten mechanischen Vorrichtungen.

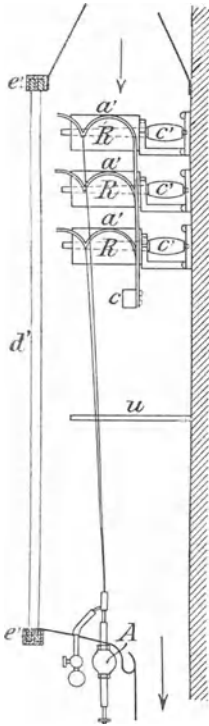


Fig. 7.

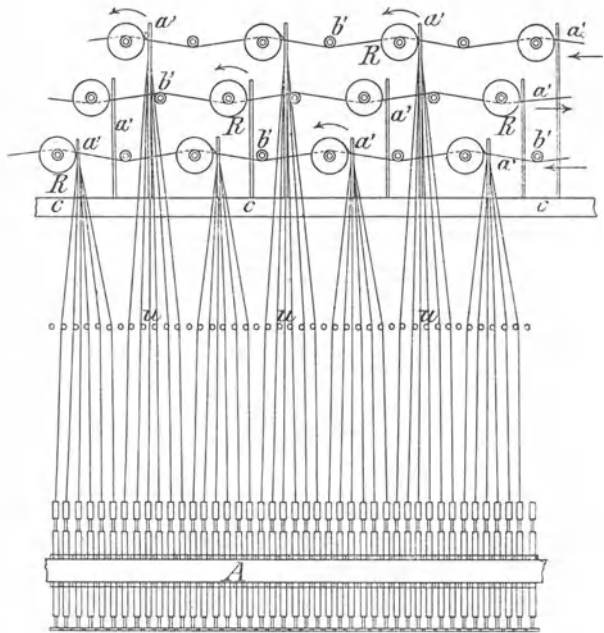


Fig. 8.

Die von den Kondensatoren kommende trockene, wiedererhitzte Luft tritt oben in die Maschine ein und wird nach unten abgesaugt, wobei sie die schweren Alkohol- und Aetherdämpfe mit sich fortreisst.

Die Vorderseite der Maschine kann nach Belieben mittels Glaswände oder Fenster d^1 geschlossen werden, welche sich in genutheten Leisten e^1 verschieben lassen.

Von drei Spulen sind immer zwei im Betriebe. Sobald eine Spule voll ist, legt die Arbeiterin das Fadenbündel auf die sich drehende leere Spule und ersetzt die volle Spule durch eine leere, welche dann später an die Reihe kommt. Die Spulen werden, wie bei der gewöhnlichen Seidenmühle, lediglich durch Reibung auf ihren Spindeln festgehalten.

Patentansprüche: An einer Maschine zur Herstellung künstlicher Seide:

1. Die Anordnung der bekannten Spinnorgane für das Spinnen der unter Druck stehenden Kollodiumlösung auf einem gemeinsamen Rohr B (Fig. 5), welches von zwei zur Cirkulation von heissem Wasser dienenden Kanälen C C¹ umgeben ist, und die Regelung des unteren Querschnittes jedes Spinnorganes durch eine konische Stange f, welche man mehr oder weniger tief einführt, während das obere Ende jedes Spinnorganes ein Kapillarrohr b bildet und von einem Rohr k umgeben ist, durch welches kaltes Wasser geleitet wird, welches über die Spitze des Spinnorganes hinwegfließt, dergestalt, dass der von der unter Druck stehenden Kollodiumlösung gebildete Faden in das kalte Wasser tritt und darin nach Massgabe seines Vorschreitens erstarrt.

2. Ueber jedem Spinnorgan die Anordnung einer Zange, zusammengesetzt aus zwei gekrümmten Blattfedern m, welche das Umhüllungsrohr k mit leichter Reibung umfassen, wobei alle diese Zangen eine auf- und abgehende schwingende Bewegung von den Spinnorganen bis über die Spulen oder Haspel und umgekehrt haben, dergestalt, dass die eben entstandenen Fäden, welche über den Rand der Röhren k gelangen, sowie die Fäden, welche zerreißen, an den Zangen fest kleben und von diesen auf die genannten Spulen gebracht werden, wohingegen die Zangen leer auf- und abgehen, solange der Stoff beim Spinnen nicht zerreisst.

3. Die rotirende Bürste H (Fig. 2), auf welcher die Zangen am oberen Ende ihres Hubes gereinigt werden.

4. Die Anordnung von Wangen P lose auf der Achse O, welche Wangen die Spindeln S der Spulen R tragen, wobei diese Spindeln S kleine Rollen U haben, welche mit dem Umfang der auf die rotirende Achse O aufgekeilten Scheiben Q in Berührung sind, so dass die Spulen sich alle zugleich drehen und die Wangen alle zusammen bewegt werden können, um die vollen Spulen durch leere ersetzen zu können.

In seinem schweizerischen Patent 3667 verwendet Chardonnet statt der Spulen Haspeln mit beweglichen, verstellbaren Armen, deren Umfang sich verkleinert, wenn der aufgewickelte Faden sich beim Trocknen zusammenzieht. Es wird hierdurch das Zerreißen des Fadens verhindert. Dies Trocknen ohne Spannung ist bemerkenswerth, da neuerdings (vergl. das englische Patent 17 901 vom Jahre 1898 von Dreaper und Tompkins, Seite 80 u. 81) auf das Trocknen unter Spannung Werth gelegt wird.

Die Spulmaschine des französischen Patents 216 156 vom 15. September 1891 hat von einander unabhängige Haspeln und gestattet, einige der in Umdrehung befindlichen Haspeln auszurücken, ohne dass die Bewegung der anderen gehemmt wird. In dem Zusatz vom 18. December 1891 zu diesem Patent ist eine Vorrichtung beschrieben, die aufgewickelten Fäden leicht von der Haspel abnehmen zu können, ohne dass ein Reißen der Fäden eintritt. Zu dem Zweck sind die Arme der Haspeln so eingerichtet, dass sie in sich selbst zusammengeschoben werden können. Die nun folgenden Patente Chardonnet's beziehen sich auf die Denitrirung des gesponnenen Fadens sowie auf die Vorbereitung des Rohmaterials.

4. Hilaire de Chardonnet in Paris.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Pyroxylin.

Deutsches Reichs-Patent 81 599 Klasse 29 vom 11. Oktober 1893 ab.

Zur Herstellung künstlicher Seide durch Verspinnen von Kollodium benutzt man bisher ein Kollodium, das durch Auflösen trockenen Pyroxylin in einem Gemisch von Alkohol und Aether (40% Alkohol und 60% Aether) dargestellt ist.

Das vollständige Trocknen des Pyroxylin ist eine sehr langwierige und gefährliche Operation und hat ausserdem den Nachtheil, die Löslichkeit des Pyroxylin zu vermindern.

Diese Mifsstände werden beseitigt, wenn man gemäss dieser Erfindung zur Darstellung des Kollodiums ein Pyroxylin benutzt, dessen nach der Nitrirung und Auswaschung stattfindende Trocknen nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30% erfolgt.

Das Pyroxylin wird in bekannter Weise durch Nitrirung von Cellulose in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure

gebildet und von den Säuren durch Auspressen, Abtropfenlassen und Auswaschen befreit, dann aber nicht wie früher völlig getrocknet, sondern nur so weit ausgeschleudert, dass es noch 25 bis 30 % Wasser enthält.

Um das Trocknen des Pyroxylyns und die hieraus entstehenden Gefahren zu verhüten, kann man das Pyroxylyn auch, während es feucht ist, zu zwei verschiedenen Malen ausschleudern oder pressen, und zwar mit wasserhaltigem Aether; derselbe Aether kann unbegrenzt lange benutzt werden.

Das auf diese Weise gewonnene, nicht ganz getrocknete Pyroxylyn bildet ein besonderes Hydrat, welches viel löslicher ist als das trockene Pyroxylyn und sich von diesem durch das Aussehen im polarisirten Licht unterscheidet. Es lässt sich nicht erhalten, wenn man trockenes Pyroxylyn anfeuchtet.

Die Löslichkeit (berechnet auf dieselbe Menge trockenen Pyroxylyns) ist für das Hydrat 25 bis 30 % grösser als für das trockene Pyroxylyn.

Einige Fasern von Pyroxylynhydrat bewahren, wenn sie mit Aether gewaschen sind, im polarisirten Lichte die Erscheinungen der nicht getrockneten, d. h. wasserhaltigen Nitrocellulose; dieselbe feuchte Nitrocellulose ruft nach dem Waschen mit Alkohol, der sie entwässert, im polarisirten Licht dieselben Erscheinungen wie die trockene, später angefeuchtete oder nicht angefeuchtete Nitrocellulose hervor.

Nimmt man zwei gleiche Proben von Pyroxylynhydrat und löst davon eine in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge eines Gemisches von Alkohol und Aether (40 % Alkohol und 60 % Aether), so erhält man ein klares Kollodium. Trocknet man die andere Probe und setzt eine Wassermenge, die gleich ist der verdunsteten Wassermenge, derselben Menge desselben Lösungsmittels zu, so wird dieses mit Wasser verdünnte Lösungsmittel die getrocknete Nitrocellulose wenig oder gar nicht auflösen, und dennoch ist die Gesamtwassermenge in beiden Fällen dieselbe.

Das Pyroxylynhydrat bietet also hinsichtlich der Sparsamkeit und der Sicherheit — es ist nicht brennbarer als gewöhnliche Baumwolle — Vortheile dar, die das trockene Pyroxylyn nicht besitzt.

Beispiel: Zur Herstellung von Kollodium bringt man 28 bis 30 kg Pyroxylynhydrat in grosse Knetgefässe oder sich drehende

Fässer und mischt mit 40 Liter Alkohol und 60 Liter Aether. Die Auflösung des Pyroxylin vollzieht sich rasch und man erhält ein klares Kollodium.

Dieses Kollodium wird in einen Satz von zwei oder drei Filtern gebracht, wo es unter Druck (Luftdruck oder Druck eines hydraulischen Kolbens) durch Schichten gekratzter Baumwolle filtrirt wird. Es ist alsdann zum Verspinnen fertig.

Beim Verspinnen, das durch Ausspritzen des Kollodiums durch feine Röhren in die Luft erfolgt, zeigt das aus Pyroxylinhydrat gebildete Kollodium die Eigenthümlichkeit, dass es an der Luft augenblicklich gerinnt und einen Faden bildet, der nicht mit dem benachbarten Faden zusammenklebt, da er nach Verlauf einiger Hundertstel einer Sekunde vollkommen fest wird.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, dass zur Darstellung des Kollodiums ein Pyroxylin benutzt wird, dessen nach der Nitrirung und Auswaschung stattfindende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30 % erfolgt, wodurch ein Pyroxylinhydrat gebildet wird, das löslicher ist als das trockene Pyroxylin.

Die Angaben auf S. 4 und 5 über die denitrirende Wirkung der Salpetersäure hat Chardonnet in seinem

5. D. R. P. 56 655 Klasse 78 vom 23. April 1890 a. b.

wiederholt. Als weitere Denitrirungsmittel empfiehlt er dort:

1. Sulfurete und Polysulfurete. Das Pyroxylin verliert seine Salpetersäure vollständig durch eine Digestion mit einer konzentrirten Lösung von Sulfureten oder vielmehr Polysulfureten der Alkalien, alkalischen Erden oder Erden. Wenn man z. B. das Schwefelkalium des Handels anwendet und in dessen Lösung Pyroxylinfasern 12 oder 14 Stunden hindurch untertaucht, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit eine Cellulose, welche frei von Salpetersäure ist. Man wäscht, schleudert aus und trocknet.

2. Sulfokarbonate. Die Sulfokarbonate der Alkalien, alkalischen Erden und Erden führen die Pyroxylinfasern in den Zustand reiner Cellulose zurück. Wenn man z. B. eine Lösung von Kaliumsulfokarbonat benutzt, welche 36° B. zeigt, so erhält man nach Verlauf von 12 Stunden bei 35° C. oder 36 Stunden in der Kälte weisse, glänzende Fasern, welche ihre ganze Zähigkeit

bewahren und die Zusammensetzung der Baumwolle oder des Hanfes haben, sowie nicht mehr verbrennlich sind und eine etwas stärkere Dichtigkeit besitzen.

3. Ammoniumsulfhydrat. Ein Pyroxylin, welches z. B. ungefähr 12% Stickstoff enthält, verliert, wenn es in dem gewöhnlichen Ammoniumsulfhydrat des Handels 12 oder 15 Stunden hindurch bei einer Temperatur von 30 bis 34° C. digerirt wird, allmählich seine Salpetersäure, ohne seine physikalischen Eigenschaften einzubüssen. Dieses Reagens wirkt wie kein anderes, insofern als es die Faser reiner Cellulose nicht mehr angreift, weder bei einer langen Digestion in der Kälte, noch bei einer 12- oder 24 stündigen Digestion bei 60 oder 70°. Es greift auch die anderen Textilstoffe nicht an und kann daher benutzt werden, um mit irgend einem anderen Stoff gemischtes Pyroxylin zu denitriren.

Man kann die meisten dieser Denitrirungsverfahren dadurch abkürzen, dass man zuvörderst das Pyroxylin mit einer Säure (Salpeter-, Essig-, Phosphor- u. s. w. Säure) imprägnirt, welche dasselbe erweicht und die Zersetzung des Reagens einleitet.

Auch Calciummonosulfür und Calciumsulfhydrat sind von Chardonnet als Denitrirungsmittel empfohlen worden (französisches Patent 221 488 vom 9. Mai 1892, mit Zusatz vom 20. Oktober 1893 ab). Diese Reagentien, welche in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak verwendet werden, sollen ausser ihrer Billigkeit den Vortheil haben, die Kunstseide sehr wenig anzugreifen und die einzelnen Fäden nicht zu verkleben.

In dem Zusatzpatent vom 6. Mai bezw. 2. October 1897 zu seinem französischen Patent 231 220 empfiehlt Chardonnet folgendes Denitrirungsverfahren¹⁾: Das gesponnene Pyroxylin wird in Strähnen in ein Bad von 75%-igem Alkohol mit oder ohne Zusatz von Holzgeist ungefähr 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. eingetaucht. Man nimmt dann die Strähne aus dem Bade, lässt abtropfen und bringt sie in ein 75° warmes Eisenchlorürbad, welches pro Kilo Pyroxylin 400 bis 500 g trocknes Eisenchlorür enthält. Dem Bade wird nach Bedarf weiteres Eisenchlorür zugesetzt, das Pyroxylin bleibt so lange in dem Bade, bis die Denitrirung vollständig ist.

¹⁾ Leipziger Färber-Zeitung 1898, S. 435.

Ebenfalls in seinem D.R.P. 56 655, Klasse 78, erwähnt Chardonnet, dass Cellulose, die vor dem Nitriren gebleicht ist, kein zähes, zur Herstellung von Fäden geeignetes Kollodium liefert.

Man gelangt dagegen zu guten Resultaten, wenn man das fertige Pyroxylin reinigt, indem man die folgenden Vorsichtsmassregeln beobachtet:

Das Pyroxylin wird in eine grosse Menge Wasser, welches ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Chlorkalk enthält, gebracht. Man setzt dann mit Salpetersäure oder anderer Säure angesäuertes Wasser hinzu, bis der Chlorkalk sich aufgelöst hat, worauf man wäscht, ausschleudert und trocknet.

6. *Hilaire de Chardonnet in Paris.*

Verfahren der Vorbehandlung zu nitrirender Cellulose.

Deutsches Reichs-Patent 64 031 Klasse 78. Patentirt im Deutschen Reich vom 30. Oktober 1891 ab.

Alle für die Darstellung von Pyroxylin angegebenen Verfahren lassen eine vorgängige Trocknung bei einer in der Nähe von 100^o gelegenen, in hinreichend weiten Grenzen veränderlichen Temperatur zu, wobei der Zweck und das Resultat dieser Trocknung sind, lediglich die Feuchtigkeit zu entfernen, welche zu jeder Zeit in die celluloseartigen Stoffe eindringt. Alle diese Methoden geben Resultate, welche in doppelter Beziehung, nämlich hinsichtlich der Reinheit und der Löslichkeit der Produkte unvollkommen und unzuverlässig sind.

Ich habe gefunden, dass durch methodische Anwendung hoher Temperaturen die Zusammensetzung celluloseartiger Stoffe verändert wird, indem dadurch 1. die inkrustirenden und fremden Stoffe so angegriffen werden, dass deren Zerstörung in dem Nitrirungsbad vorbereitet wird, 2. die Cellulose selbst derart verändert wird, dass die Pyroxylinprodukte eine besondere Löslichkeit gewinnen, welche gestattet, Kollodium darzustellen, welches bis 20 oder 25% Pyroxylin enthält. Ich verfähre wie folgt:

4—8 Stunden hindurch erhitze ich bei einer bestimmten, zwischen 150 und 170^o gelegenen Temperatur Holzcellulose, Baumwolle, Ramie u. s. w. Diese Art Raffinirung geschieht in einer

Trockenkammer, deren Abtheilungen von aus eisernen oder kupfernen hohlen Röhren bestehenden Rosten gebildet sind, in deren Rohren Dampf von 8 bis 10 Atmosphären Druck cirkulirt. Register gestatten den Luftstrom so zu regeln, dass die bestimmte Temperatur erhalten wird. Sobald die Operation beendet ist, wird die noch lauwarne Cellulose in das Nitrirungsbad eingetaucht.

Patent-Anspruch: Verfahren der Vorbehandlung zu nitrirender Cellulose, darin bestehend, dass dieselbe in einem Strom trockner Luft von 150 bis 170° C. erhitzt wird, zum Zweck, die inkrustirenden Bestandtheile der Cellulose zum Zerfall zu bringen und bei der Nitrirung ein Produkt zu erhalten, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen zu 20 bis 25%-igen Lösungen löslich ist.

Eine weitere Verbesserung seines ursprünglichen Verfahrens giebt Chardonnet in seinem

7. Französischen Patente 231 230 vom 30. Juni 1893.

Ich habe beobachtet, dass, wenn man dem Kollodium einige Hundertstel Procent einer Chlorverbindung, eines Alkohols oder auch von Aether oder Schwefelkohlenstoff zusetzt, die Löslichkeit des Pyroxyllins und die Fliessbarkeit der Lösung zunimmt. Man kann auch dem Kollodium Metallechlorüre zusetzen. Das Kollodium darf weder freie Salzsäure noch freies Chlor enthalten.

Beispiel: Zu 60 Liter Aether und 40 Liter Alkohol setzt man 1—3 kg Chlormethyl bezw. Mangan- oder Zinnchlorür. In der Mischung löst man 20—25 kg Pyroxylin auf und filtrirt in gewohnter Weise.

Ein so hergestelltes Kollodium bildet, wie übrigens jedes Kollodium, das mehr als 15 bis 20% Nitrocellulosen enthält, sofort beim Austreten aus der Spinnöffnung einen Faden, ohne mit Wasser in Berührung gekommen zu sein; um jedoch einen künstlichen Seidenfaden mit den nothwendigen Eigenschaften herzustellen, empfiehlt es sich, das Fadenziehen unter Benutzung von Wasser vorzunehmen. Zu dem Zwecke lässt man den Faden in einen hängenden Wassertropfen eintreten oder führt ihn unter Reibung an einer stark benetzten Fläche vorbei: Man erreicht dies dadurch, dass man den Faden an Schwämmen vorbeiführt, die in

eine, die ganze Länge der Apparate einnehmende, mit Wasser gefüllte Rinne eintauchen.

In dem Zusatz vom 22. December 1893 zu vorstehendem Patent empfiehlt Chardonnet zur Erhöhung der Löslichkeit des Pyroxylins und der Fliessbarkeit des Kollodiums den Zusatz einiger Hundertstel Procente von: Chlormethyl, Chloräthyl, Magnesium-, Aluminium-, Mangan- oder Zinnchlorür, Essigsäure, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure.

In dem Zusatz vom 19. Juni 1895 empfiehlt Chardonnet, die künstliche Seide auf den Haspeln in 30 bis 40° warme Räume zu bringen, die Haspeln dort in rasche Umdrehung zu versetzen und so die Seide zu trocknen. Das Trocknen geschieht auf diese Weise durchaus regelmässig, sodass die Seide sich gleichmässig anfärben lässt.

Zum Schluss sei noch ein Präparat erwähnt, welches dazu dienen sollte, die Chardonnet-Seide unentzündlich zu machen. Es war dies das Antiphlogine Planté (französische Patente 224837 und 228705 vom Jahre 1893). Nach einer Notiz der Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie, 1893, Seite 620 wird das Präparat folgendermassen dargestellt: 7 g Borsäure und 70 g phosphorsaures Ammoniak werden in 900 g Wasser von 40 bis 45° C. gelöst. Nach dem Erkalten werden 10 g Essigsäure zugesetzt. In das Gemisch wird die gefärbte künstliche Seide eingetaucht. Ausser der Entzündlichkeit soll durch diese Behandlung die Kunstseide auch ihre Brüchigkeit verlieren (?).

Um die aus Kunstseide hergestellten Stoffe weniger entzündlich zu machen, hat man noch vorgeschlagen, sie mit Wasserglaslösung zu behandeln. (Vergl. auch das Vivier'sche Patent 52 977 Seite 32—37 und das Lehner'sche Patent 58 508 Seite 41—45.)

Eine sehr eingehende Beschreibung des jetzt üblichen Verfahrens zur Darstellung der Chardonnet'schen Seide giebt H. Wyss-Naef in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 30—33. Seinen Mittheilungen sei Folgendes entnommen:

„Als Rohstoff wird ausschliesslich gekardete Baumwolle, Watte, benutzt, da dieselbe fast reiner Zellstoff ist und sich billig beschaffen lässt. Holzzellstoff giebt eine weichere Seide, diese ist aber weniger weiss und bricht leichter wegen der darin enthaltenen Inkrusten. Alle anderen Pflanzenfasern können auch verwendet werden, wenn sie genügend gekocht und gewaschen sind.

Zum Nitriren werden 15 Theile rauchender Salpetersäure von 1,52 Dichte mit 85 Theilen Schwefelsäure gemischt. Diese Mischung wird morgens vorgenommen und das Verhältniss je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft während der vergangenen Nacht etwas geändert, da das von der Schwefelsäure aufgenommene Wasser berücksichtigt werden muss. In irdenen Töpfen von etwa 40 Liter Inhalt werden je 4 kg trockener Watte mit 35 Liter des Säuregemisches überschüttet und einige Augenblicke gerührt. Die Töpfe stehen vor Essenmündungen, welche die Säuredämpfe absaugen. Hierauf werden die Töpfe mit Glasplatten zugedeckt, um die Bildung von Säuredämpfen und Anziehung von Wasser aus der Luft zu verhindern. Das Tränken und Einweichen der Baumwolle in der Säure ist eine der wichtigsten Arbeiten, sie dauert je nach der Feuchtigkeit und Wärme der Luft 4 bis 6 Stunden. Zu grosser Wassergehalt der Säure kann die spätere Auflösung der nitrirten Baumwolle verhindern, während zu starke Erwärmung die Baumwolle zerstört. Bei richtiger Arbeit ändert die Baumwolle ihr Gefüge nicht, wird nur etwas rauher, brüchiger, ändert aber ihr Verhalten zum polarisirten Licht. Dieses Verhalten giebt das Mittel an die Hand, den Grad der Nitrirung zu bestimmen. Von Zeit zu Zeit werden Proben genommen, um den Zustand der Faser zu prüfen. Der Grad der Nitrirung wird nach dem Raum gemessen, den das aus 1 g Nitrozellstoff entwickelbare Stickstoffoxydgas einnimmt. Chardonnet hat festgestellt, welches Verhalten Nitrozellstoff verschiedenen Nitrirungsgrades unter dem Polarisationsmikroskop zeigt.

1. Bis zu 110 ccm Stickoxyd (Cellulose-Tetranitrat) lässt sich die Nitrirung nur an einigen wenigen grossen und verschrumpften Fasern erkennen.
2. Von 110 bis 145 ccm (Cellulose-Hexanitrat) sind genannte Fasern reichlicher vorhanden und mit irisirenden Fasern vermischt.
3. Von 146 ccm an werden die Fasern gleichmässiger grau.
4. Von 160 ccm an (Cellulose-Heptanitrat) bis 180 ccm geht die Farbe der Fasern von Strohgelb in Orange über.
5. Uebersteigt die Entwicklung von Stickoxyd 180 ccm, so erscheinen die Fasern erst farblos, darauf violett, dunkelblau und hellblau. Letztere Farbe nimmt umsomehr überhand, je mehr Salpetersäure in die Baumwolle eindringt.

Erscheinen alle Fasern gleichmässig hellblau, so ist die Einwirkung der Säure genügend¹⁾).

Ist die Nitrirung so weit gediehen, so wird die nitrirte Baumwolle herausgezogen; man lässt abtropfen und presst mit hydraulischen Pressen die überflüssige Säure aus. Dieselbe kann unter Beimischung frischer Säure wieder benutzt werden. Alle Theile der Pressen und Fussböden, welche mit der Säure in Berührung kommen, sind mit Blei überzogen.

Aus den hydraulischen Pressen kommt der Nitrozellstoff in Form dichter Kuchen, welche in hölzernen Holländern zerrissen und gewaschen werden. Statt der Holländerwalze sind um eine waagerechte Welle sich drehende Rührscheite angeordnet. Die Säure muss gänzlich entfernt werden, deshalb wird das Waschwasser 16 mal erneuert. Dieses Waschen dauert 10 bis 12 Stunden, wobei für 1 kg trockene Baumwolle 10 hl Wasser verbraucht werden. Ein Holländer fasst ungefähr 40 kg Trockenstoff. Zum Entwässern des Nitrozellstoffes dienen wiederum hydraulische Pressen, mittels welcher der Wassergehalt auf 36% vermindert wird. Dank dieses Wassergehaltes ist Nitrozellstoff ganz ungefährlich. Dieser Wassergehalt bleibt in dem Zellstoff auch nach dem Verspinnen und wird ihm erst zu allerletzt in Trockenkammern entzogen.

Der gewaschene und ausgepresste Nitrozellstoff wird nun in Lumpenkochern ähnliche, liegende, cylindrische, um ihre Längsachse drehbare, eiserne, innen mit Zinn verkleidete Kessel gefüllt und mit einem aus gleichen Theilen bestehenden Gemisch von 95%-igem Alkohol und gewöhnlichem Aether übergossen. Auf 100 Liter des Gemisches kommen 22 kg trocken gedachter Nitrozellstoff. Die Mischkessel werden mittels Schneckenrades, Schnecke und Riemscheibe in langsame Drehung versetzt. Nach Verlauf von 15 bis 20 Stunden ist der Nitrozellstoff aufgelöst und bildet nun das Kollodium. Der Mischkessel ist mit einem Probirhahn versehen. Demselben während des Lösens entnommene Proben zeigen an, ob die Lösung und Mischung vollständig sei.

Holzzellstoff löst sich leichter auf als Baumwolle. Das Kollodium, wie es aus dem Mischkessel kommt, ist noch nicht vollständig gleichmässig und trotz aller Vorsicht bei den verschiedenen Operationen nicht ganz rein. Um einen endlosen Faden von

¹⁾ Vergl. hierzu den Aufsatz von Lunge und Weintraub in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, Seite 469.

$\frac{8}{100}$ mm Dicke zu spinnen, der nicht oft zerreisst, und damit die so ausserordentlich feine Ausflussöffnung der Spinnmaschine nicht verstopft werde, muss das Kollodium vollkommen gleichmässig und rein sein. Dies wird mittels hydraulischer Filterpressen erzielt. Jede derselben fasst 100 Liter. Das Filter besteht aus einer Schicht Baumwollwatte von ungefähr 10 mm Dicke, die zwischen zwei Seidenbeuteltüchern und zwei Lagen verzinnnten Metalltuches liegt. Um das sehr dicke und zähe Kollodium durch dieses Filter zu drücken, bedarf es eines Druckes von 30 bis 60 Atmosphären, je nach dessen Konsistenz. Eine solche Filterpresse genügt für eine Tageserzeugung von 50 kg fertiger Seide.

Das Filtriren bewirkt nicht nur Ausscheidung aller Unreinigkeiten, ungelösten Zellstoffes u. dergl., sondern auch vollständiges Durchkneten und innige Mischung des Kollodiums.

Das filtrirte Kollodium wird in grossen Gefässen von etwa 50 hl Inhalt aufbewahrt und gelagert. Es ist schwierig zu sagen, worin die Wirkung des Lagerns besteht; wahrscheinlich sind die chemischen Vorgänge sowie die Lösung des Nitrozellstoffes noch nicht ganz fertig und vollenden sich erst beim Lagern.

Alle Leitungen und Gefässe, welche Kollodium enthalten, sind stets verschlossen, damit keine Aetherdämpfe entweichen, wodurch das Kollodium eindicken könnte. Alle Metalltheile, die mit Kollodium in Berührung kommen, sind verzinnt. Aus den Filterpressen wird das Kollodium durch hydraulischen Druck in die Lagergefässe gedrückt, bei den anderen Gefässen wird abgekühlte, hochgespannte Luft zum Ueberdrücken mittels sog. Montejus benutzt.

Die Spinnmaschinen werden aus einem aufrechtstehenden, verzinnnten Stahlkessel gespeist, von welchem sich unten ein waagrechttes Rohr von etwa 80 mm Durchmesser abzweigt, welches auf seiner oberen Seite in Entfernungen von etwa 20 mm die gläsernen „Seidenraupen“ trägt, deren Oeffnung $\frac{8}{100}$ mm Durchmesser hat. Der Inhalt des Stahlkessels steht unter einem Luftdruck von 40 bis 50 Atmosphären. Dieser Druck ist nöthig, um das dicke Kollodium durch die feinen Düsenöffnungen zu drücken. Jede derselben ist mit einer Metallgarnitur auf einem kleinen Hahne befestigt, in dessen innere Dichtung überdies ein feines Metalltuch eingeklemmt ist.

Der aus der Düse kommende Seidenfaden ist weiss und wird durch Verdunsten des Aethers sofort fest und trocken. 10 bis 36

dieser Fäden, je nach der gewünschten Dicke des fertigen Fadens, werden sofort zu einem Seidenfaden versponnen. Bei den anfänglich gebauten Maschinen lag das Rohr mit den Düsen in einer Rinne mit Wasser, das mit $\frac{1}{2}\%$ Salpetersäure angesäuert war, um das Festwerden des Fadens zu bewirken. Das heute in Besançon übliche Trockenspinnen hat die Fabrikation bedeutend vereinfacht. In dem Spinnsaal, in welchem sich gegenwärtig etwa 12000 „Seidenwürmer“ befinden, ist durch eine kräftige Ventilation für Abführung der Aetherdämpfe gesorgt.

Eine Spinnmaschine trägt ungefähr 100 Spulen. Diese kommen aus dem Spinnsaal in die Zwirnerei, wo der Faden gezwirnt und in Strähnen gehaspelt wird, in welcher Form er zum Verkauf kommt. Diese Seide in Strähnen enthält aber noch Wasser und Alkohol, welche entfernt werden müssen. Früher wurden die Strähnen behufs Trocknung einem kalten Luftzuge ausgesetzt, doch brachte man so nie alle Feuchtigkeit heraus. Gegenwärtig werden die Strähnen in geschlossenen Trockenräumen, in welchen eine Temperatur von 45° unterhalten wird, auf Garnwinden gesteckt; der Faden wird abgehaspelt und auf einer gegenüberliegenden Winde zu neuer Strähne aufgewickelt, wobei ein kräftiger Luftzug die Dämpfe entfernt, sodass Entzündungsgefahr vermieden ist.

Es handelt sich noch darum, den Nitrozellstoff in seinen ursprünglichen Zustand, d. h. in einfachen Zellstoff zu verwandeln, der nicht leichter entzündlich ist als natürliche Seide. Diese Denitrirung darf weder das Aussehen noch die anderen Eigenschaften der Zellstoff-Seide verändern. Das Auffinden eines praktischen, nicht zu theuren Denitrirverfahrens war eine der grössten Schwierigkeiten dieser Industrie, dasselbe wird als besonderes Geschäftsgeheimniss bewahrt. So viel ist aus Veröffentlichungen und Patentschriften bekannt, dass in Besançon eine Lösung von Alkalisulfiden (Schwefelammonium?) hierzu verwandt wird.

Die durch das Denitriren gelb gewordene Seide wird mit 400 g Chlorkalk und 800 g Salzsäure auf je 16 kg trockene Seide gebleicht. Auf in Wasser sich drehenden Porzellancyllindern werden die gebleichten Strähnen gewaschen, dann in Centrifugen entwässert und getrocknet. Die Seide ist nun zum Verbrauch bereit. Auch das Färben der Seide war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft. Im Anfang wurde vor dem Spinnen in der Masse ge-

färbt, und man brauchte ebenso viele Arten Kollodium, wie man Farben und Nüancen herstellen wollte, daher entstanden viele Abfälle. Da das Farbenabsorptionsvermögen der heute hergestellten Seide sehr gross ist, wird dieselbe in Strähnen warm mittels basischer Anilinfarben gefärbt.

Jedes Strähnchen hat 500 m Seidenfaden. Bei der feinsten Nummer gehen etwa 220 000 m auf 1 kg. Wenn man für einen solchen Faden 14 einfache Kokonfäden annimmt, so braucht es ungefähr 3 Millionen m einfachen Seidenfaden, wie ihn die Spinnmaschine liefert, für 1 kg Seide.

Die für die Spinnmaschine nöthigen gläsernen „Seidenraupen“ werden in der Fabrik selbst hergestellt. Etwa 20 Arbeiterinnen sind damit beschäftigt. Die einen ziehen die über Gasflammen erwärmten Glasröhrchen aus, andere beobachten mit dem Mikroskop, ob der Durchmesser der Düse richtig sei, wieder andere schweissen Glasrohrstückchen von verschiedenem Lochdurchmesser zusammen, um auf diese Weise dem Kollodium einen sich nach und nach verengenden Durchgang zu verschaffen. Die fertigen Düsen werden in Metallgarnituren gekittet und sind dann bereit, auf der Spinnmaschine befestigt zu werden. Gegenwärtig beschäftigt die Zellstoffseidefabrik in Besançon etwa 300 Arbeiter und Arbeiterinnen und erzeugt täglich 300 kg Seide, binnen Kurzem soll die Erzeugung auf 400 kg täglich gebracht werden. (Vergl. auch Papier-Zeitung 1898, Seite 2336.)

Nach dem Chardonnet'schen Verfahren wird auch heute noch wohl die Hauptmenge der im Handel befindlichen Kunstseide erzeugt. Die grösste Fabrik für Chardonnetseide befindet sich in Besançon, eine schweizerische Fabrik in Spreitenbach.

Nach Gérard.

Marie Paul Emile Gérard in Paris.

Verfahren zur Herstellung einer Masse, welche im flüssigen Zustande als Firniss dient und im festen Zustande zu Platten, Blättchen und Fäden verarbeitet wird.

Deutsches Reichs-Patent 40 373 Klasse 22 vom 14. September 1886 ab.

Die vorliegende Erfindung stützt sich auf die Beobachtung, dass gewisse klebrige Massen, besonders Gelatine, bei schnellem

Herausheben einer geringen Menge aus der Gesamtmasse Fäden bilden. Aber diese Fäden würden sehr brüchig und wegen ihrer Löslichkeit z. B. zu Geweben, nicht verwendbar sein, wenn sie aus Gelatine allein hergestellt wären¹⁾.

Diesem Uebelstande wird durch vorliegende Erfindung dadurch abgeholfen, dass Gelatine in Verbindung mit Trinitrocellulose zur Verwendung gelangt. Zu diesem Zweck löst man Gelatine für sich und Trinitrocellulose für sich in einem gleichen Lösungsmittel, als welches sich vorzüglich Eisessig eignet. Es werden 5 Gewichtstheile Gelatine in 30 Gewichtstheilen des Lösungsmittels (des Eisessigs) einerseits und 10 Gewichtstheile Trinitrocellulose in 30 Gewichtstheilen des Lösungsmittels (des Eisessigs) andererseits gelöst, was schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelingt. Diese beiden so erhaltenen Lösungen werden mit Hülfe einer geeigneten Mischvorrichtung sehr innig mit einander gemischt. Die hierdurch entstandene Paste wird mit so viel des Lösungsmittels (des Eisessigs) versetzt, dass die Gesamtmenge 125 Gewichtstheile beträgt und an festen Stoffen (Gelatine und Trinitrocellulose) 15 Gewichtstheile enthält. Ein mit dieser Lösung hergestellter Ueberzug ist unlöslich und nicht leichter brennbar, als es Gewebe im allgemeinen sind. Dieses nach obigem Verfahren gewonnene Produkt, aus welchem sich leicht auch Fäden herstellen lassen, kann noch geeignete Zusätze, entsprechend dem jeweiligen Zweck, für welchen es verwendet werden soll, erhalten.

So kann man dieses Grundverfahren in verschiedener Weise modificiren. Setzt man zu dem Eisessig vorher Spuren von Chlorcalcium, so wird das Produkt unverbrennlich. Will man das Produkt geschmeidig und so zur Herstellung von Fäden, dünnen Blättern etc. sehr geeignet machen, so giebt man zu der Mischung Spuren von reinem Kleber, Glukose oder selbst Honig. Auch ist es zur Herstellung von Fäden praktisch, vor der Mischung der einzelnen Substanzen 5% Glycerin und eine Spur von Ricinusöl oder manganhaltigem Leinöl zuzusetzen. Um die Fäden, welche aus dem vorliegenden Produkt hergestellt sind, zu denitriren, kann man dieselben in einer Lösung von Eisenchlorür oder Eisenacetat kochen.

¹⁾ Vgl. hierzu das Millar'sche Verfahren, D.R.P. 88 225, Seite 91—94.

Sollen mit Hülfe dieser Gelatine-Trinitrocelluloselösung dünne Platten oder Blätter dargestellt werden, so breitet man diese Lösung auf einer Glastafel, Marmorplatte oder einer anderen geeigneten Unterlage aus, lässt trocknen und kann so Platten oder Blätter von jeder gewünschten Stärke erhalten, welche geschnitten, gepresst und verziert werden können, um die verschiedenartigsten Fabrikate, z. B. Spitzen, herzustellen. Auch kann man feine, zarte Gegenstände, wie z. B. sehr gute Nachahmungen von Vogelfedern, mit Hülfe obenbezeichneter Flüssigkeit herstellen.

Soll letztere zur Fabrikation eines Firnisses dienen, so wird zu derselben noch eine geeignete Menge Eisessig und ganz wenig Gummilack zugesetzt. Der so erhaltene Firniss eignet sich vorzüglich zum Ueberziehen von Gegenständen aller Art aus Holz oder einem anderen Material, besonders zum Ueberziehen von Gegenständen aus Gyps.

Patent-Anspruch: Bei der Herstellung von Fäden, Platten, geformten Gegenständen und Firniss die Anwendung eines Grundstoffes, welcher dargestellt ist durch Auflösen von Gelatine einerseits und Trinitrocellulose andererseits in Eisessig, und Mischen dieser Lösungen mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium, Glycerin, Kleber, Honig, Fetten oder Gummilack.

Nach du Vivier.

Technisch von grösserem Interesse als das eben geschilderte Verfahren ist das Verfahren von J. H. du Vivier, für welches folgende Patent in Betracht kommen:

Deutsches Patent: 52 977 Kl. 29.

Französische Patente: 195 654 vom 26. I. 1889; 195 655 vom 28. I. 89; 195 656 vom 26. I. 89; 208 856 vom 14. X. 90; 208 857 vom 14. X. 90; Zusatz zum Patent 195 655 vom 16. X. 90.

Englische Patente: 2570¹⁸⁸⁹; 2571⁸⁹.

Amerikanisches Patent: 563 214.

J. H. du Vivier in Paris.

Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Seide.

Deutsches Reichs - Patent 52977 Klasse 29 vom 7. März 1889 ab.

Das neue Verfahren liefert eine Masse zur Herstellung von künstlichen Fäden, welche das Aussehen und die Eigenschaften der Fäden von Seiden-Kokons zeigen, und besteht im Wesentlichen in der Behandlung einer Lösung von Trinitrocellulose (Nitrocellulose, Pyroxylin, Schiessbaumwolle) in Eisessig mittels verschiedener Reagentien, um diese Eigenschaften hervorzurufen.

Der zur Herstellung der Trinitrocellulose oder Schiessbaumwolle dienende Apparat ist in Fig. 9 in Vorderansicht und in

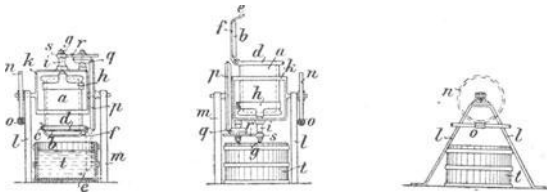


Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 10 von der entgegengesetzten Seite aus gesehen dargestellt, während Fig. 11 das Gestell des Apparates im Profil zeigt.

In diesen Figuren entsprechen gleiche Buchstaben und Zahlen gleichen Apparattheilen.

Die Baumwolle wird vor der Nitrirung mit Alkalien behandelt, indem man sie in einer Lösung von 4 kg Aetznatron in 20 l Wasser, welcher man nach dem Abkühlen 80 l käufliches Ammoniakwasser von 22° B. zufügt, unter täglichem Umrühren etwa 3 Tage und 3 Nächte liegen lässt. Darauf wird sie ausgepresst, mit grossen Mengen Wasser bis zur völligen Neutralität ausgewaschen und nach dem Trocknen zur Lockerung der Fasern gekratzt.

Darauf wird die Baumwolle in dem durch Fig. 9 bis 11 veranschaulichten Apparat der Nitrirung unterworfen. Der Apparat besteht aus einem gegen Temperatur und Druck hinreichend widerstandsfähigen Steingefäss a mit einem gut aufgeschliffenen Steindeckel b mit Verschlussbügel f, welcher mittels Haken e unter einen durch Augen eines Reifens d führenden Bolzen c, Fig. 9, greift.

Ein mit der Achse *g* fest verbundener Ring *h* hält den Behälter *a*. Die Achse *g* führt durch den Träger *i* des Gehäuses *k*, welches letztere auf den Gestellen *l* und *m* drehbar gelagert ist und mit Hilfe des Schneckengetriebes *o n* gedreht werden kann, wodurch auch das Gefäss *a* eine Drehung in gleichem Sinne erfährt, Ausserdem wird infolgedessen der Behälter *a* durch das konische Umlaufgetriebe *p q* und Stirnradgetriebe *r s*, dessen Stirnrad *s* fest auf die durch den Träger *i* hindurchführende Achse *g* aufgekeilt ist, um die eigene Achse gedreht. Die Zahnung der Getriebe ist derart eingerichtet, dass, während der Apparat um die horizontale Welle des Rades *n* in etwa 5 bis 6 Minuten $1\frac{1}{2}$ Drehung macht, derselbe sich in derselben Zeit um die Achse *g* etwa 20 mal dreht.

Zur Beschickung des Apparates (von z. B. 120 l Inhalt) stellt man denselben mit dem Deckel nach oben ein (Fig. 10) und bringt zunächst z. B. 20 kg weissen, gereinigten, gemahlten und auf ungefähr 45° C. erhitzten Salpeter in den Behälter, darauf in mehreren Portionen etwa 30 kg reine Schwefelsäure von 66° B., und rührt alsdann das Ganze so lange um, bis die Flüssigkeit völlig gleichmässig und frei von Klumpen ist. Die Mischung wird alsdann auf 85° C. gebracht (je nach ihrer eigenen Temperatur entweder durch Abkühlen oder Erwärmen).

Hierauf trägt man 1 kg Baumwolle in kleinen Flocken ein, schliesst den Behälter, setzt den Apparat in Bewegung, hält ihn nach etwa 5 bis 6 Minuten an und entfernt, sobald der Deckel des Behälters nach unten gerichtet ist, den Bolzen *c*. Der Deckel *b* öffnet sich alsdann durch sein eigenes Gewicht (in Fig. 9 punktirt angedeutet) und sein Inhalt fällt in einen unter ihm aufgestellten Wasserbottich *t*. Die nitrirte Baumwolle wäscht man in dem Bottich, wohl unter zwölfmaliger Erneuerung des Wassers, sorgfältigst aus und trocknet sie alsdann in einem geeigneten Trockenraum.

Zur Vervollständigung der Durchmischung in dem Behälter *a* kann man mit der Baumwolle Steinstücke oder andere feste Massen oder auch eine Kette mit genügend schweren Kettengliedern aus säurebeständigem Material einbringen.

Zur Verarbeitung der so erhaltenen Schiessbaumwolle behufs Herstellung künstlicher Seide sind folgende drei Lösungen (A, B und C) erforderlich:

Lösung A ist eine Auflösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff (25 g auf 200 ccm).

Lösung B ist eine Auflösung von Fischleim in Eisessig (10 g auf 200 ccm).

Lösung C ist eine Auflösung von Schiessbaumwolle in Eisessig (7 g auf 100 ccm).

Diese drei Lösungen A, B und C werden in einem Gefäss mit vertikalem Rührwerk in solchem Verhältniss mit einander innig vermischt, dass das Gemisch auf 4 g Schiessbaumwolle etwa 1 g Fischleim und 0,5 g Guttapercha enthält, und ausserdem 0,01 g Glycerin und 1 Tropfen Ricinusöl zugesetzt.

Die Mischung wird zuerst durch ein weitmaschiges und darauf durch ein engmaschiges Gewebe filtrirt; zweckmässig unter Anwendung von Luftverdünnung oder Luftdruck zur Erleichterung der Filtration.

Die filtrirte klebrige oder halbfüssige Masse bildet den Grundstoff für künstliche Seidenfäden. Sie liefert dieselben, indem man sie einfach durch eine enge Oeffnung unter Wasser ausfliessen lässt. Damit indessen die so erhaltenen Fäden an Widerstandsfähigkeit, Aussehen und Unverbrennlichkeit gewinnen, müssen diese der Wirkung verschiedener chemischer Agentien unterworfen werden, indem sie mit Hülfe einer geeigneten Vorrichtung durch die erforderlichen Bäder gezogen werden. Die verschiedenen Bäder, welche der Faden zu durchlaufen hat, sind folgende:

1. ein Natronbad zur Entfernung der noch in ihm zurückgebliebenen Essigsäure;

2. ein Albuminbad (mit 3% Albumingehalt), um dem Faden animalische Beschaffenheit zu verleihen.

3. ein Quecksilberchlorürbad¹⁾ (mit 54% Quecksilberchlorürgehalt) zur Koagulirung der Masse. Nachdem der Faden dieses Bad durchlaufen hat, wird er durch eine Kohlensäure-Atmosphäre hindurchgeführt, um nach Ansicht des Erfinders die Koagulirung zu vollenden.

Zur Verminderung der Verbrennlichkeit des Fadens führt man ihn durch ein Bad von 10%-igem Ammoniak und darauf durch ein Bad von Aluminiumsulfat, wodurch sich in den Poren des Fadens Thonerdehydrat niederschlägt. Endlich durchläuft der Faden ein

¹⁾ wohl Quecksilberchlorid? d. Verf.

3 % Albumin enthaltendes Bad, um ihn gleichsam einzuschmieren und so die spätere Handhabung (das Spulen, Zwirnen u. s. w.) des Fadens zu erleichtern.

Um an Stelle eines matten einen glänzenden Faden zu erhalten, kann man Guttapercha, Fischleim und Glycerin entbehren und die Fadenmasse lediglich aus 360 g Schiessbaumwolle, 6 l Eisessig und 90 g Ricinusöl herstellen.

In diesem Falle kann man den Faden, wie oben, um ihn zu animalisiren, durch ein Albuminbad führen und die Koagulirung durch eine Lösung von 3 Theilen Karbolsäure in 1000 Theilen verdünnten Alkohols bewirken.

Diese Reihe der Bäder kann man auch durch folgende ersetzen:

Der Faden durchläuft zuerst drei auf einander folgende Bäder von 5%-iger Natriumbisulfitlösung, von 0,3%-iger Albuminlösung und endlich ein Koagulirungsbad von 0,3%-iger Karbolsäurelösung. Das Natriumbisulfitbad bietet den Vortheil, dass es gleichzeitig bleichend wirkt.

Die vorliegende Erfindung ist völlig unabhängig von den für die Erzeugung des Fadens und seine Durchführung durch die Bäder anzuwendenden Apparaten.

Die zur Herstellung der künstlichen Seide dienende Masse kann man auch zu anderen Zwecken als zur Herstellung von Fäden, so zur Herstellung von seidenähnlichen Häuten oder Blättern verwenden, sowie zum Ueberziehen von anderen bekannten Fäden, Geweben oder sonstigen beliebigen Gegenständen benutzen, um ihnen ein seidenähnliches Aussehen zu verleihen.

Patent-Ansprüche: 1. Abänderung des im Patent No. 38 368 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung künstlicher Seide in der Weise, dass man das Pyroxylin (Nitrocellulose) in Eisessig statt in einer Mischung von Aether und Alkohol auflöst und dieser Lösung Lösungen von Fischleim in Eisessig oder Guttapercha in Schwefelkohlenstoff oder Ricinusöl allein oder gleichzeitig zusetzt.

2. Verfahren zur Behandlung von gemäss Anspruch 1 hergestellter künstlicher Seide in Form von Fäden, Streifen oder dergleichen, bestehend in der Anwendung folgender Bäder, in welche die Seide eingebracht wird, nämlich:

- a) ein säureneutralisirendes und eventuell bleichendes Bad, bestehend aus einer Lösung von Aetznatron, Soda oder Natriumbisulfit;

- b) eine Albuminlösung;
- c) ein Koagulirungsbad, bestehend aus einer Lösung von Karbolsäure oder Quecksilberchlorür;
- d) ein die Verbrennlichkeit einschränkendes Bad, bestehend aus einer ein Aluminiumsalz enthaltenden Lösung; eventuell
- e) ein die Oberfläche glättendes, schmierendes Bad aus Albuminlösung.

3. Apparat zur Herstellung von Pyroxylin (Nitrocellulose) für das unter 1. angegebene Verfahren, bestehend aus einem dicht verschliessbaren Nitrirungsgefäss (a) zur Aufnahme der Nitrirungsmasse, welches behufs Durchmischung gleichzeitig nach zwei Richtungen gedreht werden und bei seiner mit dem Deckel nach unten gerichteten Stellung durch Oeffnung des letzteren seinen Inhalt in einen darunter befindlichen Behälter freiwillig abgeben kann.

In dem Zusatz vom 16. Oktober 1890 zu seinem französischem Patent 195 655 hat du Vivier das vorstehende Verfahren noch durch folgende Abänderung ergänzt:

Man unterwirft die fertigen Fäden in irgend einer Flüssigkeit, am besten in Seifenwasser, einer energischen Kompression. Dadurch wird der Faden homogener und ganz bedeutend fester. Ausserdem setzt sich das Seifenwasser mit den Eiweisskörpern und den Metallverbindungen des Fadens um, es entsteht in der Faser eine unlösliche Seife, welche für die fernere Behandlung des Fadens sehr kostbar ist. Zur Ausführung dieses Verfahren thut man die zu komprimirenden Fäden mit dem Seifenwasser in einen glockenförmigen Behälter, verschliesst diesen mit Pergamentpapier und bringt ihn dann in ein grösseres Gefäss, das man mit der Flüssigkeit anfüllt, mit der man den Druck ausüben will. Das Ganze kommt in einen Autoklaven und wird nun in irgend einer Weise dem gewünschten hohen Druck ausgesetzt.

Der Apparat, den du Vivier zur Darstellung seiner Kunstseide benutzt, besteht nach dem französischen Patent 195 656 aus folgenden wesentlichen Theilen: ein Reservoir enthält die zur Darstellung der Fäden dienende Mischung und lässt aus einer feinen Oeffnung den Faden in Wasser oder eine andere Koagulirungsflüssigkeit austreten. Von dem ersten Bade aus wird der Faden mit Hülfe von Führern und Rollen durch eine Reihe anderer Bäder geleitet bis zu einem Wagen, auf dem er sich ablagert.

Von dem Wagen wird der Faden in regelmässigen Windungen auf eine Trommel aufgewickelt, die Vorwärtsbewegung des Wagens längs der Trommel ist von der Umdrehung der Trommel abhängig. Während des Aufwickelns wird der Faden durch ein Führerauge sanft gestreift und geglättet. Der aufgewickelte Faden wird dann getrocknet und kommt auf die Bobine. Gezwirnt werden die Fäden auf einer besonderen Mühle, die Fäden der Bobinen, die sich gleichzeitig mit ihrer Drehung um eine gemeinsame Achse gleichmässig abwickeln, zwirnen sich zu einem Faden zusammen, bevor sie an den Fadenführer gelangen, der sie nach der Haspel führt. Die Spulwellen sind hohl um erforderlichenfalls einen Flüssigkeitsstrahl auf den sich bildenden gezwirnten Faden fliessen zu lassen, der die einzelnen Fädchen verkleben soll¹⁾.

Die nach dem Vivier'schen Verfahren hergestellte Kunstseide kam als „Soie de France“ auf den Markt. Jetzt scheint sie nicht mehr im Handel zu sein.

Nach Lehner.

Für die Lehner'sche Erfindung sind die folgenden Patente zu beachten.

Deutsche Patente: 55 949, 58 508, 82 555 Kl. 29.

Französische Patente: 221 901 vom 25. V. 92; 224 460 vom 20. IX. 92; 243 612 vom 13. XII. 94; 243 677 vom 15. XII. 94.

Englische Patente: 11 831 ¹⁸⁹¹; 22 736 ⁹²; 24 003 ⁹³; 24 009 ⁹⁴; 2595 ⁹⁶; 10 868 ⁹⁶;

Amerikanische Patente: 559 392; 562 626; 562 732.

Schweizerische Patente: 3740; 4984.

Aus den aufgeführten Patenten seien zur Erläuterung des Lehner'schen Verfahrens die Folgenden ausgewählt:

¹⁾ Eine sehr ausführliche Beschreibung des du Vivier'schen Verfahrens und der zu seiner Ausführung dienenden Apparate giebt G. Richard in der Revue industrielle 1890, Seite 194 u. f.

1. Dr. Fr. Lehner in Augsburg.

Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Fäden.

Deutsches Reichs-Patent 55 949 Klasse 29 vom 9. November 1889 ab.

Die künstlichen Fäden bestehen aus einer Mischung von Kopal oder Sandarach, Leinöl, nitrirter Cellulose und einem die Verbrennung verhindernden anorganischen Salz. Aus diesen Bestandtheilen werden drei Lösungen hergestellt und dann gemischt.

Zur Herstellung von Lösung 1 schüttelt man 500 g fein gepulverten Kopal oder Sandarach mit 2400 g Aether in einer wohlverkorkten Flasche bei mittlerer Temperatur kräftig durch, lässt die Lösung hierauf einige Tage zur Klärung stehen, giesst sie ab, versetzt sie mit 100 g Leinöl und filtrirt.

Lösung 2 bereitet man auf die Weise, dass man Seidenpapier, Cellulose oder Baumwolle oder Spinnereiabfall in einer Lösung von Kupferoxydammoniak, welche man durch Auflösen von 10 Theilen Kupfervitriol in 100 Theilen Ammoniakwasser vom spec. Gewicht 0,975 herstellt, etwa 15 Minuten lang eintaucht, und zwar verwendet man auf 1 kg cellulosehaltigen Stoffes etwa 12 Liter Lösung. Die einzelnen Fasern quellen dabei auf, und es geht die spätere Nitrirung besser von statten. Die aus dem Bade genommene Masse wird in viel warmem Wasser tüchtig ausgewaschen, gepresst und gut getrocknet. Man trägt sie dann möglichst feinflockig in ein auf 75^o erwärmtes Gemenge von 4 Theilen Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 und 3 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 ein, rührt gut um und giesst nach 5 Minuten die Säure ab. Die entstandene Nitrocellulose wäscht man gründlich mit Wasser, trocknet sie, übergiesst sie hierauf mit Holzgeist (9 kg auf 1 kg), schüttelt gut durch, bis alles gelöst ist, stellt die Lösung zum Klären 8 Tage an einen kühlen Ort und giesst sie dann klar von dem vorhandenen Bodensatz ab.

Lösung 3 stellt man aus 100 g essigsauerm Natron (oder Ammoniaksalzen) und 1 kg wasserhaltigem Weingeist durch Lösen und Filtriren dar.

Die vorstehend beschriebenen drei verschiedenen Lösungen werden nun so gemischt, dass auf 1 kg Nitrocellulose 200 g Kopal oder Sandarach, 50 g Leinöl und 100 bis 200 g essigsaueres Natron (oder Ammoniaksalze) kommen. Dieses Lösungsgemisch bildet den

Grundstoff zur Erzeugung glänzender Fäden, und zwar erfolgt die Bildung des Fadens dadurch, dass man das Lösungsgemisch durch eine enge Oeffnung frei ausfliessen lässt und gleichzeitig die Lösungsmittel mittelst Wärme zum Verdunsten bringt und zur Ermöglichung einer rationellen Fabrikation auch wiedergewinnt. In der Zeichnung ist (Fig. 12) ein Vertikalschnitt des Apparates schematisch gezeichnet.

Von dem Reservoir a aus fliesst die Mischung, durch das Rohr b bei c austretend, auf eine sich fortbewegende glatte Fläche, den Cylindermantel d, welcher sich mit gleichmässiger Geschwindig-

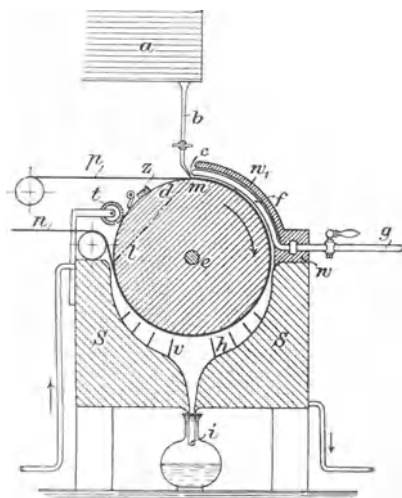


Fig. 12.

keit um seine Achse e dreht. Um den sich bildenden weichen Faden rascher zum Erhärten zu bringen, ist über dem sich in der Richtung des Pfeiles drehenden Cylindermantel d unmittelbar hinter der Ausflussspitze c, einen grossen Theil seines Umfanges überdeckend, ein Wärme abgebender fester Mantel f angeordnet, welcher durch ein Dampfrohr g auf hoher Temperatur erhalten wird. Durch die von demselben ausstrahlende Wärme werden die Lösungsmittel des Fadenbandes auf dem Cylindermantel d rasch verdampft, und der Faden erhält feste Konsistenz. Die verdampften Lösungsmittel werden infolge der Drehung des Cylindermantels d nach dem Raum h getrieben, woselbst sie durch ein

den Cylinder *d* umgebendes Kühlgefäß wieder verflüssigt werden und am Boden bei *i* abfließen. Im Kühlraum *s* sind mehrere durchbrochene Flächen *v* angebracht, um die Dämpfe der Lösungsmittel so viel als möglich den Kühlflächen zuzuführen. Der heisse Verdampfungsmantel *f* ist vom Kühlraum *h* durch Wärmeschutzmasse *w* getrennt, ebenso ist der Heizmantel *f* nach aussen hin durch einen Mantel aus Wärmeschutzmasse w_1 isolirt. Der gebildete feste Faden *n* wird aus dem sonst überall geschlossenen Apparat zwischen den Punkten *l* und *m* von dem Cylindermantel ständig abgezogen, von welchem er sich leicht ablösen lässt. Sollte der Faden reissen, so wird durch die rotirende Bürste *t*, welche gegen den Cylindermantel arbeitet, der Faden hinweggenommen, also ein Weitergehen der abgerissenen Stücke verhindert. Die Filzscheibe *z* liegt fest an dem Mantel an, um die Feuchtigkeit von demselben aufzunehmen.

Lässt man an der Ausflussöffnung *c* noch einen bereits fertigen Faden aus beliebigem anderen Material, z. B. Baumwolle oder Wolle, gleichzeitig mit einlaufen, so erhält man einen Mischfaden, der ebenso bei *l* abgezogen wird, oder man kann auch den Faden vor dem Einlaufen lassen gleich mit der Mischung imprägniren und durch den Apparat gehen lassen.

Statt einer sich bewegenden Fläche kann man zur Bildung des Fadens auch eine bewegliche Ausflussöffnung neben einer feststehenden glatten Fläche anwenden.

Patentansprüche: 1. Die Herstellung eines Grundstoffes für künstliche Fäden, gekennzeichnet durch die Behandlung von Seidenpapier, Baumwolle, Cellulose, Spinnereiabfall mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, darauffolgende Nitrirung und durch die Mischung so erhaltener Nitrocellulose mit Leinöl unter Anwendung von Holzgeist, eventuell unter Zusatz von Kopal, Sandarach mit Verwendung von Schwefeläther und einem die Verbrennung hindernden Mittel, wie essigsauerm Natron, Ammoniaksalzen, gelöst in Weingeist.

2. Die Wiedergewinnung der unter 1. genannten Lösungsmittel Holzgeist, Aether, Alkohol durch Hindurchführung des Fadens durch einen erwärmten Raum und Kondensirung der Dämpfe durch Abkühlung.

3. Der Apparat zur Erzeugung des Fadens und Wiedergewinnung der unter 2. genannten Lösungsmittel, bestehend aus

einem die Mischung zuführenden Rohre b, dem sich drehenden Cylindermantel d in Verbindung mit dem Wärme abgebenden Mantel f, dem Kühlraum h, der Bürste t.

4. Die Erzeugung eines Mischfadens durch Mitlaufenlassen eines fertigen Fadens aus anderem Material durch diesen Apparat.

2. Dr. Fr. Lehner in Augsburg.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

Deutsches Reichs-Patent 58 508 Klasse 29 vom 16. September 1890 ab.

Seidenabfälle jeglicher Art, auch die bei der Floretspinnerei abfallenden flockigen unverspinnbaren Rückstände werden gut gereinigt und 24 Stunden lang mit konzentrierter Kali- oder Natronlösung oder auch Kupferoxydammoniak digerirt, wobei die Seidensubstanz sich auflöst. Die erhaltene Seidenlösung wird filtrirt, mit Wasser verdünnt und darauf mit einer Säure neutralisirt, worauf wieder die Substanz der Seide (ein Gemisch von Fibroin und Sericin) in Form feiner Fädchen, schwach röthlich gefärbt, langsam sich ausscheidet.

Die so erhaltene reine Seidensubstanz wird mit Wasser gut ausgewaschen, leicht abgepresst und in konzentrierter Essigsäure (1 Theil auf 5 Theile) aufgelöst. Dies sei die „Lösung A“.

Ferner wird Cellulose, Seidenpapier, Baumwolle oder Spinnereiabfall mit ammoniakalischer Kupferlösung $\frac{1}{4}$ Stunde lang macerirt, abgepresst, gut mit Wasser ausgewaschen und auf die gewöhnliche Art nitriert. Die so erhaltene Nitrocellulose wird nun in einer Mischung von Holzgeist oder Aether (3 Theile) und Aetherschwefelsäure (1 Theil) aufgelöst. Letztere wird dadurch erhalten, dass 2 Theile starker Alkohol und 1 Theil Schwefelsäure von 66° B. gemischt und allmählich auf 100° erwärmt werden. In dem Gemisch von Holzgeist, Aether und Aetherschwefelsäure (100 Theile) wird nun die Nitrocellulose (8 Theile) aufgelöst und 1 Stunde lang auf 30° C. erwärmt. Es entweicht dabei Salpeteräther und findet eine Denitrirung der gelösten Nitrocellulose statt. Dies ist die zweite „Lösung B“.

Die erwähnten beiden Lösungen (A und B) werden vereinigt, und zwar in dem Maasse, dass auf 5 Theile Nitrocellulose 1 Theil

Seidensubstanz (Seidenfibrin) kommt. Aus der so erhaltenen Mischung wird durch einfaches Austretenlassen aus einer feinen Oeffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit, am besten Terpentinöl, Wachholderöl, Petroleum, Benzin, Benzol, flüssige Kohlenwasserstoffe, Chloroform, der Faden gebildet.

Hierzu dient der abgebildete Apparat (Fig. 13).

A ist das Reservoir für die Mischung, welche durch das Rohr b in den Glaszylinder D eintritt. Das Rohr b ist bei c unterbrochen und durch einen einfach darübergezogenen Gummischlauch wieder vereinigt, um es beweglich zu machen; bei e ist es etwas fein ausgezogen, und es fliesst die Mischung hier in den mit einer der genannten Erstarrungsflüssigkeiten gefüllten Cylinder D langsam aus. Der Glaszylinder D ist unten mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, durch welchen zwei Rohre gehen. Oben ist er lose mit einem Deckel bedeckt. Durch das Rohr f fliesst stetig aus dem Reservoir G ganz wenig neue Erstarrungsflüssigkeit zu und durch das Rohr i mit den darin aufgelösten Lösungsmitteln der Mischung wieder ab. Das Rohr i geht in ein weiteres, oben leicht mit einem Deckel geschlossenes, nicht luftdichtes Rohr l, welches in gleicher Höhe mit dem Cylinder D sich befindet. Durch das Rohr m findet ein gleichmässiges Abfließen der gemischten Flüssigkeiten in stets gleichbleibender Niveauhöhe in D und l statt; sie fliessen in das Reservoir O, welches durch einen Hahn n entleert werden kann.

Das Stativ P hält mit Hülfe von Klammern den Cylinder D und das Rohr l.

Der Faden Z wickelt sich auf eine Fadentrommel Q auf, welche mit einer Schnurscheibe r versehen ist und eine gleichmässige Umdrehung erhält. Die Trommel kann mit der aufgewickelten Seide von den Lagern S abgehoben werden.

U ist ein gabelförmiger Fadenführer, welcher eine hin- und hergehende Bewegung durch die Leitstange v erhält, welche am Fuss bei w und ebenso bei X beweglich ist. Der Faden, welcher sich zwischen den zwei Gabeln befindet, wickelt sich kreuzweise bei Q auf.

Die Bildung des Fadens geht so vor sich, dass zuerst bei e ein ganz dicker Faden Z austritt. Dieser wird mittels eines Drahtes gefasst und langsam aus D gezogen, dann durch den Fadenführer U auf die Fadentrommel Q gelegt. Es wickelt sich

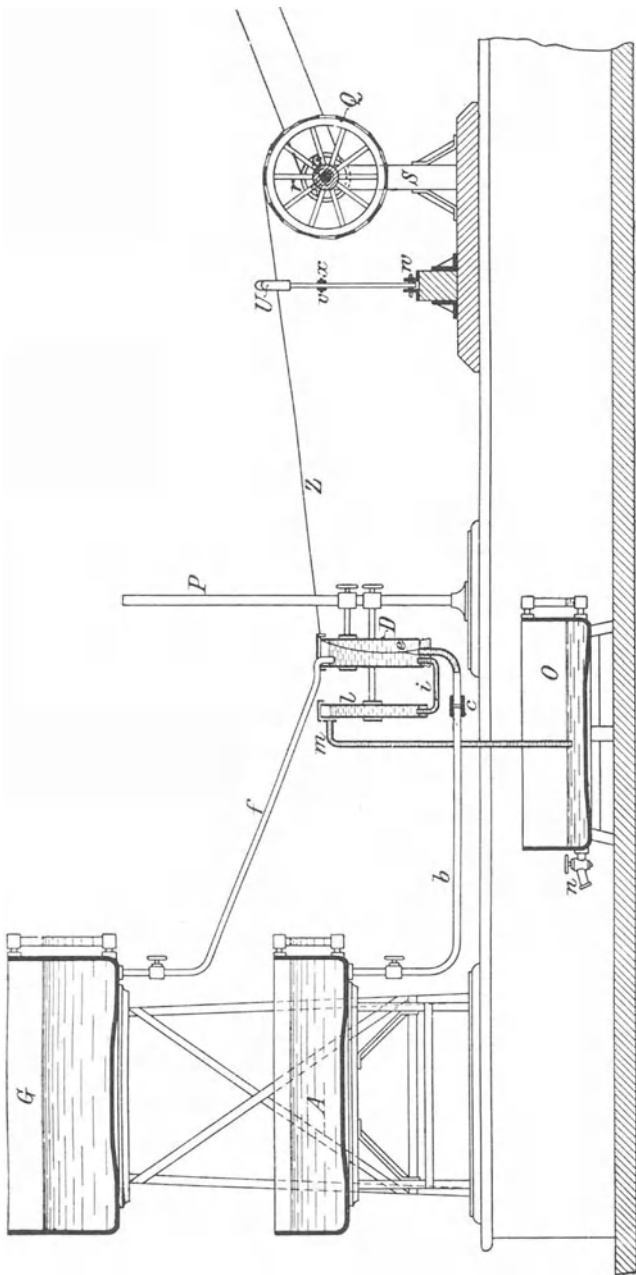


Fig. 13.

nun ständig der Faden weiter auf, und zwar je nach der Umdrehungsgeschwindigkeit der Lattenspule feiner oder gröber.

Der Faden Z ist bei e dick und ganz weich, wird aber durch das Ausziehen rasch dünner und fester und hat nach Zurücklegung etwa des ersten Drittels seines Weges innerhalb D die nöthige Feinheit und nach Zurücklegung der zwei anderen Drittel die Hauptmenge seiner Lösungsmittel verloren und Festigkeit gewonnen.

Die Druckdifferenz zwischen dem Reservoir und der Flüssigkeitshöhe in D darf nur einige Centimeter betragen.

Der so erhaltene Faden ist nach Angabe des Erfinders viel glänzender und seideähnlicher als der nach anderen Verfahren hergestellte, und es tritt als weiterer Vortheil noch hinzu, dass es bei dem Verfahren nicht nothwendig ist, eine ganz feine Austrittsöffnung für die Mischung zu haben, welche sich sehr leicht verstopft und schwierig gleichmässig herzustellen ist, und dass es ferner nicht erforderlich ist, die Fadenbildung durch starken Druck zu erzwingen. Bei dem neuen Verfahren wird vielmehr durch einfaches Ausfliessenlassen der Mischung aus enger Oeffnung in eine der genannten Flüssigkeiten ein Faden erzeugt, und dieser wird in der Flüssigkeit selbst mehr oder weniger fein ausgezogen, je nach dem mehr oder weniger raschen Abziehen des gebildeten Fadens.

Die weitere Behandlung des gebildeten Fadens bezweckt eine weitere Denitrirung des Pyroxylyns und Entfernung des anhängenden Terpentins oder Petroleums. Zu diesem Behufe wird der Faden etwa 1 Stunde lang mit Wasser auf etwa 80° C. erwärmt.

Durch die in dem Faden befindliche freie Aetherschwefelsäure und ihre Zersetzung tritt eine weitere Denitrirung des Pyroxylyns ein. Der Faden wird hierauf gut in Wasser gespült und einige Tage in eine etwa 10%-ige Wasserglaslösung gelegt, wodurch die noch anhaftende Schwefelsäure neutralisirt wird und die dabei ausgeschiedene Kieselsäure die Poren des Fadens erfüllt und den Faden noch schwerer verbrennlich macht, oder es wird eine Neutralisation der Schwefelsäure dadurch vorgenommen, dass der Faden vor dem Waschen mit Wasser etwa 24 Stunden lang in eine Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,975 eingelegt wird; hierauf wird der Faden an der Luft getrocknet.

Bei vorliegendem Verfahren löst sich die Hauptmasse des

Lösungsmittels der Mischung in der Erstarrungsflüssigkeit auf und kann aus ihr wieder leicht durch Destillation gewonnen werden.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, dass man Mischungen von aufgelöster natürlicher Seide und in Holzgeist, Aether, Aetherschwefelsäure aufgelöster Nitrocellulose aus enger Oeffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit: Terpentinöl, Wachholderöl, Petroleum, Benzin, Benzol, flüssige Kohlenwasserstoffe, Chloroform austreten lässt und in derselben den Faden durch mehr oder weniger rasches Abziehen mehr oder weniger fein auszieht; hierbei die Wiedergewinnung des sich in der Erstarrungsflüssigkeit lösenden Lösungsmittels der Mischung durch Destillation.

2. Zur Ausführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens ein Apparat, bestehend aus einem Reservoir D, in welches die Erstarrungsflüssigkeit durch Rohr f eingeleitet und mittels des mit D kommunizirenden Rohres l mit Ablaufrohr in stets gleichbleibender Höhe erhalten wird, während die Mischung durch die enge Oeffnung e des Reservoirs D einfließt und der sich bildende Faden, von der rotirenden Fadentrommel aufgenommen, aus der Flüssigkeit gezogen wird.

Einen wesentlich vollkommneren Apparat zur Ausführung seines Verfahrens beschreibt Lehner in seinem schweizerischen Patent 4984.

3. Dr. Fr. Lehner in Augsburg.

Apparat zur Herstellung künstlicher und gemischter Seide.

Schweizerisches Patent 4984 Klasse 19.

Bei vorliegender Erfindung werden die erzeugten künstlichen Fäden sofort nach ihrer Erzeugung für sich allein oder mit einem Faden aus Seide, Wolle, Baumwolle oder sonstiger Spinnfaser verzwirnt, ohne, wie es bisher der Fall war, die Fäden vorher auf einen Haspel aufzuwickeln.

Der Haspel kommt ganz in Wegfall und wird durch eine andere zweckentsprechende Vorrichtung ersetzt; ausserdem wird vor dem Verzwirnen der Faden mit einer Flüssigkeit imprägnirt, die ein Denitriren desselben im Gefolge hat.

Darnach wird der Apparat in folgender Weise ausgeführt:

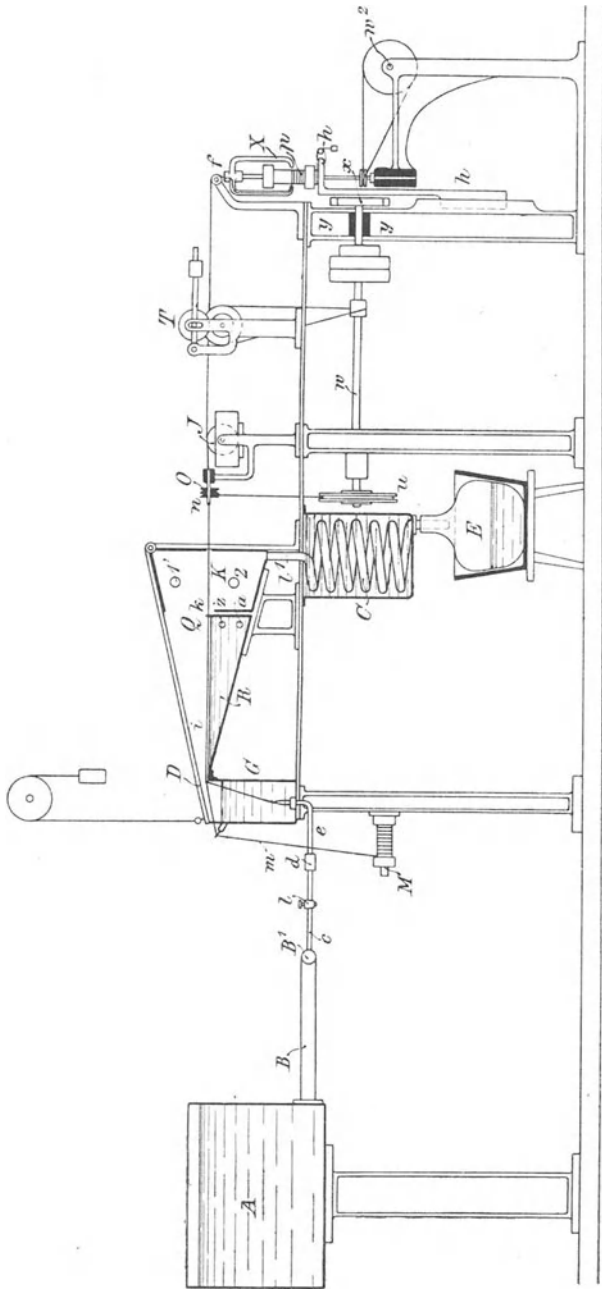


FIG. 14.

Die Zeichnungen Fig. 14 und 15 zeigen einen Längenschnitt der Maschine und einen Grundriss derselben. Die zur Bildung, resp. Erzeugung des Fadens erforderliche Einrichtung bleibt dieselbe wie bei den bisher bekannten Apparaten.

Die Fäden werden kurz nach dem Verlassen des Bassins G durch ein luftdicht verschlossenes Gehäuse Q geführt, in welchem ein Heizkörper und eine Kühlvorrichtung angeordnet ist. Der Heizkörper besteht aus einem mit heissem Wasser gefüllten Reservoir R, welches mit der Zulaufrohre z und dem Ablaufrohr a versehen ist. Diesen Heizkörper entlang wird nun der aus dem Bassin G tretende Faden geführt, wobei die anhaftenden Aether-, Alkohol- und Holzgeisttheile verdunstet werden; die Dämpfe gelangen in den mit

Kühlwasserröhren durchzogenen, neben dem Heizkörper R angeordneten, von demselben entsprechend isolir-

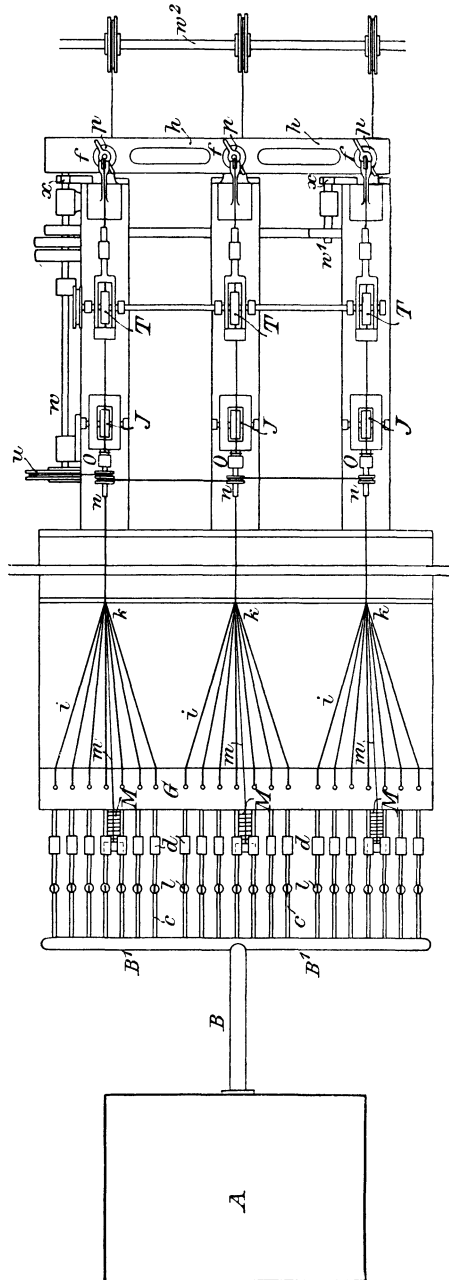


Fig. 15.

ten Raum K, wo sie infolge ihrer Schwere zu Boden sinken, theilweise kondensiren und durch Rohr l^1 nach dem Kondensator C entströmen. Von hier aus fliesst der kondensirte Aether, Alkohol etc. in den Behälter E ab. Das Gehäuse Q wird zweckmässig mittels Deckels oder Schiebers D verschlossen, der mittels Schnur oder Kette und Gewicht geöffnet werden kann und mit Glastafeln oder dergleichen versehen ist. Auf diese Weise werden also die Fäden von den anhaftenden Aether-, Alkohol- und Holzgeist- etc. -Theilen befreit.

Wie schon Eingangs angedeutet, fällt der Haspel weg und sind dementsprechend weiters folgende Aenderungen getroffen:

Die Fäden i werden (durch den möglichst luftdicht abgeschlossenen Raum Q gehend) durch eine Transportvorrichtung T abgezogen. Diese besteht zweckmässig aus zwei entsprechend angetriebenen Transportwalzen, welche zwischen sich den Faden durchziehen, oder aus einer grösseren Walze, welche durch einmalige Umföhrung um sich den Faden transportirt.

Auf dem Weg zu der Transportvorrichtung passirt der Faden eine Imprägnirungsvorrichtung J, welche aus einer Rolle besteht, die in Imprägnirungsflüssigkeit taucht. Diese besteht aus mit Wasser verdünnter Schwefelsäure oder Schwefelalkalien etc., welche ein Denitriren des Fadens bewirkt und hierdurch denselben in jeder Weise unschädlich macht.

Zwischen der Imprägnir- und der Verdampfvorrichtung kann der Fadenvereiniger O angebracht werden, der den Zweck hat, den ausgezogenen künstlichen Faden mit einem natürlichen aus Seide, Baumwolle oder dergleichen zu vereinigen.

Von der Transportvorrichtung T gelangen die Fäden, über die Fadenführerrolle f geführt, zu dem Zwirnapparat X bekannter Konstruktion. Von diesem werden die Fäden also direkt, ohne dass sie vorher auf einen Haspel aufgewickelt werden, verzwirnt.

Bezüglich des Betriebes der einzelnen Theile des Apparates ist noch Folgendes zu erwähnen:

Der Antrieb des sog. Fadenvereinigers O, des Transportsystems und auch des eigentlichen Zwirnapparates X mit dem die Spulen aufnehmenden Rahmen h erfolgt zweckmässig von der Welle w aus; die Schnurscheibe u derselben setzt mittels Schnurlaufes eine der Fadenvereinigungsröhren O in Umdrehung; diese stehen wiederum mittels Transmission untereinander in Verbin-

dung, so dass sämtliche Röhren O gleichzeitig eine Drehung erfahren.

Die Transportvorrichtung wird dadurch in Bewegung versetzt, dass die untere Walze, die durch Friktion auch die obere antreibt, mittels Transmission von der Welle w aus angetrieben wird, während das Heben und Senken des Rahmens h des Zwirnapparates bei der in der Zeichnung gegebenen Ausführungsform die Excenterscheibe x bethätigen, welche auf Welle w und auf der mit ihr durch Riemenscheibe verbundenen Welle w^1 aufgekeilt sind. Auf diesen Excentern ruhen die Rollen y des Rahmens h , der am Ständer der Maschine sich in Nuten vertikal führt. Durch das Heben und Senken des Rahmens h werden die Spulen gleichmässig auf- und abgeführt, so dass die Aufwicklung des Fadens auf die Spulen regelmässig vor sich gehen kann.

Während der Vertikalbewegung der Spulen erfolgt auch eine Drehung derselben, und zwar von der Welle w^2 aus, die zweckmässig ebenfalls durch Welle w ihre Bewegung erhält. Selbstredend kann die Antriebsvorrichtung in entsprechender Weise variiert werden.

4. Dr. Fr. Lehner in Zürich.

Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus nitrirter Cellulose.

Deutsches Reichs-Patent 82 555 Klasse 29 vom 15. November 1894 ab.

Auf geeignete Art hergestellte reine Tri- und Tetranitrocellulose wird in noch schwefelsäurefeuchtem Zustande mit einem vulcanisirten trocknenden Oele vermischt. Die Herstellung des letztgenannten Produktes, zu welchem jedes an der Luft trocknende Oel angewendet werden kann (z. B. Baumwollsamöl, Mohnöl, Hanföl, Leinöl, Nussöl, Dotteröl, Ricinusöl, Rothtannenöl), geschieht in folgender Weise:

Das zu verarbeitende Oel wird zur Hälfte seines Gewichtes mit Schwefeläther verdünnt, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, und dazu langsam, unter fortwährendem Umschütteln 10 bis 20% Chlorschwefel gesetzt, je nach der Beschaffenheit des Oels und der gewünschten Dickigkeit. Es findet in kurzer Zeit Reaktion statt und Ausscheidung eines gelben Produktes. Letzteres

setzt sich sehr rasch und die dicke, klare, gelbe Flüssigkeit wird durch Dekantiren davon getrennt.

Von diesem so erhaltenen chemisch umgewandelten Liquidum werden etwa 10% von dem Gewichte der säurefeuchten Nitrocellulose zugesetzt. Die Mischung, in der etwa fünffachen Gewichtsmenge Holzgeist, Aceton oder Aether-Alkohol gelöst und filtrirt, giebt das Rohmaterial zur Erzeugung der künstlichen Fäden. Diese werden dadurch erhalten, dass man die flüssige Masse aus weiten Glasröhren von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser der Ausflussöffnung durch die eigene Schwere in eine Flüssigkeit oder auch direkt in die Luft austreten lässt. Es findet dabei sofortige Erstarrung statt, und durch grössere oder geringere Schnelligkeit des Ab- und Ausziehens werden mehr oder weniger feine Fäden erhalten, welche an derselben Maschine unmittelbar verzwirrt werden.

Der Zweck und die Wirkungsweise des zugesetzten, chemisch umgeänderten, trocknenden Oels besteht lediglich darin, in der Mischung die leicht bewegliche Nitroverbindung auf derselben gleichen Nitrirungsstufe möglichst zu erhalten und bei der späteren Desoxydation der Nitrogruppen eine unveränderliche, durch Verharzen als Kitt oder Skelett zwischen den Molekülen wirkende Verbindung einzuschieben und dadurch einer zu grossen Lockerung derselben entgegenzuarbeiten. Eine Beschleunigung dieser Verharzung wird durch die geringe Menge Salpetersäure, welche sich noch von den Nitrirsäuren in dem aufgelösten Gemisch befindet, herbeigeführt.

Die so erzeugten gezwirnten Fäden werden sobald als möglich auf geeigneten Spulen oder im abgehaspelten Zustande in Wasser längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch die darin enthaltene freie Säure grösstentheils entfernt, die Lösungsmittel, Aether, Alkohol u. s. w. ausgetrieben, theilweise dabei wieder erhalten, die Verbindung der Nitrocellulose mit den fetten Oelen in mechanischer und chemischer Hinsicht fester gestaltet und auch dem Faden damit bedeutend grössere Festigkeit ertheilt.

Das erhaltene Produkt ist aber noch zu leicht brennbar. Auch lässt es sich schwer oder gar nicht auf die gewöhnliche Art und Weise färben und wird deshalb einer Desoxydation unterworfen. Dies kann bekanntlich geschehen durch eine partielle Herausnahme der Nitrogruppen in der Nitrocellulose durch Behandlung derselben mit Schwefelverbindungen, welche Schwefelwasserstoff abgeben.

Immer aber leidet die Festigkeit des erzeugten Fadens, und das Produkt kann unter Umständen dadurch ganz werthlos werden. Insbesondere wirken alkalisch wirkende Desoxydationsmittel wohl rasch, aber sie beeinträchtigen die Festigkeit stark.

Ferner ist es erforderlich, ein Produkt zu verarbeiten, welches Nitrocellulose möglichst der gleichen Nitrirungsstufe enthält, damit die Desoxydation gleichmässig von statten gehe. Das letztere wird nach oben genannter Herstellungsweise erreicht; eine Desoxydationsflüssigkeit, welche auch die schädliche Alkalität beseitigt, bereitet man auf folgende Weise:

Koncentrirtes Ammoniumsulfhydrat, in bekannter Weise hergestellt, wird mit Wasser bis zu etwa 10% verdünnt und darin ein beliebiges neutrales Magnesiumsalz in ungefähr äquivalentem Verhältniss aufgelöst. In diese Flüssigkeit werden die Fäden bei etwa 40° C. so lange eingetaucht, bis sich unter dem Mikroskope in polarisirtem Lichte die Regenbogenfarben der Cellulose zeigen. Nach darauf folgendem Waschen in viel Wasser und Trocknen ist der Faden fertig.

Durch die Zugabe des Magnesiumsalzes wird die so schädlich wirkende, immer vorhandene Alkalität des Schwefelammoniums beseitigt, da das bei der Verwendung sich bildende Magnesiumoxyd nur sehr schwach basische, die Faser wenig angreifende Eigenschaften hat. Es findet keine Magnesiaausscheidung statt, weil das Magnesiumoxyd sogleich in Verbindung mit den vorhandenen Ammoniaksalzen tritt. Ebenso findet bis zu einem gewissen Grade auch keine Schwefelausscheidung (hervorgerufen durch die wechselseitige Zersetzung des Schwefelwasserstoffes und der Nitrogruppe) statt. Der Schwefel löst sich zunächst in der Flüssigkeit; ist jedoch eine gewisse Grenze erreicht, so scheidet sich beim ruhigen Abkühlen der Lösung Schwefel im krystallinischen Zustande aus und kann technisch nutzbar gemacht werden.

An Stelle des Ammoniumsulfhydrates kann auch Kalium- oder Natriumsulfhydrat mit einem Magnesiumsalze Verwendung finden. Hier ist, um eine Ausfällung der Magnesia zu verhindern, ein beliebiges geeignetes Ammoniaksalz noch hinzuzufügen, wodurch ein lösliches Ammonium-Magnesiumsalz sich bildet.

Obleich in dem Vorstehenden von einer Desoxydation der Nitrocellulose gesprochen und ein Ueberführen derselben durch Reduktion mit Schwefelammonium in reine Cellulose allgemein

angenommen wird, hat sich doch gezeigt, dass stets eine noch Stickstoff enthaltende Verbindung resultirt. Diese ist wegen ihres Gehalts an Stickstoff keine Cellulose, andererseits ihren Eigenschaften nach aber auch keine Nitrocellulose oder eine Amidoverbindung.

Die auf obige Weise hergestellten Fäden zeigen den vollständigen Glanz der natürlichen Seidenfäden; ihre Brennbarkeit ist nicht grösser als die von Baumwollfäden.

Patent-Ansprüche; 1. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus nitrirter Cellulose, darin bestehend, dass schwefelsäurefeuchte reine Tri- und Tetranitrocellulose in Verbindung mit einem vulcanisirten trocknenden Oel in einem der bekannten Lösungsmittel aufgelöst und die Lösung zu Fäden ausgezogen wird.

2. Die Weiterbehandlung der nach Anspruch 1. hergestellten Fäden mit kochendem Wasser, zum Zweck der Abtrennung der Säure und der restirenden Lösungsmittel und der Verharzung des vulcanisirten Oels.

3. Die Desoxydation der nach Anspruch 1. und 2. hergestellten Fäden mittels Alkalisulhydrats und eines Magnesiumsalzes, welchem eventuell noch ein Ammoniumsalz beizufügen ist.

Zur Erzielung eines gleichmässigen und festen Fadens ist es nach der amerikanischen Patentschrift 562 626 Lehner's vortheilhaft, die gereinigte Cellulose in das Nitrirbad in einzelnen Portionen einzutragen und bei jedem Eintragen die Temperatur etwas zu steigern, und zwar so, dass die Temperatur des Nitrirbades, die anfangs 30° C. war, am Schlusse 40° C. beträgt. Es soll auf diese Weise ein nur aus Tri- und Tetranitrocellulose bestehendes Gemisch entstehen. Das Nitrirungsprodukt wird durch Centrifugiren und durch Waschen mit Schwefelsäure von 1,35 spec. Gew. von aller Salpetersäure befreit und, ohne mit Wasser in Berührung gekommen zu sein, säurefeucht gelöst. Von der Auflösung an stimmt das Verfahren mit dem des vorstehenden Verfahrens überein.

Nach Bronnert und Schlumberger.

Ein von den bisher besprochenen Verfahren abweichendes ist das nun zu besprechende von Schlumberger und Bronnert, welche zur Erhöhung der Löslichkeit der Nitrocellulose in Alkohol dem Nitrokörper anorganische Salze zusetzen.

*Dr. Emil Bronnert und Theodor Schlumberger
in Mülhausen i/E.*

Herstellung von Tetranitrocelluloselösungen.

Englisches Patent 6858 ¹⁸⁹⁶.

Als Lösungsmittel für Pyroxylin werden hauptsächlich folgende Substanzen verwendet:

Mischungen von Alkohol und Aether; Methylalkohol; Mischungen von Methylalkohol und Methyläther; Essigäther; Aceton; Essigsäure, allein oder gemischt mit Alkohol oder Aether; Amylacetat; Lösungen von Ameisensäureestern in Alkohol; Mischungen von Alkoholen mit ihren Oxydationsprodukten (Aldehyden) oder mit Ketonen; Mischungen von Schwefelsäure mit Alkoholen (Alkylschwefelsäuren); Lösungen von Kampher in Alkohol, Aether, Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff oder schwefliger Säure; Anilin u. a. m.

Trotzdem hat der Preis der meisten dieser Lösungsmittel, die Explosivität der Dämpfe der flüchtigeren unter ihnen, die Giftigkeit der Dämpfe einiger und andere Uebelstände die Auffindung billigerer und unschädlicherer Lösungsmittel für manche Zwecke wünschenswerth gemacht. Durch Versuche wurde festgestellt, dass Aethylalkohol von 95° Tralles, welcher Pyroxylin nicht auflöst (vergl. Eder, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1880, XIII. Jahrgang, Seite 184) ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist, wenn er mit geringen Mengen — etwa 5% oder mehr — organischer oder anorganischer Säuren, ihrer Ester oder Salze, soweit sie alkohollöslich sind, versetzt wird. Solche Säuren sind: Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure. Diejenigen Salze dieser Säuren sowie der Alkylschwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure mit Alkalien, alkalischen Erden, Erden und Zink, welche alkohollöslich sind, können mit demselben Resultat verwendet

werden. Aether der genannten Säuren mit ein- oder mehrwerthigen Alkoholen können ebenfalls an Stelle der freien Säuren angewendet werden. Der Methylalkohol, welcher Nitrocellulose auflöst, löst viel mehr davon auf, wenn man ihm kleine Mengen der oben genannten Substanzen zusetzt. Das Pyroxylin wird trocken oder mit geringem Wassergehalt aufgelöst. Die Gefahr, die das Trocknen des Pyroxylins mit sich bringt, kann leicht vermieden werden, wenn man in folgender Weise arbeitet:

30 kg trocknes Pyroxylin werden sorgfältig mit einer wässrigen Chlorcalciumlösung imprägnirt, abgepresst und getrocknet. So behandeltes Pyroxylin ist kaum brennbar und leicht löslich in Aethylalkohol. Die Gefahr, dass es sich durch Erschütterung oder durch freiwillige Zersetzung entzündet, ist sehr gering. Unter den genannten Substanzen kann man leicht die für die verschiedenen technischen Zwecke (Herstellung von Kollodium, Firniss und künstlicher Seide) geeignetsten finden¹).

Nach Knöffler.

Sowohl das Bronnert-Schlumberger'sche wie das Chardonnet'sche Zusatzpatent vom 22. December 1893 zum französischen Patent 231 230 erwähnen Aldehyde als Zusatz zu den Lösungsmitteln für Nitrocellulose. Nach Chardonnet soll der Aldehydzusatz die Löslichkeit der Nitrocellulose und die Fließbarkeit des daraus hergestellten Kollodiums erhöhen. In dem folgenden Patent wird Aldehyd zur Denitrirung der aus Nitrocellulose hergestellten Fäden verwendet. Das Verfahren, welches künstliche Seide nicht für Textilizwecke herstellt, sondern dem Gemisch, welches zur Bildung der Fäden dienen soll, einen Zusatz bestimmter anorganischer Salze giebt, um die aus dem erzeugten Gewebe nach der Veraschung hinterbleibenden Skelette als Glühkörper für Gasglühlicht verwenden zu können, bietet in der Darstellung der künstlichen Seide selbst nichts wesentliches Neues; des eigenthümlichen Denitrirprocesses wegen sei es aber hier erwähnt.

¹) Vergl. hierzu das mit obigem theilweise übereinstimmende französische Patent 231 230 und den Zusatz vom 22. XII. 1893 von Chardonnet.

*Dr. Oskar Knöfler in Charlottenburg.***Verfahren zur Darstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht.**

Deutsches Reichs-Patent 88 556 Klasse 26 vom 28. März 1894 ab.

Englisches Patent 11 038¹⁸⁹⁵, Amerikanisches Patent 593 106.

Der Lösung von Nitrocellulose in Aether-Alkohol werden Salze der Leuchterden (Edelerden), am besten in Alkohol gelöst, zugesetzt. Nicht in Alkohol lösliche Verbindungen werden in feinsten Vertheilung dem Kollodium zugesetzt. Das so erhaltene Gemisch von Kollodium mit anorganischen Salzen, dem nach Bedarf noch andere organische Substanzen fest oder gelöst zugesetzt werden (Zucker, Kampher u. dergl.) wird unter Druck aus kapillaren Röhren ausgepresst, (eventuell durch Luftleere ausgesaugt) und der so entstandene Faden entweder in warmer Luft getrocknet oder durch Passirenlassen durch Wasser fixirt; besser noch geschieht die Fixirung durch Flüssigkeiten, die, wie Benzol, Petroläther, Toluol, Schwefelkohlenstoff u. dergl. die Eigenschaft haben, den Alkohol und Aether zu extrahiren, ohne die im Faden enthaltenen anorganischen Salze im geringsten herauszulösen. Man erhält so Fäden, die ohne Weiteres aufgehaspelt, versponnen und verwebt werden können. Die Verbrennung solcher Fäden bzw. daraus hergestellter Gewebe oder dergl. geht nun aber, sofern nicht andere organische Stoffe, wie Zucker, Kampher und ähnliches beigemischt sind, so energisch vor sich, dass es schwer ist, gute, haltbare Glühkörper zu bekommen. Deshalb ist es nothwendig, den Faden vorher zu denitriren. Die hierzu bisher gebräuchlichen Reduktionsmittel, welche in wässriger Lösung zur Verwendung kommen, sind im vorliegenden Falle weniger geeignet, da durch das Wasser auch ein Theil der dem Faden einverleibten anorganischen Salze herausgezogen würde. Diesem Uebelstande liesse sich dadurch begegnen, dass der oben genannten Fixirungsflüssigkeit (Benzin, Benzol u. dergl.) etwas Formaldehyd beigemischt würde, sodass Fixirung und Denitrirung gleichzeitig erfolgen. Besser ist es aber, die Denitrirflüssigkeit längere Zeit einwirken zu lassen und daher den einfachen oder versponnenen oder verwebten Faden länger in der genannten Denitrirflüssigkeit, in welcher auch der Formaldehyd durch ein anderes passendes Reduktionsmittel, z. B. Hydroxylamin u. a. ersetzt werden kann, liegen zu lassen. Aus solchen Fäden hergestellte Glühstrümpfe zeichnen

sich durch ausserordentliche Festigkeit aus und lassen sich besser formen als anders hergestellte Glühstrümpfe. Auch ihr Lichtemissionsvermögen ist ein besseres.

Der Knöfler'sche Glühkörper hat in der Fachlitteratur eine beifällige Kritik erfahren, vergl. W. Gentsch, Glühkörper für Gasglühlicht, Berlin 1899, Seite 11 bis 14 und wird bereits in grossen Mengen fabrikmässig hergestellt.

Ueber ähnliche Verfahren vergl. die amerikanischen Patente 365 832, 367 534, 430 508, 439 882, 516 079, 516 080 sowie die englischen Patente 7 429¹⁸⁹⁶, 12 056¹⁸⁹⁶, 26 381¹⁸⁹⁷, 3 770¹⁸⁹⁸.

Nach Strehlenert.

Ein sowohl mit dem bereits mehrfach erwähnten Chardonnet'schen französischen Patent 231 230, Zusatz vom 22. December 1893 als mit dem Knöfler'schen Denitrirverfahren mittels Formaldehyd in naher Beziehung stehendes Verfahren ist das folgende von

Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm.

Englisches Patent 22 540¹⁸⁹⁶.

Die künstliche Seide, die in der wohlbekanntten Weise aus Cellulose hergestellt wird, hat nicht so allgemeine Verbreitung gefunden, als erwartet wurde. Dies liegt hauptsächlich an dem Verhalten der Kunstseide gegen Wasser. Im feuchten Zustande verliert sie etwa 90% ihrer Festigkeit, was ihre weitere Behandlung, namentlich das Färben, sehr erschwert. Die vorliegende Erfindung will der künstlichen Seide ihre Hygroskopicität, d. h. ihr Bestreben, Wasser zu absorbiren, nehmen. Das Verfahren besteht darin, dem Lösungsmittel für die Nitrocellulose Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd oder andere Aldehyde zuzusetzen oder die ausgezogenen Fäden mit einer Lösung dieser Aldehyde zu behandeln. Die Eigenschaft des Formaldehyds, mit Gelatine eine in Wasser unlösliche Verbindung zu geben, ist allbekannt und vielfach benutzt. Nach vorliegender Erfindung wird diese Eigenschaft des Formaldehyds und anderer Aldehyde auf andere stickstoffhaltige Körper, insbesondere auf künstliche Seide aus Nitrocellulose angewendet, um diesen Körper widerstandsfähiger gegen Wasser zu machen, und es hat sich gezeigt, dass die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser in hohem Grade zunimmt. Die Alde-

hydmenge, die dem Lösungsmittel für die Nitrocellulose oder dem Bade, mit dem der fertige Faden vor der Denitrirung behandelt wird, zugesetzt werden soll, beträgt ungefähr 15% vom Gewichte der Nitrocellulose. Da Formaldehyd und die andern oben genannten Aldehyde in Mischung mit Aethyl- oder Methylalkohol, Aether u. a. m. ein sehr gutes Lösungsmittel für Nitrocellulose darstellen, ist es am vortheilhaftesten, die Aldehyde vor der Auflösung der Nitrocellulose zuzusetzen¹⁾.

Nach A. Loncle und H. Chartrey.

Das Verfahren besteht darin, dass man die künstliche Seide mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefeläther und Methylalkohol, dem man 1% Aceton zugesetzt hat, behandelt. Man lässt die Fäden 17 Stunden in dieser Mischung und trocknet danach an der Luft. Das Verfahren soll eine ganz ausserordentliche Zunahme der Festigkeit der Seide zur Folge haben²⁾.

Nach Oberlé und Newbold.

Die von Knöfler zuerst angewendete Neuerung, die zur Darstellung künstlicher Seide dienende Nitrocelluloselösung durch den luftverdünnten Raum aus den Spinnröhren ansaugen zu lassen, findet sich auch in dem französischen Patent 258 287 vom 22. Juli 1896 von E. Oberlé und Harry Newbold. Ihr Apparat³⁾ besteht aus einem beiderseits verschlossenen Glascylinder, welcher an eine Luftpumpe angeschlossen wird. Oben auf dem Cylinder befindet sich der Behälter für die Nitrocelluloselösung, welcher durch ein Kapillarrohr mit dem Cylinder und mit der Aussenluft in Verbindung steht. Wird in dem Glascylinder ein Vakuum erzeugt, so tritt die Nitrocelluloselösung in Form eines dünnen Strahls aus, das Lösungsmittel verdampft sofort, und der gebildete Faden wird

¹⁾ Auf eine dem vorstehenden Verfahren im wesentlichen entsprechende Deutsche Patentanmeldung St. 4 933 IV 29b ist ein Patent nicht erteilt worden.

²⁾ Moniteur de la teinture 41, Seite 66.

³⁾ Leipziger Färber-Zeitung 1897, Seite 311.

am Boden des Cylinders angesammelt. Das verdunstete Lösungsmittel wird durch geeignete Kondensationsapparate zurückgewonnen.

Nach Cadoret.

Bisher sind nur Verfahren erwähnt worden, bei welchen Lösungen von Nitrocellulose zur Anwendung gelangen. Es folgen nun zwei Verfahren, von denen das eine die Fäden aus einer, im Wesentlichen aus Nitrocellulose bestehenden plastischen Masse formt, während das andere die Fäden durch Zerschneiden einer Kollodiumschicht erzeugt.

Das Verfahren von Eug. Cadoret¹⁾, welches nicht unter Patentschutz gestanden hat, setzt sich aus folgenden Operationen zusammen²⁾:

I. Vorbereitung der Cellulose. Baumwolllumpen werden mit Sodalösung behandelt, mit Seife gewaschen, gespült und in verdünnte Schwefelsäure eingelegt, danach wieder gewaschen.

II. Umwandlung der Cellulose in Nitrocellulose. Die trockne, gereinigte Cellulose wird durch halbstündiges Einlegen in ein Gemisch von 42 grädiger Salpetersäure und 66 grädiger Schwefelsäure in Dinitrocellulose übergeführt.

III. Bleichen der Nitrocellulose. Dies geschieht in einem Gemisch aus:

- 100 kg Chlorkalk,
- 60 - Aluminiumsulfat,
- 27 - Magnesiumsulfat,
- 2000 l Wasser.

Es bildet sich das unbeständige Aluminium-Magnesiumhypochlorit, welches sehr gut bleicht. Es ist darauf zu achten, dass die Nitrocellulose nach dem Bleichen keinen Kalk mehr enthält.

IV. Auflösung der Nitrocellulose. Die gewaschene und mit Hyposulfit entchlorte Nitrocellulose wird durch hydraulischen Druck von Wasser befreit, getrocknet, gepulvert und in einem verzinkten, hermetisch verschlossenen Gefässe auf 50 kg Nitrocellulose mit einem Gemisch aus:

¹⁾ Nicht Cardaret, wie vielfach in der Litteratur vorkommt.

²⁾ L'Industrie textile 1896, Seite 227—229.

0,800 kg Eisessig,
 9,200 - Aether,
 18,400 - Aceton,
 6,600 - Alkohol von 95°,
 3,00 - Toluol

versetzt. Dem Gemisch hat man vorher noch

22 kg Seifenfirnis
 10 - Ricinusöl

zugesetzt. Die Mischung bleibt 24 Stunden sich selbst überlassen, bis sich eine gleichmässige Paste gebildet hat.

V. Verarbeitung der Masse. Die Masse wird auf mit Dampf geheizten Cylindern durchgearbeitet, wobei sie nach 2 bis 3 Stunden konsistent und elastisch wird. Dabei werden 20 bis 25% der angewendeten Lösungsmittel wiedergewonnen.

VI. Einverleibung von Substanzen organischen Ursprungs. Zu der so bearbeiteten Masse lässt man eine Eisessiglösung von Gelatine, Albumin oder andern Proteinkörpern zufließen und knetet gut durch.

VII. Spinnen. Aus der so erhaltenen plastischen Masse werden durch Auspressen aus engen Oeffnungen Fäden von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ Millimeter Durchmesser hergestellt. Mit einer Maschine werden am Tage 2 kg Seide erzeugt.

VIII. Passage durch Tannin. Um den Fäden Elasticität zu verleihen, werden sie mit einer Tanninlösung behandelt.

Das Cadoret'sche Verfahren steht dem Vivier'schen am nächsten. Es ist auffallend, dass Cadoret für sein doch auch vorwiegend aus Nitrocellulose bestehendes Produkt eine Denitrirung nicht als nothwendig vorschreibt.

Nach Breuer.

Emil Breuer in Crefeld.

Herstellung von gefärbten oder metallglänzenden Fäden aus Kollodium.

Deutsches Reichs-Patent 55 293 Klasse 29 vom 26. Januar 1890 ab.

Man überzieht eine Walze (von Metall oder einem anderen festen Material) zuerst mit Kollodium, darauf mit aufgelöstem Leim, dann wieder mit Kollodium und fährt so abwechselnd fort, bis man die gewünschte Stärke der Schicht erreicht hat. Die so präparirte Walze bringt man auf eine Leitspindeldrehbank und

setzt diese, nachdem man einen Schneidestahl befestigt und so weit an die Walze vorgeschoben hat, dass er die Schicht durchritz, in Bewegung. Die Walze dreht sich alsdann um ihre Achse, der Schneidestahl bewegt sich (durch die Konstruktion der Drehbank bedingt) in der Längsrichtung der Walze und durchschneidet die Schicht in Spirallinien. Der Faden ist dann zum Spulen fertig und lässt sich von der Walze abhaspeln.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Kolloidumfäden, darin bestehend, dass Kolloidium auf Walzen aufgetragen und während der Drehung der letzteren um ihre Achse mittels eines Schneidewerkzeuges in Spirallinien durchschnitten wird.

Das Patent ist gelöscht.

Neuere Spinnapparate.

Zum Schlusse dieses Abschnitts seien einige neuere Spinnapparate für künstliche Seide erwähnt, die jedenfalls zum Verspinnen von Nitrocelluloselösungen bestimmt sind, wenn dies auch in den betreffenden Patentschriften nicht ausdrücklich erwähnt ist. Diese Apparate finden sich in folgenden Patenten beschrieben:

Deutsches Reichs-Patent 96 208 Kl. 76, mit den Zusatzpatenten 101 844 und 102 573.

Englische Patente 3832¹⁸⁹⁷ und 58⁹⁹.

Schweizerisches Patent 13 695.

1. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm.

Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

Deutsches Reichs-Patent 96 208 Klasse 76 vom 10. Februar 1897 ab.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Spinnen künstlicher Seide, sowie auf eine zur Ausführung dieses Verfahrens bestimmte Vorrichtung. Die bisher gebräuchlichen Herstellungsweisen künstlicher Seide leiden an dem Uebelstande, dass der aus der ausgepressten oder ausgezogenen Masse gebildete Faden leicht zwischen dem Pressmundstück und der Bobine, auf welcher er aufgewickelt wird, abreisst und dann von Hand wieder angeknüpft werden muss. Dieses häufige Abreißen des Fadens hat einen kontinuierlichen Betrieb unmöglich gemacht, und die Schwierig-

keit, den einmal abgerissenen Faden wieder zu erfassen und von Neuem um die Bobine zu legen, hat grossen Zeitverlust und infolgedessen Vertheuerung des Fabrikates verursacht. Durch das nachstehend beschriebene Verfahren erreicht man einerseits, dass sich der Faden vor dem Aufrollen zwirnt, und andererseits, dass ein abgerissener Faden von einem anderen benachbarten Faden aufgefangen wird, so dass infolge dessen die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebes gegeben ist.

Die Vorrichtung ist in Fig. 16 und 17 im Vertikalschnitt dargestellt, und zwar zeigt Fig. 16 eine Vorrichtung für nicht kontinuierlichen, Fig. 17 dagegen eine solche für kontinuierlichen Betrieb.

In beiden Fällen besitzt die Vorrichtung eine Anzahl von Pressmundstücken A, die mit einem oder mehreren Löchern zum Durchpressen der für die Herstellung künstlicher Seide bereiteten Lösung versehen sind. Diese Mundstücke, die man einzeln oder in Gruppen anbringen kann, stehen in Verbindung mit hohlen Cylindern B, die mit Zahnrädern C versehen sind und in entsprechenden Oeffnungen eines gemeinsamen, in dem Gestell F gelagerten Zahnrades D, das mittels einer geeigneten Triebvorrichtung E gedreht wird, drehbar gelagert sind. Die Zahnräder können in Kugellagern gelagert sein, wie dies die Zeichnung andeutet. Die an den Cylindern befestigten Zahnräder C greifen in einen am Gestell angebrachten gemeinsamen Zahnkranz G ein, so dass die Cylinder B bei der Umdrehung des Zahnrades D sowohl eine kreisförmige Bewegung, als auch eine in dieser Kreisbahn rotirende Bewegung erhalten. In den Cylindern B (Fig. 16) sind Presskolben H verschiebbar, die nach Füllung der Cylinder mit der zubereiteten Lösung mittels eines hydraulischen Kolbens I und einer gemeinsamen Scheibe J in die Cylinder hineingepresst werden, um die Lösung durch die Mundstücke A hinauszutreiben. Die Auspressung kann nach Beobachtung des Druckes der hydraulischen Leitung am Manometer K geregelt werden. Die in Fig. 17 dargestellte Vorrichtung für kontinuierlichen Betrieb besitzt einen in der Zeichnung nicht dargestellten Behälter für die zubereitete Flüssigkeit, welche unter Druck mittels Röhren oder Kanäle in die Mundstücke geleitet wird. Zur Ueberführung der Flüssigkeit aus dem festen Rohr in die rotirenden und kreisenden Mundstücke dient ein drehbares Klauenstück L, dessen Enden mittels geeigneter Stopfbüchsen abgedichtet werden können.

Die zweckmässiger Weise in der Horizontalebene kreisenden Mundstücke können in eine Flüssigkeit hineintauchen, welche sich

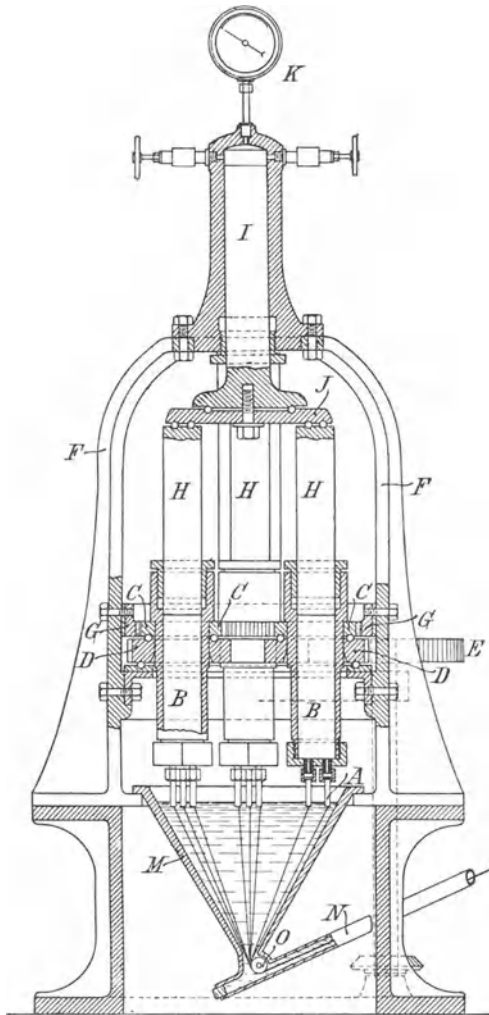


Fig. 16.

in einem unter ihnen angebrachten Trichter oder konischen Gefäss M befindet, von dessen schmalerem Theil ein Rohr N zu dem Behälter führt, in dem sich die zur Aufwicklung des Fadens be-

stimmten Bobinen befinden. In dem Knie zwischen dem Trichter M und dem Rohr N liegt eine Nuthenrolle O zur Leitung des Fadens. Auch kann man den Faden ohne jegliche Rolle über dieses Knie laufen lassen. In den Trichter giesst man eine Flüssigkeit, vor-

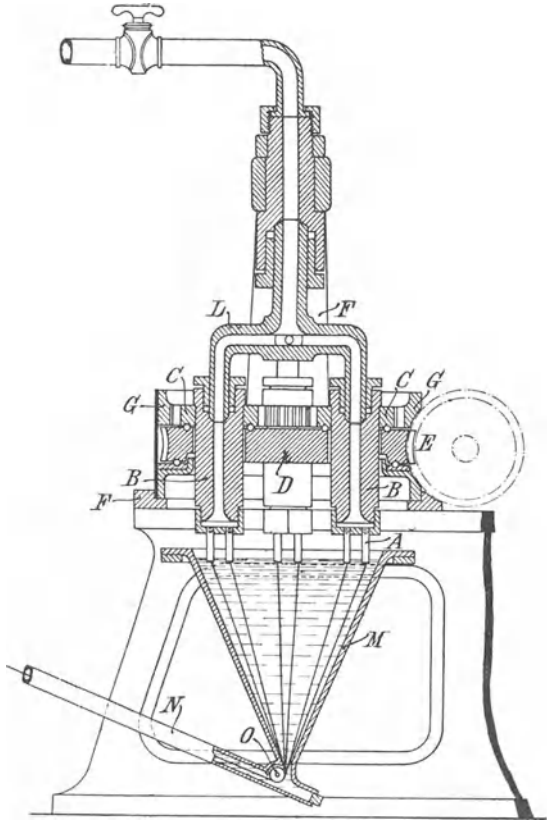


Fig. 17.

zugsweise Wasser, um die Fäden sogleich beim Spinnen auszuwaschen; diese Wasserzufuhr geschieht so, dass man das über den Rand des Trichters gelegte Röhrende (in der Zeichnung nicht dargestellt) schräg einführt, so dass die Flüssigkeit des Trichters in derselben Richtung rotirt wie der Cylinder, während sie durch das Rohr N in gleicher Richtung mit dem Faden abgeführt wird.

Die aus den Mundstücken eines jeden Cylinders ausgepressten Fäden werden zuerst unter sich zusammengedreht, worauf die so hergestellten Fäden oder, falls jeder Cylinder nur ein Mundstück hat, die Fäden aller Cylinder zu einem einzigen Faden zusammengedreht werden. Sollten beim Spinnen ein oder mehrere Fäden derselben Gruppe eines Cylinders abreißen, so wird das untere Ende des abgerissenen Fadens von dem sich zusammendrehenden Faden mitgenommen, das freie obere, aus dem Mundstück hervorkommende Ende aber wird von dem benachbarten Faden erfaßt, bleibt daran kleben und begleitet den Faden zur Nuthenrolle, so dass dem entstandenen Fehler selbstthätig abgeholfen wird. Dieses Erfassen eines freien Fadenendes durch einen folgenden gespannten Faden wird ermöglicht theils durch die kreisförmige Bewegung der Cylinder sowie deren gleichzeitige Rotation und theils dadurch, dass die Fäden in eine rotirende Flüssigkeit austreten, welche das Ausschleudern der Fäden in radialer Richtung verhütet.

Die Verwendung von Wasser ist nicht nothwendig, denn auch ohne Wasser wird ein zerrissener Faden von den benachbarten unzerrissenen Fäden aufgefangen und mitgenommen.

Patent-Ansprüche: 1. Ein Verfahren zum Spinnen künstlicher Seide, bei welchem ein Wiederezusammenfügen eines gebrochenen Fadens von Hand dadurch entbehrlich gemacht wird, dass eine Anzahl von einzelnen aus Mundstücken ausgepressten Fäden gegenseitig um einander gewunden wird, um beim Bruch eines der zu einem Faden zu vereinigenden Einzelfäden diesen selbstthätig wieder an die anderen anzulegen.

2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des unter 1. bezeichneten Verfahrens, bei welcher das Anlegen eines gebrochenen Fadens an die anderen Fäden dadurch selbstthätig geschieht, dass die mit einem oder mehreren Mundstücken für den Austritt der Seidenlösung versehenen Pressköpfe (B) neben ihrer rotirenden Bewegung noch eine solche im Kreise herum erhalten, um erst die Fäden eines jeden Presskopfes (bei mehreren Mundstücken) und darauf die Fäden sämmtlicher Pressköpfe zu vereinigen.

3. Eine Vorrichtung der unter 2. bezeichneten Art, bei welcher einem Schleudern der aus den Mundstücken in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß eintretenden Fäden dadurch vorgebeugt werden soll, dass die Flüssigkeit eine Drehung in derselben Richtung wie

die Pressköpfe empfängt und in derselben Richtung abfließt, in welcher der gedrehte Faden abgezogen wird.

2. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm.

Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

Deutsches Reichs-Patent 101 844 Klasse 76 vom 10. Dezember 1897 ab, Zusatz zum Patent 96 208.

Bei der praktischen Ausführung der durch Patent 96 208 geschützten Erfindung hat es sich herausgestellt, dass sich Aenderungen und Vereinfachungen der Vorrichtung denken lassen, um unter Beibehaltung des gegebenen Zweckes ein kontinuierliches Spinnen durch unmittelbares Auffangen eines abgerissenen Fadens durch den benachbarten zu ermöglichen. Von der Einrichtung des Haupt-Patentes ausgehend, bei welcher die zubereitete Seidenlösung durch rotirende Mundstücke ausgepresst wird, welchen Mundstücken oder Gruppen von Mundstücken eine Bewegung in geschlossener Bahn mitgetheilt wird, gelangt man durch eine kleine Abänderung zu der in der Fig. 18 dargestellten vereinfachten Spinnmaschine. Hier wird an jeder Maschine nur ein Mundstück A verwendet, das mit mehreren Auspresslöchern versehen ist. Da jedes dieser Löcher einem Mundstück mit nur einem Auspressloch entspricht und da diese Löcher nicht in der Drehachse des Mundstücks liegen, so werden die Löcher bei der Umdrehung des Mundstücks um sich selbst sich in einer geschlossenen Bahn bewegen und die ausgepressten Fäden werden um einander gedreht. Das Mundstück A ist deshalb wie nach dem Haupt-Patent mit einem Cylinder oder einem Rohr B vereinigt, das mit der Druckleitung der zubereiteten Lösung in Verbindung steht. Dieser Cylinder wird mittels eines Schraubengeetriebes D E oder auf andere geeignete Weise um seine Achse gedreht. Die aus den Löchern herausgepressten Strahlen, die nach dem Koaguliren Fäden bilden, werden

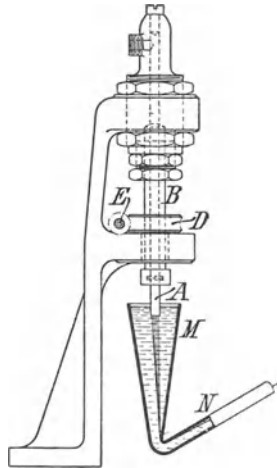


Fig. 18.

Stüvern, Die künstliche Seide.

an einer Rolle oder in einem Knierohr auf einen Punkt zusammengeführt, und das Herauspressen erfolgt am besten unter der Oberfläche einer Flüssigkeit, z. B. von Wasser. Dieses Wasser nimmt das Lösemittel der Seide auf und ist deshalb dadurch zu erneuern, dass man frisches Wasser in den Trichter bezw. das Gefäß, in welches die Mundstücke hineinragen, einfließen und dann durch das Knierohr N des Trichters abfließen lässt. Die in dem Haupt-Patent beschriebenen Cylinder mit Mundstücken lassen sich daher durch einen rotirenden Cylinder mit mehreren mit Auspresslöchern versehenen Mundstücken ersetzen, die sich nicht in einer geschlossenen Bahn bewegen.

Patent-Anspruch: Eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide der durch Patent 96 208 geschützten Art, dadurch gekennzeichnet, dass das mit mehreren Austrittsöffnungen für die Seidenlösung versehene Pressmundstück nur eine rotirende Bewegung, nicht aber eine solche im Kreise herum erhält.

3. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm.

Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

Deutsches Reichs-Patent 102 573 Klasse 76 vom 10. Dezember 1897 ab, zweiter Zusatz zum Patent 96 208.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide nach dem durch Patent 96 208 geschützten Verfahren, welches im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Anzahl von einzelnen aus Mundstücken ausgepressten Fäden gegenseitig um einander gewunden wird. Dies geschieht nach vorliegender Erfindung dadurch, dass die Seidenlösung durch stillstehende Mundstücke bezw. ein stillstehendes Mundstück in eine in Drehung versetzte Flüssigkeit ausgepresst wird.

Im Haupt-Patent ist unter Anspruch 3 eine Vorrichtung zur Ausführung des im Anspruch 1 desselben Patenten angegebenen Verfahrens angegeben, bei welcher einem Schleudern der aus den Mundstücken in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß eintretenden Fäden dadurch vorgebeugt wird, dass die Flüssigkeit eine Drehung in derselben Richtung wie die Pressköpfe erhält. Bei der vorliegenden Ausführung der Vorrichtung ist dieser Zweck in einem höheren Grade dadurch erzielt, dass der oder die Pressköpfe still-

stehen, während die Flüssigkeit sich allein dreht. Hierdurch wird erzielt, dass ein gebrochener Faden durch die sich drehende Flüssigkeit selbstthätig wieder mit den anderen Fäden vereinigt wird, ohne dass ein Zusammenfügen von Hand erforderlich wäre.

Eine solche Vorrichtung ist als Beispiel in Fig. 19 dargestellt.

An den stillstehenden Presscylinder B schliesst sich das feststehende Mundstück A an, welches mit mehreren Ausflussöffnungen versehen ist, aus welchen die Seidenlösung ausgepresst wird.

Unterhalb des Mundstückes A ist der sich nach oben erweiternde Behälter M angeordnet zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welche die Fäden hineingepresst werden sollen. An das untere

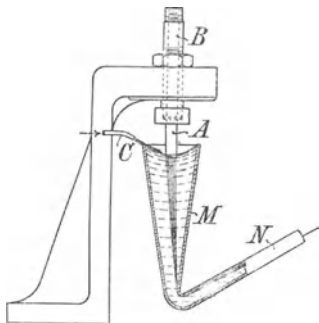


Fig. 19.

Ende dieses Behälters schliesst sich das Abzugsrohr N an, aus welchem der aus mehreren einzelnen Fäden zusammengedrehte Faden abgezogen wird.

Die in dem Behälter M enthaltene Flüssigkeit wird dadurch in Umdrehung versetzt, dass das Zuflussrohr C schräg angeordnet ist. Die hierdurch hervorgerufene Umdrehung der Flüssigkeit genügt, um ein abgerissenes und im Auspressen begriffenes Fadenende um und an die nicht abgerissenen, sich weiter bewegenden Fäden zu legen, so dass der zusammengedrehte Faden durch das Rohr N abgezogen und zu einer Spule geleitet werden kann, um auf diese aufgewunden zu werden.

Patent-Anspruch: Eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide nach dem durch Patent 96 208 geschützten Verfahren, bei welcher ein Wiederezusammenfügen eines gebrochenen Fadens von Hand dadurch entbehrlich gemacht wird, dass die

Seidenlösung aus einem stillstehenden Mundstück mit mehreren Austrittsöffnungen oder mehreren stillstehenden Mundstücken in eine in Drehung versetzte Flüssigkeit ausgepresst wird.

b) Die Darstellung künstlicher Seide aus nicht nitrirten pflanzlichen Ausgangs- materialien.

Alle bisher aufgeführten Verfahren verwenden nitrirte Cellulose als Material zur Herstellung der Kunstseide. Die Verwendung von Nitrokörpern bietet aber technisch mancherlei Schwierigkeiten. Nicht nur die Explosionsgefährlichkeit des ganzen Betriebes, welche durch die Verarbeitung leicht entzündbarer Lösungsmittel (Aether) noch erhöht wird und wohl auch der Grund gewesen ist, dass die beiden wichtigsten der besprochenen Verfahren, das Chardonnet'sche und das Lehner'sche, in Deutschland nie in grösserem Umfange ausgeführt worden sind, auch die vielen Schwierigkeiten, die eine vollständige Denitrirung des Nitrocellulosefadens mit sich bringt, liessen die Auffindung anderer Ausgangsstoffe wünschenswerth erscheinen. Solcher mindergefährlichen Stoffe, aus denen sich eine Kunstseide herstellen lässt, die nicht noch denitrirt zu werden braucht, sind im Laufe der Jahre eine ganze Reihe vorgeschlagen worden, meistens Cellulose-derivate.

Nach Langhans.

Für das Langhans'sche Verfahren kommen folgende Patentschriften in Betracht:

Deutsche Patente: 72 572 Klasse 21 und 82 857 Klasse 29.

Französisches Patent: 217 557 vom 20. November 1891.

Amerikanisches Patent: 571 530.

1. *Rudolf Langhans in Berlin.*

Verfahren zur Umwandlung von Cellulose in eine formbare Masse durch aufeinanderfolgende Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsstufen.

Deutsches Reichs-Patent 72 572 Klasse 21 vom 17. Juni 1891 ab.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Cellulose in eine formbare Masse durch auf einander folgende Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsstufen.

Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, die vorher gereinigte Cellulose in auf einander folgenden Stufen mit Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationsstufen zu behandeln, um daraus eine gelatinöse und formbare Masse (Sulfozellulose) herzustellen, dann aus dieser Masse die verlangten Körper zu formen und schliesslich letztere in Wasser zu bringen, worin deren Substanz gerinnt und welches die Schwefelsäure auszieht, um selbst an dessen Stelle zu treten und mit der umgewandelten Cellulose Hydrocellulose zu bilden.

Behandelt man Cellulose im natürlichen Zustande mit starker Schwefelsäure, so erhält man allerdings auch gelatinirte Cellulose, doch verwandelt sich diese rasch unter der Einwirkung der Schwefelsäure in Glukose (Glykose), Stärke, Dextrin und Gummi, so dass es praktisch nicht ausführbar ist, aus der Masse Fäden und andere Körper herzustellen, die nur aus umgewandelter Cellulose bestehen und eine nennenswerthe Festigkeit besitzen. Ausserdem dringt die starke Säure schwer in eine grössere Menge von Cellulose ein, weil zu rasch Gelatinirung an der Oberfläche erfolgt, und es ist daher nicht leicht, auf diese Weise ein gleichförmiges Produkt zu erzielen. Auch ist dieses in Wasser löslich. Verwendet man andererseits eine schwächere Säure, so bleibt die Gelatinirung unvollkommen, und bei Hinzutritt von Wasser scheidet sich daraus die umgewandelte Cellulose zusammenhanglos aus.

Um diesen Uebelständen zu begegnen, verfährt man folgendermassen:

Die Cellulose wird zunächst gereinigt. Bei Verwendung natürlicher Cellulose, wie Baumwolle, wird diese erst mit einer schwachen Alkalilösung und darauf mit verdünnter Salzsäure be-

handelt, alsdann mit Wasser ausgesüsst und schliesslich getrocknet. Die gereinigte Cellulose wird nun kurze Zeit mit einer Schwefelsäure durchtränkt, welche einen solchen Verdünnungsgrad hat, dass sie die Cellulose noch nicht zu gelatiniren vermag und deren Bau unverändert lässt. Bei einer Lufttemperatur von 15° C. ist hierzu eine Säure von 40 bis 50% Gehalt an Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4) geeignet. Hierauf folgt eine Behandlung mit Schwefelsäure, welche hinreichend stark ist, um die Cellulose zu lösen und in Sulfozellulose überzuführen, was sich mit einer Säure erreichen lässt, die 70 bis 80% Schwefelsäurehydrat enthält. Von dieser setzt man unter Umrühren und Kneten so viel zu, dass eine steife Gelatine erzielt wird. Infolge der vorausgegangenen Durchtränkung der Cellulose mit schwächerer Säure geht die Vermischung und Verbindung mit der starken Säure leicht von statten.

Damit nun während des ferneren Theiles des Verfahrens, d. i. der Erzeugung der Fäden u. s. w., welche eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, die oben beschriebene Zersetzung nicht eintrete, wird die in der Masse enthaltene starke Säure durch Zusatz und Einkneten einer angemessenen Menge einer schwächeren Schwefelsäure wieder verdünnt. Je nach dem Konzentrationsgrad der starken Säure ist hierzu eine Säure von 63 bis herab zu 45% Gehalt an Schwefelsäurehydrat zu verwenden, und setzt man so viel davon zu, als nöthig ist, um den für die weitere Verarbeitung erforderlichen Grad von Konsistenz zu erzielen. (Eine Verdünnung mit Wasser würde nachtheilig sein wegen der dadurch eintretenden Erhitzung, welche der Zersetzung Vorschub leisten würde.)

Will man auf den angegebenen Vortheil der ersten Anwendung einer schwachen Säure verzichten, so kann man auch gleich zu Anfang bei rascher und sorgfältiger Durchknetung eine Säure von etwa 70 bis 75% und darauf eine solche von 55 bis 50% Säurehydrat verwenden.

Im Ganzen lassen sich auf die eine oder die andere Weise durch 100 g Säurehydrat und Wasser bis zu 10 g Cellulose auflösen und in die gewünschte Masse umwandeln.

Als Endprodukt des beschriebenen Verfahrens erhält man einen homogenen glasigen Kleister von starker Klebkraft, welcher die besondere Eigenschaft hat, mit Wasser sofort zu gerinnen,

und zwar unter Bewahrung der Form, welche die Masse vorher besass.

Vor der Verwendung der Masse ist es angezeigt, aus derselben die durch das Kneten hineingekommenen Luftblasen zu entfernen, was sich mittels einer Luftpumpe oder einer Schleudermaschine erreichen lässt.

Aus der erzeugten Masse formt oder giesst man nun diejenigen Körper, welche man zu haben wünscht. Oder man bringt die Masse in eine mit geeigneten Düsen oder Löchern versehene Spritze, drückt sie durch jene hindurch und erzeugt auf solche Weise Fäden oder Bänder von unbegrenzter Länge und überall gleichem Querschnitt, die hinreichende Festigkeit haben, um sofort ein Aufhaspeln zu ertragen. Schliesslich legt man die Fäden oder anderweitigen Körper in Wasser, welches man wiederholt erneuert. Auch können wässrige Lösungen hierzu benutzt werden. Dabei entzieht das Wasser der Gelatine die Säure und verbindet sich selbst mit der umgewandelten Cellulose zu Hydrocellulose. Unter Voraussetzung normaler Zimmertemperatur erfolgt bei Fäden und dünnen Platten die Umsetzung der Substanz derselben in einigen Stunden. Stärkere Stücke erfordern dazu eine Zeit bis zu mehreren Tagen. Die beendigte Entsäuerung und Umsetzung erkennt man daran, dass die Körper Lackmuspapier nicht mehr röthen. Mit Vortheil erfolgt dann eine Behandlung mit Alkohol oder Aether, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Schliesslich trocknet man langsam an der Luft.

Die so hergestellten Fäden und anderen Körper besitzen eine glänzende Oberfläche, sind glasartig durchsichtig und von bedeutender Zug- und Biegefestigkeit, so dass die Fäden sich zur Anfertigung von Geweben verwenden lassen. Bei Benutzung zu diesem Zweck ist es jedoch vortheilhaft, die Fäden mit Harzen oder Fetten zu imprägniren, um ein Aufquellen durch Feuchtigkeit zu verhindern. Dies geschieht bei oder nach der Entwässerung durch Lösungen der Harze und Fette in geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzin u. a. m. Auch können die Fäden gefärbt werden, sei es nach ihrer Herstellung oder durch Hinzufügung von Farben zu der Masse, woraus sie bestehen.

Werden die nach dem beschriebenen Verfahren erzeugten Cellulosekörper unter Luftabschluss geblüht, so hinterlassen sie eine Kohle, welche einen ausserordentlich dichten Bruch, glänzende

Oberfläche, eine sehr gleichmässige Beschaffenheit, sowie eine grössere Feuerfestigkeit besitzt. Die Cellulosefäden eignen sich daher ganz besonders zur Fabrikation von Leuchtfäden für Glühlampen.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Umwandlung von Cellulose in eine formbare Masse von vollkommener Homogenität, dadurch gekennzeichnet, dass der durch starke Schwefelsäure von 70 bis 80 % Schwefelsäurehydrat in Sulfozellulose übergeführten Cellulose nachträglich eine schwächere Schwefelsäure von 45 bis 63 % Schwefelsäurehydrat beigemischt wird, um die Sulfozellulose während der Formung chemisch beständig zu halten.

2. Das durch Anspruch 1. gekennzeichnete Verfahren mit der Maassnahme, dass die zu verarbeitende Cellulose vorher mit Schwefelsäure von 40 bis 50 % Schwefelsäurehydrat durchtränkt wird.

2. *Rudolf Langhans in Berlin.*

Verfahren zur Herstellung einer verspinnbaren Masse aus Cellulose.

Deutsches Reichs-Patent 82 857 Klasse 29 vom 16. April 1893 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Erzeugung einer zur Herstellung seidenähnlicher Fäden geeigneten Masse aus Kohlehydraten. Die bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Erzeugung der sog. Kunstseide bedienen sich der Nitrocellulose. Die Verfahren zur Denitrirung dieser in Fadenform gebrachten Nitrocellulosen haben sich bisher als für die Technik unbrauchbar erwiesen, theils weil die erzielte Denitrirung die Festigkeit des Materials unter eine zulässige Grenze brachte, theils weil die Denitrirung nur ganz oberflächlich zu erreichen war. Da die Nitrokörper sehr leicht entflammen und dabei sich explosionsartig zersetzen, so ist ihre Anwendung für die Textilindustrie eine sehr beschränkte.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, wurde von der Anwendung von Nitrocellulose und ähnlichen nitrirten Kohlehydraten als Ausgangsmaterial und wesentliches Endprodukt gänzlich Abstand genommen. Es gelang, durch Anwendung von reiner Cellulose oder ähnlichen Kohlehydraten, welche durch Behandlung mit Phosphor- und Schwefelsäurehydraten in Lösung gebracht sind, eine

Masse zu erhalten, die, mit geeigneten Flüssigkeiten behandelt, die reine Cellulose in gewässerter Form zurücklässt.

Zu diesem Zwecke wird Cellulose oder ähnliche Kohlehydrate mittels wässriger Alkalilösung und hierauf mit wässriger Salz- oder Schwefelsäurelösung gereinigt; hiernach werden die Cellulosen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und bei 40° getrocknet. Diese Cellulosen werden einige Zeit mit verdünnten wässrigen Lösungen von Phosphor-Schwefelsäurehydraten durchtränkt, welche man z. B. erhält, wenn man zu wässriger Phosphorsäure von 33 % P_2O_5 -Gehalt so lange Schwefelsäuremonohydrat hinzufügt, bis die Lösung 20% H_2SO_4 -Gehalt aufweist; die Menge des angewendeten Phosphor-Schwefelsäurehydrats soll nicht mehr betragen, als nöthig ist, die Cellulosen vollständig zu durchfeuchten; die Dauer der Einwirkung genügt, wenn die Fasern aufzuquellen beginnen. Alsdann wird die Masse mit doppelt gewässerter Schwefelsäure behandelt, und zwar vermittelt Knetens in einem Knetwerk, und dadurch eine gleichmässiger Einwirkung erzielt. Ist die Masse homogen geworden, so stellt sie einen zähen Teig dar. In diese Masse wird nun reines concentrirtes Phosphorsäurehydrat eingebracht und durch Kneten gleichmässig in dem Teig vertheilt; dieser verwandelt sich hierbei in einen glashell durchscheinenden zähen Syrup, welcher sich leicht in Fäden ausziehen lässt. Zwecks Erzielung einer grösseren Beständigkeit in der Zusammensetzung dieser Masse ist es vortheilhaft, gewisse Umlagerungen in derselben vorzunehmen, die darin gipfeln, die schnelle selbstthätige Ueberführung der sauren Cellulosen in Dextrin bezw. Zuckerkörper zu verlangsamten bezw. aufzuhalten. Dies erzielt man

1. durch Hinzukneten einer wässrigen Phosphorsäure von 45% H_3PO_4 -Gehalt. Letztere spaltet die vorhandenen gelösten sauren Cellulosen in säureärmere Cellulosekörper, die beständiger und langsamer umwandlungsfähig sind.

2. An Stelle von wässrigen Säurelösungen können erfolgreich die Phosphor-, Schwefel- oder Salpetersäureester des Aethylalkohols oder Glycerins verwendet werden. Diese Ester wirken auf die vorhandenen sauren Cellulosen Säure abspaltend, indem sie unter Vereinigung mit dem abgespaltenen Säurekomplex Aethersäuren bilden.

3. Schwieriger kann eine derartige Umlagerung erzielt wer-

den, indem man in die Masse in kleinen Antheilen absoluten Alkohol oder Glycerin hineinrührt und das Ganze rasch verknetet (wobei Esterbildung eintritt), bis die Masse die gewünschte Konsistenz erreicht hat.

Patent-Ansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung einer verspinnbaren Masse aus Cellulose oder Holzstoff, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien nach vorangegangener Reinigung der Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure bezw. der folgeweisen Einwirkung dieser Agentien ausgesetzt werden, bis ein zäher Syrup entstanden ist, der zu Fäden ausgezogen wird.

2. Die Behandlung des nach Anspruch 1. hergestellten Syrups mit den Aethyl- bezw. Glycerin-Estern der Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder mit Alkoholen.

In einem Artikel im „Textile Record of America“ 1896, Seite 815 und 817 empfiehlt der Erfinder die Nachbehandlung der Fäden mit einer wässrigen Lösung von Chromgelatine; eine dünne, auf dem Faden zurückbleibende Schicht davon ertheilt dem Faden nach dem Trocknen hohen Glanz und macht ihn wasserunlöslich.

Nach Pauly.

Wichtiger als die eben besprochenen ist das nun folgende Pauly'sche Verfahren. Dem deutschen Patent entsprechen folgende Auslandspatente:

Französisches Patent: 272 718 vom 1. December 1897.

Englisches Patent: 28 631 ¹⁸⁹⁷.

Amerikanisches Patent: 617 009 von Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen.

Dr. Hermann Pauly in M.-Gladbach.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus in Kupferoxydammoniak gelöster Cellulose.

Deutsches Reichs-Patent 98 642 Klasse 29 vom 1. December 1897 ab.

Zur Herstellung künstlicher Seide hat man im Allgemeinen die Anwendung von Lösungen der Nitrocellulose vorgeschlagen, welche ev. noch mit Oelen oder dergl. gemengt wurden, um angeblich den Glanz des Endproduktes zu erhöhen. Da diese Nitro-

cellulose aber äusserst leicht verbrennlich ist, hat man entweder den betreffenden Lösungen reducirende Agentien beigemischt, um eine Denitrirung des künstlichen Fadens zu bewirken, oder man hat auch diese Denitrirung durch Anwendung von entsprechenden Chemikalien für den schon fertigen Faden zu erzielen versucht, um so eine von Nitrokörpern freie Masse zu erhalten. Da nun einer solchen Herstellungsweise sich Schwierigkeiten bezüglich einer genügenden Denitrirung entgegenstellten, so ist auch schon vorgeschlagen worden, von der reinen Cellulose auszugehen und diese mit Hülfe von Schwefelsäure und Phosphorsäure in einen zähen Syrup zu verwandeln, welcher zu Fäden geformt werden soll. Ein derartiges Verfahren hat bis jetzt keinen Eingang in die Praxis gefunden. Aus einer solchen zähen dicken Gallerte lassen sich künstliche Fäden, welche den natürlichen Seidenfäden in ihrer äusseren Beschaffenheit gleichkommen, in der Praxis nicht erzielen. Auch lassen sich zu diesem Zweck nicht die für die Herstellung von Cellulosefäden behufs Erzeugung von Glühlampenkohlenfäden vorgeschlagenen Chlorzinkcelluloselösungen benutzen.

Es wurde festgestellt, dass mit Hülfe aller dieser vorgeschlagenen Lösungen Fäden, welche einen wirklichen Ersatz der natürlichen Seide darstellen, nicht erhalten werden können, sondern dass diese Lösungen sich höchstens für die Herstellung von Kohlenfäden eignen. Es gelang nicht, aus diesen Lösungen die zur Herstellung von künstlicher Seide erforderlichen Fäden von etwa 0,004 bis 0,009 mm Durchmesser zu erzeugen, während die aus künstlichen Cellulosefäden hergestellten Kohlenfäden bei gleicher Länge das tausendfache Volumen haben. Es zeigte sich, dass solche Lösungen nicht geeignet sind, um sie durch hinreichend feine Oeffnungen hindurchfliessen lassen oder pressen zu können und dabei einen ununterbrochenen haltbaren Faden von der verlangten Feinheit zu erzeugen. Ausserdem war der 60 bis 80% betragende und mit Alkohol auszuwaschende Gehalt an Chlorzink für die Verwendbarkeit und Haltbarkeit der Fäden hinderlich. Es ist daher über anderweitige Versuche, mittels einer Lösung von Chlorzinkcellulose künstliche Seide herzustellen, nichts bekannt geworden.

Weiterhin angestellte Versuche zeigten ferner, dass bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, welches genügend Cellulose aufzulösen vermag und bei welchem die erzeugte Lösung die

geeignete Konsistenz und Fähigkeit, filtrirt zu werden, besitzt, die Herstellung genügend feiner und haltbarer, den Seidenfäden ähnlicher Fäden möglich ist. Es gelang dies bei der Anwendung einer geeigneten Kupferoxydammoniaklösung, mit deren Hülfe man bisher nur durch Eintrocknen in Schalen Häutchen erzeugen konnte, die alsdann in Streifen zerschnitten wurden und als Rohmaterial für Glühlampenkohlenfäden Verwendung finden sollten, ihrer schwierigen Herstellung halber jedoch nie in die Praxis eingeführt wurden.

Es wurde nun gefunden, dass man mit Hülfe des Kupferoxydammoniaks im Stande ist, die für die Herstellung künstlicher Seide nothwendigen, früher angegebenen Bedingungen zu erfüllen und so unter Anwendung billiger und in einfacher Weise in nutzbarer Form wiedergewinnbarer Chemikalien den bei der Kunstseideherstellung aus Nitrocellulose über die Nitrocellulose bisher eingeschlagenen Umweg zu vermeiden, bei welchem kostspielige Stoffe wie Salpetersäure, Alkohol, Aether und Denitrirungsmittel verwendet werden. Für die Herstellung der künstlichen Seide hat es sich weiterhin als eine nothwendige Bedingung erwiesen, die Zersetzung der gelösten Cellulose zu vermeiden.

Die Ausführung der Erfindung mag an folgendem Beispiel näher erläutert werden.

Cellulose irgend welcher Herkunft wird zunächst durch Waschen mit verdünnter Alkalilösung entfettet, sorgfältig getrocknet und darauf in Kupferoxydammoniaklösung gelöst. Diese kann zweckmässig durch Einwirkung von Luft auf metallisches Kupfer in Gegenwart von Ammoniakwasser ev. unter Zusatz eines sich nicht lösenden elektronegativeren Metalles, wie z. B. Platin, oder unter Mitwirkung des elektrischen Stromes erzeugt sein, wobei man auch die Luft durch reines Sauerstoffgas ersetzen kann. Die Lösung enthält vortheilhaft mindestens etwa 15 g Kupfer und etwa das Zehnfache an Ammoniakgas im Liter. Man löst etwa 45 g Cellulose oder auch etwas mehr in einem Liter einer solchen Kupferoxydammoniakflüssigkeit auf. Die vollständige Lösung erfordert etwa 8 Tage. Da die Löslichkeit der Cellulose in Kupferoxydammoniaklösung mit steigender Temperatur abnimmt, andererseits dagegen die Zersetzung der Cellulose in obiger Lösung mit steigender Temperatur zunimmt, so ist es zweckmässig, die Lösungsgefässe möglichst kühl zu halten. Um nun eine derartige,

bei möglichst niedriger Temperatur hergestellte Lösung zur Bereitung künstlicher Seide verwenden zu können, ist es erforderlich, dass die Lösung vollkommen homogen ist, so dass sie vor ihrer Verwendung sorgfältig filtrirt werden muss. Als Filter können Gewebe aus Wolle, Schiessbaumwolle, Glaswolle, auch kann Sand Verwendung finden. Die Filtration kann mittels Nutsche oder Centrifuge ausgeführt werden.

Die Lösung tritt dann durch feine Oeffnungen in eine die Cellulose abscheidende Fällflüssigkeit, z. B. verdünnte Essigsäure. Die abgeschiedenen Cellulosefäden werden auf eine in einem Bad von verdünnter Säure, z. B. Essigsäure, rotirende Walze nass aufgewickelt, nach Entfernung des Kupfers und des Ammoniaks, welche beide aus diesem Bade als die entsprechenden Salze wiedergewonnen werden, werden die Fäden von der Walze abgehaspelt und bei diesem Abhaspeln durch warme Luft oder erwärmte Walzen getrocknet und dann gespult.

Im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren der Herstellung künstlicher Seide, bei welchem man die Benutzung solcher Lösungen für nöthig hielt, deren Lösungsmittel (wie Alkohol, Aether) leicht verdampft und ausserdem verloren geht, wird nach vorliegendem Verfahren die Kunstseide auf nassem Wege unter vollständiger Wiedergewinnung der zur Verwendung gelangenden Chemikalien hergestellt. Auch dieser Umstand macht das Verfahren vorliegender Erfindung technisch brauchbar.

Gewünschtenfalls kann man mit der Cellulose auch noch Seidenabfälle auflösen oder auch Substanzen zufügen, welche zur Beschwerung sowie zur Erhöhung des Glanzes, der Festigkeit etc. dienen, was jedoch nicht zum Wesen der Erfindung gehört, welches darin besteht, eine vollkommene homogene Celluloselösung von geeigneter Konsistenz zu verwenden, bei deren Herstellung eine Zersetzung der Cellulose vermieden ist.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, darin bestehend, dass man eine bei niedriger Temperatur hergestellte Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak aus feinen Oeffnungen in eine diese Lösung zersetzende Flüssigkeit (z. B. Essigsäure) austreten lässt, wobei die Fäden ev. auf eine in dieser Flüssigkeit rotirende Walze aufgehaspelt werden.

Ein zur Ausführung des obigen Verfahrens dienender Apparat ist in der schweizerischen Patentschrift 16 077 von Fremery und Urban beschrieben. Da der Apparat wesentlich Neues nicht bringt, sei hier nur darauf hingewiesen.

Nach Despaissis.

Mit dem Pauly'schen Verfahren stimmt das folgende im Wesentlichen überein:

Louis Henri Despaissis:

Neues Verfahren zur Darstellung künstlicher Seide.

Französisches Patent 203 741 vom 9. Mai 1890.

Das neue Verfahren zur Darstellung der künstlichen Seide unterscheidet sich wesentlich von allen bisher vorgeschlagenen durch die Natur der Ausgangsmaterialien, durch die bei dem Verfahren eintretenden Reaktionen und durch das erzielte Resultat. Man hat bisher verschiedene Methoden für die Herstellung künstlicher Fäden, die das Aussehen von Seide haben und sich spinnen und weben lassen, vorgeschlagen. Alle diese Verfahren gründen sich auf die Anwendung der Nitrocellulose, die in Aetheralkohol (als Kollodium) oder in Eisessig oder in irgend einem anderen Lösungsmittel gelöst verwendet wird. Wegen der Verwendung des Pyroxylyns sind alle diese Verfahren gefährlich. Durch die Denitrungsverfahren ist die Entflammbarkeit der aus Nitrocellulose hergestellten Gewebe nur theilweise aufgehoben, ein Theil der angewendeten Salpetersäure bleibt trotzdem immer noch in dem Produkt. Man sah sich genöthigt, dem Produkt unverbrennliche oder schwer verbrennliche Substanzen zuzusetzen (Phosphate, Silikate, Thonerdesalze oder Gelatine und Aehnliches), diese Körper beeinflussen aber die Beschaffenheit des erzeugten Produktes, nicht zu reden von den Umständlichkeiten, welche ihre Anwendung mit sich bringt. In dem neuen Herstellungsverfahren, welches den Gegenstand des vorliegenden Patentes bildet, ist die Anwendung des Pyroxylyns ganz vermieden. Das Ausgangsmaterial bildet reine Cellulose (Baumwolle, Holzfaser, Stroh). Diese Cellulose wird in Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagens) aufgelöst, und diese Lösung lässt man aus kapillaren Oeffnungen austreten, deren Querschnitt der gewünschten Dicke des Fadens entspricht. Der austretende Strahl der zähen Celluloselösung kommt in ein

chemisches Bad, z. B. verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Alkohol, verdünnte Karbolsäure u. s. w., welches sofort die Cellulose in einen festen Faden umwandelt und einen Theil des Kupfers und Ammoniaks wegnimmt. Durch ein beliebiges System von Winden, Spulen, Trommeln gelangt der Faden in verdünnte Salzsäure, wo durch chemische Einwirkung und durch Osmose der Rest von Kupfer und Ammoniak unter Bildung von leicht löslichem Kupferchlorid und Chlorammonium weggenommen wird. Dieses Salzsäurebad kann durch jedes andere Bad ersetzt werden, welches chemisch ebenso wirkt, mit Kupfer und Ammoniak lösliche Verbindung giebt und die Cellulose ausfällt. Man könnte ebenso gut heisses Wasser benutzen und das Kupfer elektrolytisch wiedergewinnen. Ist die elektrolytische Wiedergewinnung des Kupfers ausgeschlossen, so muss dies auf chemischem Wege aus seinen Lösungen gefällt werden. Den durch die methodischen Waschungen gereinigten Faden trocknet man in einem Trockenapparat oder durch heisse Luft. Man braucht ihn dann nur auf Trommeln oder Spulen aufzuwinden, von denen er später abgehaspelt und zu Strähnen verarbeitet wird, die dann wie Kokonfäden gefärbt, verwoben und versponnen werden. Um die künstliche Seide der natürlichen in der Zusammensetzung noch ähnlicher zu machen, kann man der Celluloselösung thierische Substanzen, wie Albumin, Seidenabfälle u. dergl. zusetzen, die sich leicht in Kupferoxydammoniak lösen und an der Bildung des Fadens theilnehmen. Auch kann man den Faden nach völligem Auswaschen in eine sehr verdünnte Albuminlösung tauchen. Um die Auflösung der Cellulose zu beschleunigen ist es gut, sie vorher von den begleitenden fettigen und harzigen Substanzen zu befreien, sie möglichst fein zu vertheilen und die Mischung oft zu rühren. Die Lösung filtrirt man über Sand oder Asbest, um sie vom Ungelösten zu befreien.

Das vorstehende Verfahren kann auch angewendet werden auf die Behandlung von Fäden oder Geweben aus Baumwolle, Leinen, Ramie, Hanf oder jedem andern aus Cellulose bestehenden Textilmaterial, um diesem das Aussehen von Seide zu geben. Man lässt die Fäden oder Gewebe längere oder kürzere Zeit mit Kupferoxydammoniaklösung in Berührung, so dass ihre Oberfläche mehr oder weniger stark angegriffen wird. Unmittelbar darauf kommen die behandelten Materialien in ein Koagulirungsbad, dar-

auf in ein Wasch- und Reinigungsbad und werden dann getrocknet. Sie haben dann das Aussehen von Seide¹⁾). Auch Papier kann ebenso behandelt werden.

Vorstehendes Patent ist vollständig erst durch eine Veröffentlichung von J. Persoz in der *Revue générale des matières colorantes*, 1899, No. 27, Seite 86—89 bekannt geworden.

Nach Dreaper und Tompkins.

William Porter Dreaper, Braintree, und Harry Kneebone Tompkins, West Dulwich.

Englisches Patent 17901¹⁸⁹⁷.

Unsere Erfindung bezieht sich auf die Herstellung seidenähnlicher Produkte, die dadurch erzeugt werden, dass Cellulose in bekannter Weise²⁾ in Zinkchlorid oder anderen Zinksalzen, die eine ähnliche hydrolytische Wirkung besitzen, oder in einem Gemisch solcher Salze aufgelöst wird. Der Lösung können bis zu 5% geeignete Salze der alkalischen Erden, z. B. Calciumchlorid, zugesetzt werden; man spritzt die Lösung in eine die Cellulose als zusammenhängenden Faden ausfallende Flüssigkeit, z. B. Alkohol oder Aceton, welche die anorganischen Salze auflöst. Die Erdalkalisalze werden zugesetzt um die Auflösung der Cellulose zu regeln und dem Faden grössere Festigkeit zu geben.

Beim Spritzen der feinsten Fäden ist es nothwendig, die Celluloselösung zu erhitzen, bis sie flüssig genug ist; man erreicht dies dadurch, dass man die Ausflussröhren durch heisses Wasser oder Dampfschlangen erwärmt.

Da es unmöglich ist, sehr feine Fäden getrennt aufzuwinden und weiter zu verarbeiten, spritzen wir sie in Gruppen und vereinigen oder zwirnen die Fäden jeder Gruppe zusammen, um gleich nach dem Spritzen, vor oder während des Aufwindens einen zusammengesetzten Faden zu haben; auf diese Weise erhält unser Produkt den Glanz und die Weichheit der abgekochten Seide und wird zugleich fest genug, um das Aufwinden und die weitere Behandlung zu ertragen. Letztere besteht im Waschen, Färben, Trocknen und Wasserdichtmachen. Das Waschen muss bis zur

¹⁾ Vergl. hierzu die Verseidungs-Verfahren.

²⁾ Vergl. die englische Patentschrift 16 805¹⁸⁸⁴.

vollständigen Entfernung der Reagentien geschehen, entweder in der Fällflüssigkeit oder in Wasser, während die Fäden sich noch auf den Trommeln befinden oder wenn sie schon abgenommen und zu Strähnen geformt sind. Gefärbt und unempfindlich gegen Wasser werden die Fäden durch die bei Seide oder Baumwolle üblichen Mittel, sie können für sich oder mit anderen Fasern oder Fäden verwoben werden. Um gefärbte Fäden zu erhalten empfiehlt es sich, gefärbte Cellulose aufzulösen oder der Celluloselösung geeignete Farbstoffe oder Lacke vor dem Spritzen zuzusetzen. Man erzielt so gleichmässige Färbungen als durch das Färben der Stränge. Um die Fäden unempfindlich gegen Wasser zu machen, setzt man der Celluloselösung Mittel zu, die beim Trocknen oder durch chemische Agentien mehr oder weniger unlöslich werden. Z. B. setzt man der Celluloselösung Gelatine zu und macht sie dann durch die bekannten Mittel unlöslich. Das Trocknen muss unter beträchtlicher Streckung der Fäden erfolgen. Um sparsam zu arbeiten, gewinnt man Alkohol und Aceton aus den Fällflüssigkeiten durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur wieder. Zur Wiedergewinnung der anorganischen Salze erhitzt man den Destillationsrückstand in einem offenen Kessel, bis der Siedepunkt bei 140° C. liegt, und oxydirt die organische Substanz durch allmählichen Zusatz von Zink- oder Baryumchlorat weg. Das Baryum fällt man als Sulfat, der Niederschlag wird durch Absitzenlassen oder Filtriren entfernt. Auch kann man die Oxydation durch Durchleiten von Chlor bewirken. Die Lösung von Zinkchlorid ist dann wieder gebrauchsfertig. Aehnlich verfährt man, wenn Zinkbromid oder -jodid verwendet ist. Ist Zinknitrat angewendet worden, so wird der Rückstand zur Trockne eingedampft und so hoch erhitzt, dass alle organische Substanz vollständig zerstört ist.

Mit dem vorstehenden Patent stimmt das amerikanische Patent 625 033 von J. F. Hoyne fast vollkommen überein.

Nach Fremery und Urban.

Kurz erwähnt seien hier noch einige auf die Darstellung künstlicher Seide aus Cellulose bezügliche Verfahren der Firma Fremery und Urban in Oberbruch bei Aachen.

Das Verfahren ihres französischen Patentes 286 692 vom 10. März 1899 besteht darin¹⁾, dass die in Kupferoxydammoniak oder Chlorzink gelöste Cellulose (Baumwolle) in Fäden übergeführt wird, welche auf Walzen aufgewickelt und dann in gewöhnlicher Weise oder im Vakuum oder unter Zuführung eines Luftstromes bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet werden. Genauer ist über dies Verfahren, welches auch in Deutschland zum Patent angemeldet sein soll, nicht bekannt.

Das Verfahren des französischen Patentes 286 925 vom 17. März 1899 derselben Firma besteht darin, dass die zu verarbeitende Cellulose einer mehr oder weniger energischen Bleichung unterworfen oder durch Behandeln mit 3%-iger Schwefelsäure und darauffolgendes Trocknen in Pergament übergeführt wird. Die Auflösung in Kupferoxydammoniak geht dann schneller von statten und es werden konzentriertere Lösungen erhalten²⁾.

Ueber die Verfahren der englischen Patente der genannten Firma 6557¹⁸⁹⁹ (Lösung von Cellulose), 6641⁹⁹ (Waschen von Cellulosefäden), 6735⁹⁹ (Behandlung von Celluloseprodukten) ist zur Zeit Näheres noch nicht bekannt.

Vergleiche hierzu auch den Nachtrag.

Herstellung von Viskoid.

An die Herstellung künstlicher Seide aus Cellulose schliesst sich die Herstellung aus dem als „Viskose“ bezeichneten wasserlöslichen Cellulosexanthogenat an. Es seien zunächst die auf die Darstellung dieses Produktes bezüglichen Patente angeführt.

Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle in London (England).

**Herstellung eines in Wasser löslichen Derivats der
Cellulose, genannt „Viskoid“.**

Deutsches Reichs-Patent 70 999 Klasse 8 vom 13. Januar 1893 ab.
Entsprechendes Englisches Patent 8700 vom Jahre 1892.

Es ist bekannt, dass Cellulose auf verschiedene Weise in Lösung gebracht werden kann, dass sie aber dabei in den meisten

¹⁾ Oesterreichische Wollen- und Leinen-Industrie 1899, Seite 827.

²⁾ Moniteur scientifique 1899, Novemberheft, Seite 198.

Fällen chemisch so vollständig verändert wird, dass an eine Wiederabscheidung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften nicht gedacht werden kann. Nur bei Verwendung einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd gelingt dies, und es haben daher Lösungen von Cellulose in diesem Reagens eine gewisse technische Verwendung gefunden. Diese Verwendung ist indessen beschränkt, weil für die meisten Zwecke entweder der Preis des Lösungsmittels zu hoch oder die Gegenwart von Kupfer in der Lösung unzulässig ist. Wir haben nun ein neues Verfahren zur Lösung von Cellulose und ihrer Wiederabscheidung ohne wesentliche chemische Veränderung gefunden, welches billig ist und ein zu mannigfaltigster Verwendung geeignetes Produkt liefert.

Ausgangsprodukt des neuen Verfahrens bildet das wohlbekannte Produkt, welches bei der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Cellulose, der sogen. Mercerisation, entsteht und eine gequollene, durchscheinende Masse bildet, welche aus der Cellulose 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 gelatinirt und alsdann in Wasser löslich wird. Die wässrige Lösung besitzt eine gelbliche Farbe und ist ausserordentlich schleimig. Aus dieser Lösung kann die Cellulose wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften abgeschieden werden.

Im Nachstehenden ist die Methode, derartige Lösungen herzustellen, genau beschrieben. Als Rohmaterial wird Cellulose in irgend einer ihrer vom Pflanzenreich dargebotenen Formen angewendet. Man imprägnirt sie mit einer Natronlauge vom spec. Gew. 1,15, welche 15% Natriumhydroxyd enthält. Man entfernt den Ueberschuss an Lauge durch Auspressen oder Ausschleudern und bringt das feuchte Material, welches alsdann das Drei- bis Vierfache seines Gewichts an Lauge und somit etwa 40 bis 50% an Alkali enthält, in ein geschlossenes Gefäss mit Schwefelkohlenstoff, dessen Menge etwa 30 bis 40% des angewendeten Materials betragen soll. Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 bis 4 Stunden. Der Inhalt der Gefässe kann alsdann in Wasser gelöst werden, wobei kräftiges Rühren erforderlich ist. Die erhaltene äusserst schleimige Lösung enthält ausser der entstandenen wasserlöslichen Verbindung der Cellulose noch die durch

Wechselwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff entstandenen Produkte. Die Gegenwart dieser letzteren ist für die meisten Zwecke gleichgültig, sie können indessen durch die weiter unten angegebenen Mittel beseitigt werden.

Aus der erhaltenen Lösung kann die Cellulose 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 bis 100° C.,
3. durch Oxydation; diese wird schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt.

Giesst man eine Schicht der Lösung auf eine ebene Unterlage, z. B. eine Glasplatte, und lässt sie durch Erwärmung eintrocknen, so bleibt eine durchsichtige Haut von Cellulose zurück, welche noch die miteingetrockneten Salze enthält, von denen sie durch Waschen mit Wasser und verdünnten Säuren befreit werden kann.

Sie kann dann von der Unterlage abgelöst werden und zeigt sich in ihrem gesammten chemischen Verhalten als identisch mit Cellulose. In genau derselben Weise können Gewebe irgend welcher Art, Drahtgeflechte, Papier u. a. m., mit einer zusammenhängenden Schicht von Cellulose überzogen werden.

Wenn es für irgend welche Zwecke erforderlich erscheinen sollte, eine von den Nebenprodukten der Löslichmachung mehr oder weniger freie Celluloselösung zu verwenden, so gelingt die Herstellung einer solchen durch Anwendung eines der nachfolgenden Reinigungsverfahren:

1. die rohe Lösung kann mit irgend einer schwachen Säure, wie z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure, angesäuert und der dadurch in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch Einblasen eines Luftstromes entfernt werden;

2. durch Zusatz einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit wird die vorhandene Natriumschwefelverbindung in unschädliches Thiosulfat und andere farblose Salze übergeführt und gleichzeitig die Lösung gebleicht;

3. endlich kann auch die wasserlösliche Celluloseverbindung als solche entweder durch Kochsalzlauge oder durch starken Alkohol aus ihrer rohen wässrigen Lösung gefällt, durch Waschen mit dem Fällungsmittel und Abpressen von der Mutterlauge befreit und alsdann aufs Neue in reinem Wasser gelöst werden.

Bei Verwendung von reiner Rohcellulose, wie sie z. B. als gebleichter Flachs, gebleichte Baumwolle oder Ramiefaser zu Gebote steht, gelingt es, durch das vorstehende Verfahren eine vollkommene Lösung zu erhalten; werden dagegen die in der Natur vielfach vorkommenden unreinen Cellulosen angewendet, so bleibt die Nichtcellulose ungelöst; so erhält man z. B. bei der Behandlung von Stroh oder Esparto nach unserem Verfahren einen Brei, der ein inniges und für manche Zwecke verwendbares Gemisch aus gelöster Cellulose und anderen Gewebeelementen darstellt.

Bei Verwendung von Kalilauge statt Natronlauge ist das Endergebniss des Verfahrens dasselbe. Die Auflösung der Cellulose ist als eine Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Alkalilösung und Schwefelkohlenstoff auf die Cellulose aufzufassen, und die genannten Reagentien können den Umständen nach auf irgend welche Weise zusammengebracht werden.

Das wasserlösliche Derivat der Cellulose, welches in den nach dem neuen Verfahren erhaltenen Lösungen enthalten ist und aus ihnen auch, wie angegeben, abgeschieden werden kann, bezeichnen wir wegen seiner Fähigkeit, äusserst schleimige Lösungen zu liefern, als „Viskoid“.

Patent-Anspruch: Die Herstellung eines wasserlöslichen Derivates der Cellulose durch gleichzeitige Behandlung oder durch die auf einander folgenden Behandlungen der Cellulose mit wässriger Alkalilauge und mit Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur.

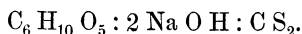
Charles Frederick Cross in London.

Herstellung eines in Wasser löslichen Derivats der Cellulose, genannt „Viskoid“, gemäss Patent Nr. 70 999.

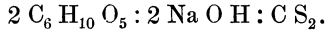
Deutsches Reichs-Patent 92590 Klasse 12 vom 21. November 1896 ab.

Entsprechendes Englisches Patent 4713 vom Jahre 1896.

Ein Uebelstand bei der Verwendung des „Viskoid“ genannten Thiokarbonats der Cellulose, welches nach dem Patente 70 999 dargestellt wird, besteht darin, dass die Lösung einen verhältnissmässig hohen Gehalt an Alkali und Schwefelverbindungen besitzt. Dieser Uebelstand rührt daher, dass zur Herstellung des Thiokarbonats auf 1 Molekül Cellulose 2 Moleküle Natriumhydroxyd erforderlich sind, entsprechend



Das vorliegende Verfahren bezweckt, die Menge des zur Herstellung des Cellulosethiokarbonats nothwendigen Alkalis zu verringern, und erreicht dies dadurch, dass die Cellulose vor der Einwirkung des Alkalis einer Behandlung mit verdünnten Säuren bei höherer Temperatur (100 bis 140°) unterworfen wird. Bei Benutzung einer so vorbereiteten Cellulose ist nur die Hälfte der bei dem älteren Verfahren erforderlichen Menge von Reagentien nothwendig, indem das Verhältniss der Reagentien wie folgt ausgedrückt wird:



Die Lösung „Viskoid“, welche durch Behandlung der mit Säuren vorbereiteten Cellulose mit Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff erhalten wird, besitzt die gleichen Eigenschaften wie die nach dem Patent 70 999 erhaltene. Die grosse Verminderung des Gehaltes an Alkali und Schwefel erleichtert aber die Anwendung des Produktes für viele Zwecke, welche bei dem Alkali- und Schwefelgehalte des früheren Produktes ausgeschlossen waren.

Die Vorbereitung der Cellulose zur Herstellung des Thiokarbonats nach dem Patente 70 999 kann in folgender Weise ausgeführt werden:

1. die faserige Cellulose (Halbstoff, Ganzstoff, Lumpen, Papier u. s. w.) wird mit verdünnten Säuren (2% H Cl oder H₂ S O₄) einige Stunden gekocht; oder auch, die wässrige Säure wird zum Sieden erhitzt, die Cellulose unter stetigem Umrühren zugegeben, bis die Substanz in die spröde Modifikation übergegangen ist.

2. Die Cellulose wird mit der verdünnten Säure (2% H Cl) getränkt, sodann gepresst oder in einer Schleudermaschine von der überschüssigen Flüssigkeit befreit. Sie wird jetzt bei einer Temperatur von 60 bis 80° getrocknet. Das Trocknen wird in der Weise vorgenommen, dass das Material in gleichmäßigem Zustande gehalten wird. Während des Trocknens geht die Cellulose in die spröde Modifikation über.

3. Die Cellulose wird in einem Digestor mit dem fünffachen Gewicht verdünnter Säure (1% H₂ S O₄ oder 0,5% H Cl) bei hoher Temperatur (120 bis 140°) kurze Zeit digerirt.

Das Produkt wird ausgewaschen, um es so von zurückbleibender Säure zu befreien, und so lange gepresst, bis der Wassergehalt auf 40 bis 50% gesunken ist. Die Masse wird dann auf Alkalicellulose verarbeitet. Hierbei ist zu beachten, dass die

Zusammensetzung der mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion zu bringenden Alkalicellulose vortheilhaft den folgenden Grenzen entspricht:

Cellulose . . .	40 bis 50%
Natronhydrat . .	10 - 12 -
Wasser . . .	50 - 38 -

Die Natronlauge wird in entsprechender Menge und Koncentration je nach dem Wassergehalte der wie vorstehend beschrieben behandelten Cellulose zugegeben. Die Masse wird dann in einem Kollergang oder in einer Mühle zermahlen, bis ein Produkt von gleichmässiger Zusammensetzung erhalten wird.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Herstellung von Cellulose-thiokarbonat gemäss dem durch das Patent 70 999 geschützten Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulose zunächst mit verdünnten Säuren bei Temperaturen bis 140° behandelt wird, so dass nur die Hälfte der nach dem Patent 70 999 nothwendigen Menge Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff zur Ueberführung in das „Viskoid“ genannte Produkt erforderlich ist.

Ueber die technische Darstellung von Viskose vergl. auch Ferenczi, Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 11—14.

Die Darstellung künstlicher Fäden aus Viskose beschreibt Charles Henry Stearn in dem englischen Patent 1020 vom Jahre 1898 und dem Deutschen Reichs-Patent 108 511.

Charles Henry Stearn.

Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viskose.

Deutsches Reichs-Patent 108511 Kl. 29, patentirt vom 18. Oktober 1898 ab.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verarbeitung des im Handel unter dem Namen „Viskoid“ oder „Viskose“ erhältlichen wasserlöslichen Cellulosederivates zu Fäden, Bogen, endlosen Längen u. s. w. für verschiedenartige Verwendung, z. B. als Bögen 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 passirt, welches aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, bereitet ist.

In der Anwendung eines Fällbades aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, besteht das Wesen der vorliegenden Erfindung.

Die Darstellung des wasserlöslichen Cellulosederivates „Viskoid“ (Viskose) ist durch die Patentschrift 70999 bekannt geworden; ebenso die Möglichkeit, das Derivat vermitteltst Kochsalzlauge oder starken Alkohols aus seiner Lösung zu fällen. Die Patentschrift beschreibt die zur Reinigung der Viskose ausgeführte Fällung mit Alkohol.

Es wurde festgestellt, dass, wenn man zur angegebenen Verarbeitung des Viskoids ein Fällbad aus Kochsalz, Alkohol bezw. den übrigen für die Fällung von Cellulose bekannten Reagentien benutzt, die geformte (fadenförmige, bogenförmige u. s. w.) Ausfällung noch längere Zeit einen klebrigen Zustand beibehält, ausserdem das Ausziehen der Viskoselösung aus der Formöffnung (Loch, Schlitz) langsam erfolgen muss. Es wurde dann gefunden, dass diese und andere die technische Verwendung zum vorliegenden Zwecke beeinträchtigenden Uebelstände wirksamst behoben werden, wenn man zur Fällung Ammonsalze, insbesondere Chlorammonium, anwendet. Durch die Behandlung mit diesen Mitteln verschwindet sofort die Klebrigkeit, derart, dass die Fäden sofort verzwirrt und aufgespult, die Films u. s. w. sogleich aufgebäumt werden können. Zugleich besitzt das gefällte Material eine solche Festigkeit, dass die Bildung einer nur oberflächlichen Haut schon gestattet, die Fäden sehr rasch auszuziehen. Es wird hierdurch ermöglicht, die Erfindung so auszuführen, dass man durch sehr rasche Passage die Form giebt und dann die Vervollständigung der Umwandlung bis in den innersten Kern durch eine Nachbehandlung mit Ammonsalzlösung bezw. Chlorammonium bewirkt. Es wurde sehr zweckmässig gefunden, die Nachbehandlung in der Art auszuführen, dass man anfangs mit kalter, dann mit kochender Lösung behandelt.

Der Erfinder schreibt den ganz wesentlichen technischen Fortschritt, der im Obigen dargelegt ist, der stattfindenden eigenthümlichen Reaktion zu: es bildet sich nämlich durch die Einwirkung des Ammonsalzes bezw. Chlorammoniums ein absolut alkali-freies Thioprodukt (10 bis 17% Schwefelgehalt auf Cellulose be-

rechnet), welches als Cellulose-Ester der Cellulosexanthogensäure angesprochen wird.

In Ausführung der Erfindung wird am zweckmässigsten in der nachstehenden Weise verfahren:

Zur Bereitung der Viskose wird reinste gebleichte Cellulose von möglichst lockerer Struktur genommen und die wässrige Lösung des durch die Alkali- und Schwefelkohlenstoffbehandlung erhaltenen Produktes nach längerem, unter Kühlung vorgenommenem Rühren sorgfältig filtrirt, wonach man die Lösung noch mittelst Luftpumpe entlüften kann.

Die filtrirte Lösung, welche man sehr zweckmässig mit einem Gehalt von 9,5 bis 10% an Cellulose herstellt, wird nun in der bekannten Weise zur Herstellung von Fäden durch ein feines Loch, zur Herstellung von Bogen, Films u. s. w. durch einen feinen Schlitz in das Chlorammoniumbad gespritzt und der Faden bezw. der Film im Bade aufgespult oder aufgebäumt, oder man lässt das Gebilde sich lose auf dem Boden des Bades anhäufen. Zur Herstellung längerer Bahnen bezw. Films breitet man zweckmässig die Celluloselösung auf eine durch das Bad sich bewegende Unterlage aus, indem man sie ausserhalb des Bades auf letztere auffliessen lässt und von dieser das Produkt innerhalb des Bades beständig durch Aufbäumen ablöst.

Am zweckdienlichsten hat sich die Anwendung eines Chlorammoniumbades von 1,050 bis 1,060 spec. Gew. ergeben.

Das Produkt wird nunmehr etwa 6 bis 12 Stunden lang in ein kaltes, frisches Chlorammoniumbad gelegt und hiernach einige Minuten lang mit Chlorammonium gekocht. Schliesslich befreit man durch Kochen mit Wasser von anhaftendem Chlorammonium.

Es empfiehlt sich, das Produkt der folgenden Nachbehandlung zu unterziehen: Man taucht einige Zeit in eine kochende Lösung von Natriumkarbonat (Waschsoda), wäscht mit Wasser, behandelt mit einem Bleichbad (z. B. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium), bis die Färbung weggenommen ist, wäscht gründlich mit Wasser, behandelt mit verdünnter Säure, wäscht wieder und trocknet unter Gespannthalten.

Die erhaltenen Produkte sind durchaus ebenmässig und von befriedigender Stärke; sie ertragen die Behandlung mit einer heissen, starken Sodalösung (Seifenlösung) und sind zu einem äusserst billigen Preise herstellbar.

Patent-Ansprüche: 1. Ein Verfahren, Fäden, Films und dergl. herzustellen durch Passiren einer Viskoselösung in oder durch ein Fällbad, dadurch gekennzeichnet, dass man die filtrirte Viskoselösung in bezw. durch ein aus Ammoniumsalzen, insbesondere Chlorammonium, bereitetes Bad leitet.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, bei welcher das im Passirbad erhaltene Produkt einer Nachbehandlung, zunächst während mehrerer Stunden in einem kalten, schliesslich für einige Minuten in einem kochenden Bade aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, unterzogen wird.

Aus Viskose hergestellte Kunstseide, welche glänzend und sehr fest sein soll¹⁾, scheint noch nicht im Handel zu sein.

Ob Fettsäureester der Cellulose (vergl. die Deutschen Reichspatente 85 329 Klasse 12 vom 12. December 1894, 86 368 vom 11. Oktober 1895, 105 347 vom 26. August 1898, die englischen Patente 9676 vom Jahre 1894, 18 238 vom Jahre 1898, 22 029 vom Jahre 1898), die schon vielfach als Ersatz für Kollodium angewendet werden, sich auch zur Darstellung künstlicher Seide eignen, ist zur Zeit nicht bekannt.

c) Die Darstellung künstlicher Seide aus Materialien thierischen Ursprungs.

Gegenüber den Verfahren, welche künstliche Seide aus Pflanzenstoffen herstellen, nehmen diejenigen, welche Materialien thierischen Ursprungs verwenden, nur einen sehr geringen Raum ein und haben auch bisher nur ganz untergeordnete technische Bedeutung erlangt. Die aus Gelatine hergestellte Vandura-Seide (vielfach auch als Vanduara-Seide bezeichnet) zeigte trotz ihres schönen Aussehens doch so beträchtliche Mängel, dass sie nach kurzer Zeit wieder vom Markt verschwand und jetzt kaum noch zu haben ist. Hauptsächlich mag wohl daran Schuld sein, dass die Gelatine-seide sich nur in der Masse, nicht als fertiger Faden färben lässt und dass sie sich nicht appetiren lässt, sie klebt beim Bearbeiten mit warmen Walzen daran fest.

Die in Betracht kommenden Verfahren sind die folgenden:

¹⁾ Vergl. Ferenczi, Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, Seite 14.

1. *Adam Millar in Glasgow.*

Herstellung von für Textilzwecke geeigneten und in Wasser unlöslichen Fäden und Gespinnsten aus Gelatine.

Deutsches Reichs-Patent 88 225 Klasse 29 vom 11. Juli 1895 ab.

Entsprechende Auslandspatente: Französisches Patent 248830 vom 11. Juli 1895, Englisches Patent 15 522 ¹⁸⁹⁴, Amerikanisches Patent 611 814, Schweizerisches Patent 12 728.

Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung biegsamer und in Wasser unlöslicher Gelatinefäden, welche vermöge ihrer Beschaffenheit für Textilzwecke geeignet sind.

Gelatine im chemischen Sinne, d. h. thierischer Leim, Hausenblase oder auch Handelsgelatine oder dergleichen, wird in heissem Wasser aufgelöst und durch Zusatz von Kaliumbichromat oder ähnlich wirkenden Chemikalien derartig präparirt, dass die Leimsubstanz, wenn sie getrocknet und event. dem Lichte ausgesetzt ist, ihre Löslichkeit in Wasser verliert. Die obige Lösung wird, nachdem sie zur erforderlichen Konsistenz eingedampft ist, in heissem Zustande in ein Gefäss gebracht, dessen Boden mit einer Anzahl feiner, warzenförmiger Oeffnungen ausgestattet ist, aus welchen die Gelatinemasse unter dem erforderlichen Druck in Form der gewünschten Fäden herausgepresst wird.

In den Fig. 20 und 21 ist in zwei rechtwinklig gegen einander gerichteten Schnitten ein zum Ausziehen der Gelatinemasse geeigneter Apparat in schematischer Weise veranschaulicht. Zur Aufnahme der präparirten Leimmasse dient das cylindrische Gefäss A, welches am Boden mit einer Anzahl feiner Röhrchen B versehen ist, je mit einem Absperrhahn B_1 und einer verlängerten Mündung mit sehr feiner Ausflussöffnung.

Nach oben ist das Gefäss A luftdicht mit einem Deckel oder einer Haube C mit zwei Hahnstutzen C_1 C_2 verschlossen, während das Gefäss aussen mit einem ebenfalls cylindrischen Mantel D mit einem Zuflussrohr D_1 und einem Abflussrohr D_2 umgeben ist.

Die dünn auslaufenden Mündungsenden der Rohre B sind durch ein cylindrisches, geschlossenes Gefäss E hindurchgeführt, so dass die Enden der Rohre durch die untere Gefässwand hin-

durchreichen. An seinen beiden Enden ist der Cylinder E mit einem Einlasshahn E_1 und einem Auslasshahn E_2 versehen.

Die Füllung des Gefässes A mit präparirter Leimmasse geschieht durch den Hahn C_1 , welcher darauf geschlossen wird, während die Masse im flüssigen Zustande erhalten wird durch einen Strom von heissem Wasser, welcher in dem äusseren Mantel D durch das Einlassrohr D_1 und das Ablassrohr D_2 cirkulirt. Dieser

Fig. 20.

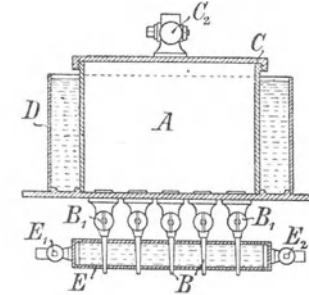
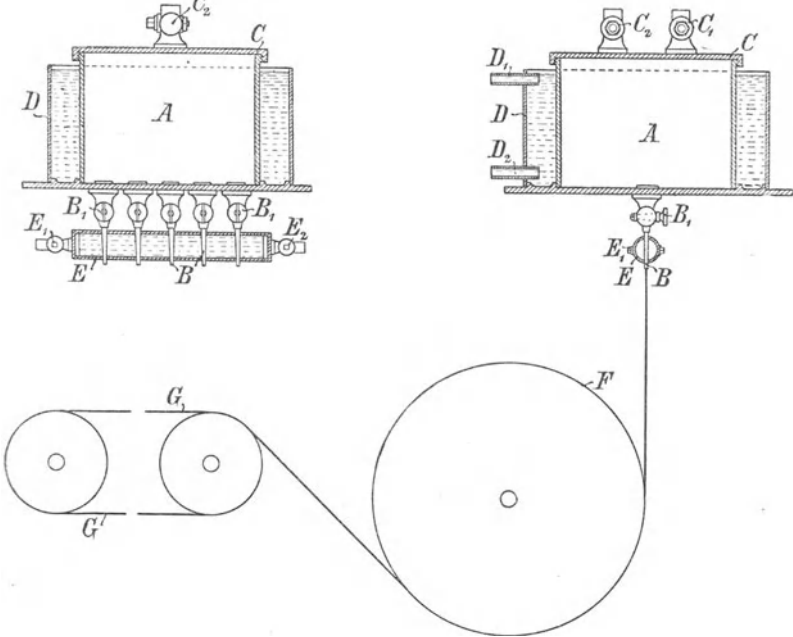


Fig. 21.



Heisswasserstrom ist in der Weise zu reguliren, dass die Temperatur während der Dauer des Processes möglichst genau auf 93° C. gehalten wird.

Der Cylinder E, durch welchen die Mündungsenden der Rohre B hindurchgehen, wird ebenfalls von warmem Wasser durchflossen und durch Regulirung des Ab- und Zuflusses auf 38° C. erhalten, bei welcher Temperatur sich das Ausziehen der Gelatine in Fäden am besten vollziehen lässt.

Bei der Temperatur von 38° C. ist die gehörig concentrirte

Leimmasse bereits zu steif, um ohne Druckanwendung aus den feinen Mündungen der Röhren B auszufließen. Es ist zu diesem Zwecke erforderlich, auf die flüssige Masse in dem Gefäß A einen entsprechenden Druck auszuüben, was am geeignetsten mittels von oben in dasselbe unter passender Druckregulirung eingeführter komprimirter Luft zu bewerkstelligen ist.

Durch den Druck dieser durch den Hahn C₂ eingeführten komprimirten Luft wird die Gelatinemasse mit einer Temperatur von 38° C., d. h. im erstarrenden Zustande, in Form feiner Fäden aus den unteren feinen Mündungen der Rohre B ausgetrieben.

Diese Fäden können von einer Trommel F, deren Umdrehungsgeschwindigkeit entsprechend zu reguliren ist, nach Bedürfniss zu einem noch grösseren Grade von Feinheit ausgezogen werden, und werden von dort auf einem endlosen Tuche G, welches sich in der gleichen Geschwindigkeit wie die Peripherie der Trommel F bewegt, weiter geführt.

Am anderen Ende des Transportbandes G können die fertigen Fäden entweder einzeln abgehaspelt werden oder in der Art von Seidengarn zu mehreren in beliebiger Weise zusammengesponnen werden.

Am vortheilhaftesten ist es, die Chemikalien, welche dazu dienen, die Gelatine in Wasser unlöslich zu machen, wie Kaliumbichromat, Alaun, Chromalaun, Tannin, Gallussäure, Chromsäure, Wolframsäure, sowie die Salze dieser Säuren, Formaldehyd u. dergl., der Gelatinemasse im erwärmten flüssigen Zustande, wie beschrieben, beizufügen, indessen können auch die fertigen Fäden aus Gelatine durch nachträgliche Behandlung mit den oben erwähnten Substanzen in Wasser unlöslich gemacht werden.

Auf die Herstellung der Gelatinemasse in Fadenform haben die erwähnten Chemikalien keinen Einfluss, da sie nur dazu bestimmt sind, in minimalen Mengen angewandt, infolge ihrer chemischen Reaktion die Masse gegen eine spätere Einwirkung des Wassers unempfindlich zu machen; aus diesem Grunde ist es belanglos, ob die Chemikalien der flüssigen Masse beigefügt werden, oder ob die fertigen Fäden durch deren Einwirkung unlöslich gemacht werden.

Die Festigkeit und Steifigkeit der erzeugten Fäden kann nach Bedürfniss durch Zusatz entsprechender Mengen von Glycerin, Ricinusöl oder dergleichen zu der flüssigen Masse modificirt

werden, auch kann diese Masse durch Zusatz fein geriebener Farbstoffe oder flüssiger Farbextrakte nach Belieben gefärbt werden.

Patent-Anspruch: Die Herstellung von für Textilzwecke geeigneten und in Wasser unlöslichen Fäden und Gespinnsten aus Gelatine durch Behandlung derselben mit doppelchromsaurem Kali oder ähnlich wirkenden Chemikalien.

2. *Adam Millar in Glasgow.*

Verbesserungen in der Herstellung von Fäden für Textilzwecke.

Englisches Patent 6700¹⁸⁹⁸ (Schweizerisches Patent 18 042, Amerikanisches Patent 625 345).

Die Erfindung besteht in der Herstellung von Fäden für Textilzwecke aus Eialbumin, Fibrin, der gelatinösen Substanz von Seepflanzen und aus anderen Proteinstoffen. Die betreffende Substanz, aus welcher der Faden gemacht werden soll, wird in ein Gefäß gebracht und durch ein Lösungsmittel, z. B. Wasser, flüssig oder durch Hitze plastisch gemacht. Wenn Kasein aus Milch angewendet wird, löst man es in Eisessig oder einem anderen passenden Lösungsmittel so auf, dass die Lösung etwa 50% Handelskasein enthält. Das Gefäß ist mit feinen Oeffnungen versehen, durch die die Lösung oder die plastische Masse in dünnen Fäden austritt; diese flüssigen oder plastischen Fäden fallen auf ein endloses bewegtes Band von bedeutender Länge, auf welchem sie so weit getrocknet werden, dass sie abgenommen und auf einer Spule aufgewunden werden können. Um die Fäden in Wasser unlöslich zu machen, unterwirft man sie der Einwirkung von Formaldehyd oder von Kalialaun-, Chromalaun- oder Kaliumbichromatlösung oder man behandelt sie nach einem der Prozesse, die zum Unlöslichmachen von Albumin oder Gelatine allbekannt sind und in der Photographie vielfach angewendet werden.

Die Erfindung besteht ferner darin, mit dem Albumin oder analogen Substanzen Metallverbindungen, besonders Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, z. B. Calciumphosphat und Aluminiumphosphat, zu vereinigen. Diese Metallsalze können auch — in Mengen von 5—20% — mit Gelatine allein ohne Zusatz von Albumin oder anderen Proteinsubstanzen verwendet werden. Die aus den genannten Substanzen hergestellten Fäden sind

in ihrer chemischen Zusammensetzung der Seide, Wolle, dem Haar und andern unlöslichen thierischen Produkten ähnlich, sie sind biegsamer, elastischer und fester, als wenn sie aus Gelatine, Albumin oder analogen Substanzen ohne Zusatz der genannten Metallverbindungen hergestellt werden. So giebt z. B. 1 Theil Aluminiumchlorid auf 300 Theile trocknes Albumin der daraus hergestellten Lösung grössere Viskosität und dem daraus hergestellten Faden grössere Festigkeit.

Um den Albuminfaden wasserunlöslich zu machen, setzt man etwa 1% einer 40%-igen Formaldehydlösung der Eiweisslösung zu oder man behandelt die fertigen Fäden mit Formaldehydlösung oder mit den Dämpfen von Formaldehyd.

Zur Ausführung dieser Erfindung verfährt man wie in meinen Patenten 15 522¹⁸⁹⁴ 1) und 2713¹⁸⁹⁷ 2) vom Jahre 1897 angegeben. Wenn Kalialaun, Chromalaun oder Kaliumbichromat zum Unlöslichmachen der Fäden verwendet werden, so wendet man 5% der Lösung an. (?)

Die angegebenen chemischen Substanzen, welche die Eigenschaft haben, Albumin oder Gelatine unlöslich zu machen, können zugleich mit dem Aluminiumchlorid bezw. -phosphat dem Albumin zugesetzt werden oder man behandelt die fertigen Fäden damit. Man setzt z. B. der Flüssigkeit, aus der die Fäden gebildet werden sollen, geeignete Chemikalien zu, welche die Fäden nach dem Trocknen unlöslich machen; oder man windet die Fäden von der Spule auf eine offene Haspel oder bringt sie in Strähne und taucht sie in ein Bad der unlöslich machenden Substanz, oder man bringt die Haspeln mit den Fäden in einen Raum und setzt sie dort der Einwirkung von Formaldehyddämpfen aus.

Die Fäden lassen sich nach den gebräuchlichen Methoden färben³⁾ oder der Farbstoff wird dem flüssigen Material zugesetzt, bevor die Fäden gebildet werden. Wenn es nöthig ist, Hitze anzuwenden, um die Masse flüssig genug zu erhalten, bringt man um das zur Aufnahme der Mischung, aus der die Fäden gebildet

1) Siehe Seite 91—94.

2) Siehe Seite 96—101.

3) Nach Mittheilungen aus der Praxis lässt sich Vandura-Seide nur in der Masse färben. Die Fäden aus Eiweissstoffen würden dem gegenüber einen grossen Vorzug haben. (Verf.)

werden sollen, bestimmte Gefäss einen Wassermantel an, durch den man Wasser von geeigneter Temperatur cirkuliren lässt.

3. *Adam Millar in Glasgow (Schottland).*

Verfahren zur Herstellung von langen Fäden aus Seidenraupen.

Deutsches Reichs-Patent 93 795 Klasse 29 vom 24. Februar 1897 ab.

Entsprechende Auslandspatente: Englisches Patent 2713¹⁸⁹⁷, Amerikanisches Patent 594 888.

Ein wohlbekanntes Produkt wird von den Seidenraupen erhalten durch Verarbeitung der Weichtheile dieser Insektenkörper bei einem bestimmten Lebensalter der Insekten zur Gewinnung der darin enthaltenen gelatinösen Masse. Letztere wird in Fäden ausgezogen und auf Pappen oder ähnliche Unterlagen aufgewickelt, wobei es sich herausgestellt hat, dass diese Fäden im trockenen Zustande sehr zähe und fest sind und im Gebrauch durch Wasser nicht angegriffen werden.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren, diese Art von Fäden in grösseren zusammenhängenden Längen zu gewinnen, so dass sie für viele Gebrauchszwecke geeigneter werden als die verhältnissmässig kurzen Fäden, welche nach den bekannten Arbeitsmethoden hergestellt werden.

Nach dem neuen Verfahren wird die gelatinöse, aus den Körpern der Seidenraupen gewonnene Substanz unter entsprechendem Druck in ein Gefäss gebracht, welches mit feinen Auslassöffnungen oder kleinen Rohransätzen versehen ist, aus denen die Masse in Fadenform austritt und auf ein oder mehrere Tücher oder Bänder ohne Ende gelangt, durch welche die Fäden in zusammenhängende Längen ausgezogen und während der Bewegung genügend getrocknet werden, um in Docken oder Spulen aufgespelt werden zu können. Eine diesem Zwecke dienende mechanische Vorrichtung ist in Fig. 22 in Seiten- und in Fig. 23 in einer Endansicht veranschaulicht.

In einem am unteren Ende mit einem Auslasshahn B versehenen Metallcylinder A bewegt sich mit einer Kolbenstange D ein Kolben C. Die Kolbenbewegung wird durch einen mit einem Gewicht F ausgestatteten Hebel E bewirkt; für das obere Ende der Kolbenstange ist eine Führung G vorgesehen.

Um den Cylinder A befindet sich ein concentrischer Aussenmantel; der Raum zwischen diesem und dem Cylinder ist mit auf geeignete Temperatur erwärmtem Wasser angefüllt. Der Ablasshahn B ist unten mit einem oder mehreren feinen, warzenähnlichen Rohransätzen I versehen. Ausserdem befindet sich über dem Aus-

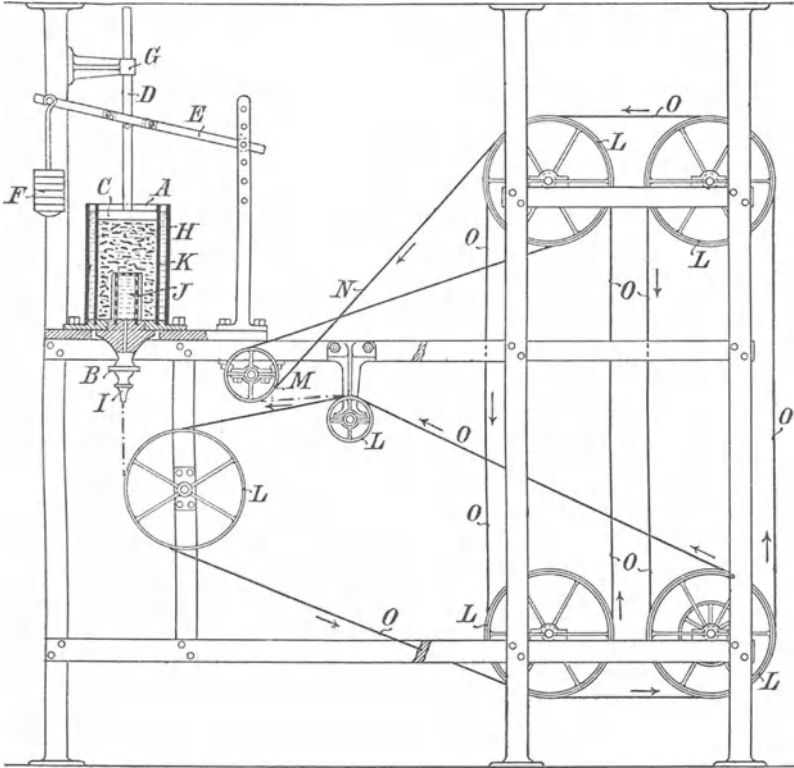


Fig. 22.

lasshahn B innerhalb des Cylinders A ein weiteres Rohrstück J, welches oben geschlossen und mit einer grösseren Anzahl feiner Bohrungen in seinen cylindrischen Wandungen versehen ist. Um das Rohrstück J ist aussen ein Stück feiner Gaze K herumgelegt und unten und oben mit Draht derartig fest verbunden, dass es eine Art Durchschlag bildet.

Der Cylinder A wird mit der gelatinösen Masse der Seiden-
Süvern, Die künstliche Seide.

raupen gefüllt, welche zu diesem Zwecke getödtet werden, wenn sie vollständig ausgewachsen sind und anfangen zu spinnen. Die aus den Raupen herausgenommenen, mit der gelatinösen Substanz gefüllten Weichtheile werden in zwei oder mehrere Stücke zerschnitten und so in den Cylinder gebracht.

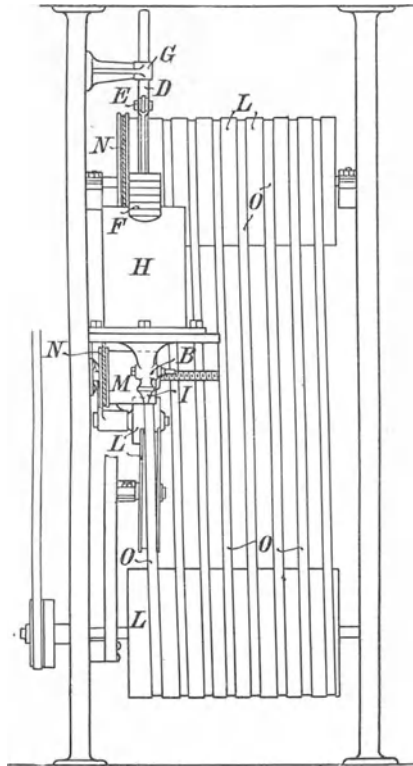


Fig. 23.

Nach genügender Füllung des Cylinders wird der Kolben C in denselben eingesetzt und durch den beschwerten Hebel E herabgedrückt. Wenn nun der Abflusshahn geöffnet ist, wird die flüssige Masse durch das Gazegewebe filtrirt, sich innerhalb des Rohrstückes J ansammeln und unten in Fadenform durch die feinen Rohrmündungen I austreten.

Die Membranen oder Häutchen aus den Weichtheilen sowie

etwaige Fremdkörper sammeln sich auf dem Boden des Cylinders an. Die Gelatinefäden fallen oder werden in anderer Weise auf das Band ohne Ende O gebracht, welches von bedeutender Länge, vielleicht 60 bis 70 m, ist und schraubenförmig über die Gruppen von Trommeln und Riemschieben L gelegt ist, von denen die obere Reihe mittels eines Treibriemens von einer Dampfmaschine oder einem beliebigen anderen Motor ihren Antrieb erhält. Die anderen Reihen von Trommeln oder Riemscheiben werden durch das Band ohne Ende bewegt.

Das endlose Band O ist auf seiner Oberseite mit Firniss oder einem ähnlichen Anstrich überzogen, derartig, dass die Gelatinefäden darauf nicht anhaften, sondern leicht davon abgehoben werden können, wenn das Band die sämtlichen Trommeln ziemlich passirt hat.

Der Raum, in welchem die Maschine arbeitet, ist auf einer Temperatur von circa 27° C. oder mehr zu erhalten, damit die Fäden genügend austrocknen, um sich gut von dem Band O ablösen und auf die kleine Trommel M aufspulen zu lassen. Diese Trommel M wird von einer der Trommelreihen, auf denen das endlose Band läuft, durch eine Schnur oder Riemen N angetrieben, und zwar mit einer dem Band O entsprechenden Geschwindigkeit. Um die oberflächlich getrockneten Gelatinefäden der Luft so lange als möglich auszusetzen, hat diese Spultrommel M auf ihrer Achse hin- und hergehende Bewegung, damit die Fäden in Schraubenwindungen darauf aufgewickelt werden.

Wenn auf der Spultrommel eine genügende Fadenmenge aufgewickelt ist, wird sie herausgenommen und an ihrer Stelle eine neue eingesetzt. Die vollgespulten Rollen werden in einem wärmeren Raume vollständig getrocknet und darauf die Fäden in Strähnen oder Docken gebracht.

Die mit der Gelatinemasse der Seidenraupen immer gemeinschaftlich vorhandene Gummisubstanz kann von den Fäden durch Einweichen oder Kochen in Seifenwasser oder einen anderen ähnlichen zweckentsprechenden Process entfernt werden.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Fäden können als Ersatz für Pferdehaare in der Fabrikation von Sieben, Haargeweben oder von Spitzen, Flechten, Tressen oder anderen Besatzarten, sowie als Ersatz von Borsten in der Bürstenfabrikation Verwendung finden. Für andere Zwecke, bei denen die natürliche

Steifigkeit und Elasticität der so hergestellten Fäden nachtheilig sein würde, können die Fäden in einer ganz besonderen Feinheit hergestellt und durch Zusammenflechten oder Zusammenspinnen von mehreren ein Faden von grösserer Biegsamkeit hergestellt werden. Solche mehrfach zusammengesetzten Fäden können an Stelle von Leinen-, Baumwollen- und Seidengarnen für verschiedene Textilizwecke Benutzung finden.

Die Feinheit der in der beschriebenen Weise aus der Gelatine-masse gewonnenen Fäden ist abhängig von der Weite der Bohrungen der kleinen Ausflussröhrchen, von der Temperatur der Gelatine-masse in dem Cylinder und von der Geschwindigkeit der Bewegung des endlosen Bandes. In dem Zustande, in welchem der Gelatine-faden die Ausflussöffnung verlässt, ist er dehnbar genug, um äusserst dünn ausgezogen werden zu können, bevor er auf das Transportband gelangt.

Die geschilderte mechanische Einrichtung kann auf verschiedene Art verändert und dem Bedürfniss angepasst werden. Eine solche Aenderung würde es z. B. sein, wenn die gelatinöse Masse vor dem Einbringen in den Cylinder von den Häutchen der Weichtheile befreit würde. Es kann dies schnell und in billiger Weise durch Benutzung der bekannten Wasserextractionsapparate geschehen. Eine grössere Menge Seidenraupen kann gleichzeitig in einen solchen mit sehr feinem Gazetuche versehenen Extraktionsapparat gebracht werden, und es wird genügen, den Apparat einige Minuten arbeiten zu lassen, um die Raupen zu tödten, alle flüssige Gelatinemasse auszuziehen und alle Häutchen und fremden Theile in fester Form auf der Filtergaze zurückzulassen. Dieser Rückstand ist leicht zu entfernen und eine weitere Füllung von Raupen zu verarbeiten. Die auf letztere Weise hergestellte flüssige Gelatinemasse kann dann auf einmal in den Cylinder zur Ausziehung in Fäden gebracht und in der beschriebenen Weise verarbeitet werden.

Die flüssige Gelatinemasse kann auch in Behälter gefüllt und in einem Kühlraum bis zur Benutzung aufbewahrt werden, wobei Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur eine genügend niedrige bleibt, um jede Fermentation oder Zersetzung der Masse unmöglich zu machen.

Patent-Anspruch: Ein Verfahren zur Herstellung von seidenen Fäden in grossen Längen durch Verarbeitung von Seiden-

raupen oder der aus ihren Weichtheilen gewonnenen gelatinösen Substanz unter Druck in einem geschlossenen Gefäß mit entsprechend feinen Auslassöffnungen, aus denen die Masse, in Gestalt von Fäden heraustretend, über Trockenbänder oder Rollen weitergeführt und am Ende auf Spulrollen aufgewickelt wird.

d) Die Verseidungsverfahren.

Unter dieser Bezeichnung seien einige Verfahren zusammengefasst, welche die Ueberkleidung thierischer oder pflanzlicher Fasern mit Nitrocellulose oder mit Seidensubstanz zum Gegenstand haben. Es sind dies die folgenden:

Magnier und Doerflinger in Paris (D. R. P. 7275, Klasse 29) nitrirten gereinigte Cellulose, desoxydirten des Nitrirungsprodukt mit schwefliger Säure und behandelten danach mit einer Lösung von Seide in Essigsäure bei 190° und unter der Einwirkung des elektrischen Stromes. (?)

In ihrem Zusatzpatent 10 416, Klasse 29, wandten die Erfinder eine Lösung von Seide in Oxalsäure, Ammoniak, Soda oder Potasche zur Ueberkleidung der vegetabilischen Faser an.

H. R. P. Hosemann in Berlin (D. R. P. 16 110, Klasse 8) tränkte die zu verseidenden Gewebe mit einer alkalischen Lösung von Seide und fällte die Seide durch Schwefelsäure aus.

Aubert in Lyon (D. R. P. 24 795, Klasse 29) gab Pflanzenfasern das Aussehen von Seide dadurch, dass er gereinigte Pflanzenfasern mit Zuckerlösung tränkte, nitrirte und danach mit Gerbsäure und doppeltweinsaurem Antimon behandelte.

Charles Brodbeck in Paris (D. R. P. 64 457, Klasse 8) hydratisirte Baumwolle mit verdünnter Schwefelsäure oder Alkalien und behandelte danach abwechselnd mit einer konzentrirten Lösung von Seide in Alkali oder Kupfer- bzw. Nickeloxydammoniak und mit einer Lösung von Seide in Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, fällte darauf die Seide durch angesäuertes Wasser aus und glättete die Gewebe durch Reibung.

P. Jenny in Novara (D. R. P. 98 602, Klasse 8) verarbeitet Nitrocellulose mit dem gleichen Gewicht Alkohol, löst das Gemisch

in Lösungen von Aetzalkalien oder Schwefelalkalien, imprägnirt mit dieser Lösung und fällt mit verdünnter Schwefelsäure.

E. Ungnad in Berlin-Rixdorf (D. R. P. 98968, Klasse 8 vom 20. Januar 1898 ab, entspricht dem Engl. Patent 11 419¹⁸⁹⁸) löst Seide in Alkalilauge, tränkt mit dieser Lösung vegetabilische Stoffe und bringt die getränkten Gewebe in ein Bad von doppeltkohlensaurem Alkali oder behandelt mit gasförmiger Kohlensäure, z. B. gewaschenen Feuergasen.

Ch. Woltereck in New-York (englisches Patent 3898¹⁸⁹⁸) tränkt Baumwoll- oder andere Fäden mit einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak oder von Nitrocellulose in den bekannten Lösungsmitteln oder mit dem nach Cross und Bevan¹⁾ erhältlichen Cellulosethiokarbonat. Durch z. B. verdünnte Säuren oder reducirende Metallverbindungen wird Cellulose auf dem ursprünglichen Faden als feine Schicht niedergeschlagen, welche dem Faden das Aussehen, und, wenigstens in gewissen Beziehungen, die Eigenschaften der natürlichen Seide verleihen.

¹⁾ vergl. Seite 82—87.

Zweiter Abschnitt.

Die Eigenschaften der Kunstseiden.

Die Chardonnet'sche Kunstseide.

Die in den Chardonnet'schen Fabriken hergestellte Kunstseide ist von gleichmässig weisser Farbe und zeigt höheren Glanz als Naturseide. Sie besitzt in geringem Grade den charakteristischen krachenden Griff der Maulbeerseide, fühlt sich aber etwas härter an als diese. Nach den Angaben des Erfinders¹⁾ ist ihre Dichtigkeit = 1,49, während die von Grège-Seide 1,66 und die von abgekochter Maulbeerseide 1,43 ist. Nach Herzog²⁾ ist das specifische Gewicht um 13% höher als das der Naturseide. Ihre Bruchfestigkeit giebt Chardonnet (a. o. O.) zu 25 bis 35 kg pro qmm an, etwa 15 bis 20% geringer als das der abgekochten Seide. Die Elasticität soll die gleiche sein wie die von Naturseide, die Verlängerung des Fadens vor dem Bruch beträgt 15 bis 25%, die reelle Elasticität 4 bis 5%. Herzog (a. o. O.) macht über die Festigkeit von Chardonnetseide folgende Angaben:

Titre	Stärke	Dehnung
60 Denier	69 g	155 mm auf 1 m;
65 -	83 -	171 - - 1 -

während eine abgekochte Minchew Trame, eine der billigsten Naturseiden, 214 g Stärke und 189 mm Dehnung auf 1 m zeigte. Nach Silbermann³⁾ ergeben sich bei der Berechnung auf gleichen Titre folgende Festigkeitszahlen:

¹⁾ Compt. rend. 1889, Band 108, Seite 962.

²⁾ Lehne's Färber-Zeitung 1894/95, Seite 49 und 50.

³⁾ Die Seide 1897, 2. Band, Seite 143.

Echte Seide	: 38.
Tussah	: 48.
Chardonnet	: 17.

Mit letzteren Angaben stimmt auch die Angabe von Thiele¹⁾ überein, dass die Chardonnetseide nur halb so stark als die Maulbeerseide ist. Im feuchten Zustande ist die Festigkeit noch bedeutend geringer, genauere Zahlen hierüber liegen nicht vor. Die Dicke des einzelnen Fadens giebt Chardonnet zu 1 bis 40 μ , an anderer Stelle²⁾ zu 12 bis 20 μ an. Nach Angaben von Blanc³⁾ schwankt die Dicke zwischen 20 und 45 μ und beträgt im Mittel 35 μ . Nach Silbermann (a. o. O. Seite 146) sind auch Fäden von 52 und 60 μ Durchmesser beachtet worden.

Die Chardonnetseide ist lichtdoppelbrechend, eine Eigenschaft, die allen aus viskosen Substanzen gebildeten Fäden zukommt (vergl. Blanc, a. o. O.). Unter dem Mikroskop betrachtet besteht die Chardonnetfaser aus einem einzigen Faden, dessen Form unter allen anderen Textilfasern einzig dasteht. Bei schwacher Vergrößerung hat der Faden eine gewisse Aehnlichkeit mit den gestreiften Naturseiden, er erscheint als ein in der Längsrichtung gestreiftes Band, doch ist die Streifung bedeutend stärker als die der Tussahseide. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man, dass die Streifung von Furchen herrührt, die sich auf dem Faden der Länge nach hinziehen. Diese Furchen sind sehr verschieden an Grösse und Zahl, sodass es schwer ist, zwei vollkommen gleich geformte Fäden zu finden. Sieht man unter dem Mikroskop ein kurzes Stück, etwa 1 cm des Fadens durch, so verändern die Furchen ihre Lage und laufen oft von einer Seite des Fadens auf die andere. Beim Betrachten des Querschnitts erkennt man, dass die Furchen daher kommen, dass der Faden nicht rund ist, sondern die Form einer unregelmässig zusammengedrückten, gefalteten Röhre hat. Diese eigenthümlichen Querschnittsformen rühren nicht von unregelmässiger Gestalt der Spinnöffnungen her, sondern davon, dass der beim Austreten aus dem Spinnröhrchen in die Luft genau cylindrische Faden beim Trocknen zusammenschumpft und dadurch diese unregelmässigen Formen annimmt. Mit dieser Erklärung dürfte

¹⁾ Deutsche Färber-Zeitung 1897, Seite 133.

²⁾ Compt. rend. 1887, Band 105, Seite 900.

³⁾ L'Industrie textile 1892, Seite 900.

auch die Angabe Chardonnet's, dass man beim Spinnen in Alkohol runde cylindrische Fäden erhält¹⁾, im Einklang stehen.

Einige von mir untersuchte Proben Chardonnet'scher Kunstseide wiesen nun allerdings keine so unregelmässigen Querschnitte der Fäden auf, wie sie z. B. Blanc (a. o. O.) angiebt, doch waren die Querschnittsformen immerhin noch sehr verschieden, wie aus folgenden Bildern ersichtlich ist²⁾.

Die Unterschiede in der Form des Querschnitts der einzelnen Fasern machen auch die von einander abweichenden Angaben über die Dicke der einzelnen Fäden erklärlich. Die Oberfläche des



Fig. 24.

Chardonnetfadens ist vollkommen glatt, der Faden besteht aus einer vollkommen homogenen, strukturlosen Masse, doch tritt nach Blanc (a. a. O.) durch Behandlung mit Schweizer'schem Reagens die Bildung von Bläschen in der Masse des Fadens auf.

Die einzelnen Fäden sind bei der Chardonnetseide nur durch Torsion, ohne Zuhilfenahme eines Bindemittels zu dem Faden von gewünschter Stärke vereinigt.

Nach Silbermann (a. a. O., Seite 148) wird die Chardonnetseide wie das Pyroxylin selbst, wenn auch in schwächerem Grade, durch Reibung elektrisch.

Während nach Chardonnet (a. a. O.) die Kunstseide brennt, ohne dass sich das Feuer fortpflanzt, entzündet sich die Chardonnetseide nach Silbermann (a. a. O.) unter Aufpuffen momentan und brennt mit einer Geschwindigkeit von 1,30 m per Minute, ohne irgendwelchen Rückstand zu hinterlassen. Allerdings wird nicht gesagt, unter welchen Versuchsbedingungen (Dicke des Fadens,

¹⁾ Compt. rend. 1889, Band 108, Seite 962.

²⁾ Die Querschnitte durch die Fäden wurden in der Weise hergestellt, dass ein Fadenbündel von der ungefähren Stärke eines Streichholzes in eben geschmolzenes, ca. 50° C. warmes Paraffin eingetaucht und schnell wieder herausgezogen wurde. Von dem erkalteten Stäbchen lassen sich mit Leichtigkeit mit Hilfe eines scharfen Rasirmessers sehr dünne Querschnitte machen, welche ohne weitere Behandlung unter dem Mikroskop sehr klare, deutliche Bilder geben.

Lage u. s. w.) die Verbrennlichkeit ermittelt wurde. Jedenfalls ist die Brennbarkeit von gefärbter und verarbeiteter Chardonnetseide nicht grösser als z. B. die von Baumwolle.

Nach Chardonnet's Angaben wird die Seide von Säuren und Alkalien mittlerer Konzentration nicht angegriffen, auch nicht durch heisses oder kaltes Wasser. Sie ist unlöslich in Alkohol und in Aether, löslich in Aether-Alkohol und in Essigäther¹⁾.

Die du Vivier'sche Kunstseide.

Nach Silbermann²⁾ ist dies Produkt von etwas spröderem Gefühl als die Chardonnetseide, dafür aber von geradezu blendender Weisse und von einem Glanz, der den der echten Seide sogar noch übertrifft und in seiner schillernden Art an die florentinischen Angelschnüre erinnert. Die Festigkeit der Vivierseide ist, auf gleichen Titre berechnet, nur etwa = 9, während die der Maulbeerseide = 38, die der Tussah = 48 ist. Auch Thiele³⁾ giebt an, dass die Festigkeit der Vivierseide nur etwa $\frac{1}{4}$ von der der Maulbeerseide betrage. Nach Angaben von Blanc⁴⁾ besteht der Vivierfaden unter dem Mikroskop betrachtet aus 2 einzelnen Fäden, welche grosse Aehnlichkeit mit Tussahseide haben. Doch unterscheiden sie sich von Tussah durch ihre beträchtliche Dicke, da jeder der Fäden einen Durchmesser von 20μ hat, während der einzelne Tussahfaden nur 12μ dick ist. Die Vivierfäden sind rund und erscheinen auf den ersten Blick glatt, bei genauerer Betrachtung erkennt man eine feine Längsstreifung, die davon herrührt, dass der Faden der Länge nach fein kannelirt ist. Die beiden, den einzelnen Vivierfaden bildenden Fäden haften fest aneinander, ohne dass man eine verkittende Substanz wahrnehmen kann. Der Querschnitt des Fadens hat die Form einer ziemlich regelmässigen 8, deren Umrisslinien schwach gewellt sind. Eine

¹⁾ Weiteres über die Eigenschaften der Chardonnetseide siehe unter dem Abschnitt „Verhalten gegen chemische Agentien“, Seite 110 u. f. Vergl. auch das in Elsner, Praxis des Chemikers, 7. Auflage, 1900, Seite 590—592 Gesagte.

²⁾ Die Seide 1897, 2. Band, Seite 142 u. f.

³⁾ Deutsche Färber-Zeitung 1897, Seite 133.

⁴⁾ L'Industrie textile 1892, Seite 424.

Trennungslinie zwischen den beiden Fäden ist auf dem mikroskopischen Bilde nicht wahrnehmbar. Doch findet man neben dieser Doppelform des Fadens auch hin und wieder einzelne Fäden von bohnenförmigem oder elliptischem Querschnitt. Die Doppelform führt Blanc auf die Herstellungsweise des Fadens zurück; die Spinnröhren liegen sehr dicht neben einander, die austretenden Fäden kleben zusammen und verschmelzen sofort. Der Faden wird sofort nach seiner Erzeugung oder später gezwirnt, die Drehung beträgt ungefähr 300 Touren auf den Meter. Die Substanz des Vivierfadens ist wie die des Chardonnetfadens durchsichtig, lichtdoppelbrechend, homogen; sie enthält Bläschen, welche, wie bei der Chardonnetseide, durch Behandlung mit Schweizer's Reagens sichtbar werden. Offenbar hat der Erfinder die Seide aus zwei Fäden zusammengesetzt, um sein Produkt der Naturseide möglichst ähnlich zu machen. Doch hat dies Zusammenkleben zweier Fäden den Nachtheil, dass die Steifheit des Fadens dadurch vermehrt wird. Der Vivierfaden ist nicht mehr rund, d. h. gleichmässig nach allen Seiten biegsam, sondern flach und zweimal so lang als breit, d. h. nicht biegsam in der Richtung der grössten Dicke. Auch die Zwirnung des Fadens hat die Wirkung, den Faden steifer zu machen.

Nach Silbermann (a. a. O.) ist die Vivierseide bedeutend weniger brennbar als die Chardonnetseide, ihre Brennbarkeit beträgt nur etwa 40 cm pro Minute, sie hinterlässt unter sofortiger Verkohlung etwas Asche.

Ueber das Verhalten der Vivierseide gegen chemische Agentien theilt Silbermann Folgendes mit: Die Vivierseide widersteht einer halbstündigen Behandlung in kochender Kalilösung, verliert aber vollständig den Glanz und das Gefühl. Kochende verdünnte Säuren sind ohne unmittelbare Einwirkung. Mit Schweizer'schem Reagens quillt die Vivierseide beträchtlich auf, einzelne Fasern erreichen eine Dicke von 250 μ , die feine oberflächliche Streifung verschwindet, gleichzeitig erscheinen Vacuolen. In einer genügenden Menge Reagensflüssigkeit löst sich die Vivierseide fast augenblicklich zu einer klaren Flüssigkeit auf, die mit Wasser verdünnt nur sehr langsam flockenartig ausgefällt wird. Durch kochende Millon'sche Lösung (salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd) wird die Vivierseide in Folge ihres Gehaltes an Eiweisskörpern ockerfarbig gefärbt. Eine gesättigte Chlorzinklösung löst Vivierseide bei 130 bis 140° auf.

Die Lehner'sche Kunstseide.

Die nach dem Lehner'schen Verfahren hergestellte Kunstseide ist von gleichmässig weisser Farbe, sehr schönem Glanze und weichem, seidenähnlichem Gefühl. Auch sie zeigt beim Zusammendrücken etwas das Krachen der echten Seide. Sie ist nach Silbermann¹⁾ nur um 7 bis 8% schwerer als Naturseide, ihre Festigkeit verhält sich zu der der italienischen Maulbeerseide wie 68 : 100. Nach Festigkeitsmessungen von Thiele²⁾ riss ein schwach gedrehter Faden von Lehner'scher Seide von $\frac{1}{2}$ m Länge, der 200 einzelne Fasern enthielt, bei einer Verlängerung von 44 mm und 1400 g Belastung. Ein schwach gedrehter Faden von Organzinseide von $\frac{1}{2}$ m Länge, der 840 einzelne Fasern enthielt, riss bei einer Verlängerung von 65 mm und 1340 g Belastung. Danach war die höchste Belastung für die einzelne Faser: bei Lehner'scher Seide 7 g, bei Organzinseide 1,6 g. Der Durchmesser der künstlichen Seide war ca. $2\frac{1}{2}$ mal so gross wie der der untersuchten Naturseide. Die Faser würde demnach den 6 fachen Querschnitt besitzen und ihre höchste Belastung für Fasern von gleichem Querschnitt folgende Zahlen ergeben: für Lehner'sche Kunstseide 7 g, für Organzinseide 9,6 g. Die Zerreißfähigkeit der Lehner'schen Kunstseide würde also um ungefähr 30% geringer sein als die der Organzinseide. Wie die Chardonnetseide, so büsst auch die Lehner'sche Kunstseide durch Benetzen an Festigkeit ein, doch macht auch hier das Färben durchaus keine Schwierigkeiten.

Die Brennbarkeit von Lehner'scher Seide ist nach den Angaben des Erfinders und den fast übereinstimmenden der Litteratur nicht grösser als die von Baumwolle³⁾.

Unter dem Mikroskop betrachtet zeigt der Lehner'sche Faden sowohl in der Aufsicht wie im Durchschnitt grosse Aehnlichkeit

¹⁾ Die Seide 1897, 2. Band, Seite 148.

²⁾ Deutsche Färber-Zeitung 1897, Seite 133.

³⁾ Sehr eingehende Messungen über specifisches Gewicht, Elasticität und Festigkeit von Kollodium-Seiden hat neuerdings O. Schlesinger veröffentlicht (Papier-Zeitung 1895, Seite 1578—1581 und 1610—1612). Leider giebt er nicht an, von welcher Fabrik die untersuchte Seide stammte, es lässt sich nur vermuthen, dass sich seine Angaben auf Chardonnet- oder Lehner-Seide beziehen.

mit der Chardonnet-Seide. Auch hier erkennt man die Längsstreifung, die in dem unregelmässigen Querschnitt ihre Ursache hat. Immerhin ist der Querschnitt des Lehner'schen Fadens nicht ganz so unregelmässig wie der des Chardonnet'schen, runde Gebilde kommen öfters vor. Charakteristisch für die Lehner'sche Seide scheint mir zu sein, dass die Fäden sich öfter zu einer vollkommenen Röhre zusammengekrümmt haben, wie aus folgenden, an verschiedenen Proben beobachteten Querschnitten sichtbar wird:

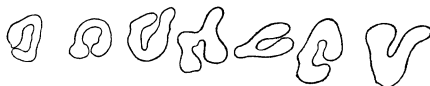


Fig. 25.

Dickenmessungen sind anscheinend bei Lehner'scher Seide noch nicht ausgeführt worden.

Die Pauly'sche Kunstseide.

In der Litteratur sind Angaben über die Eigenschaften dieses Produktes noch nicht gemacht. Eine von mir untersuchte Probe bestand aus glänzenden, schwach grauen Fäden, die sich nicht ganz so weich anfühlten wie Chardonnet- und wie Lehner-Seide, vor diesen älteren Seiden aber den Vorzug einer grösseren Festigkeit in feuchtem Zustande und grösserer Widerstandsfähigkeit gegen heisse Seifenbäder hatten (vergl. auch den Abschnitt über das Verhalten der Kunstseiden gegen chemische Agentien). Von allen Kunstseiden zeigt die Pauly'sche am besten den krachenden Seidengriff. Unter dem Mikroskop zeigte das untersuchte Muster nicht die Längsstreifung der Chardonnet- und der Lehner-Seide, der Querschnitt der Fäden war meist regelmässig rund, oval, elliptisch oder birnenförmig, nicht hohl und vollkommen homogen, unregelmässig gezackte oder verästelte Formen waren nicht zu beobachten.

Die Viskose-Seide.

Nach einer Mittheilung der Papier-Zeitung¹⁾ kommt die Viskose-Seide der echten Seide an Festigkeit und Glanz nahe, gegenüber der Zellstoffseide (doch wohl nur den Kollodiumseiden?) soll

¹⁾ Papier-Zeitung 1898, Seite 2416.

sie den Vorzug grösserer Festigkeit haben, da die Zellstoffseidenfäden infolge der Nitrirung und der darauf folgenden Entfernung der Nitrogruppen an Festigkeit einbüßen. Da jede Behandlung mit Salpetersäure wegfällt, ist die Viscose-Seide nicht explosiv.

Die Millar'sche Kunstseide (Vandura-Seide).

Nach E. Knecht¹⁾ zeigt Vandura-Seide einen ebenso schönen Glanz wie Naturseide, doch erscheint dieser etwas unruhig, da die Seide im Sonnenlicht glitzert und funkelt. Der Faden ist ziemlich fest, hält aber den Vergleich mit Naturseide in dieser Hinsicht nicht aus. In Wasser getaucht kräuselt er sich, wird zähe und weich, aber beim Trocknen wieder fest.

Eine von mir unter dem Mikroskop untersuchte Probe Vandura-Seide bestand aus stark lichtbrechenden, glatten Fäden, welche der Pauly-Seide ähnelten, von dieser sich aber dadurch scharf unterschieden, dass ihr Querschnitt ganz rund, fast genau kreisförmig war.

Wie bereits bei der Beschreibung der Darstellung der Vandura-Seide erwähnt wurde, lässt sich die Vandura-Seide nur in der Masse färben und lässt sich nicht appretiren. Diese Uebelstände haben verhindert, dass diese Kunstseide sich in dem Maasse eingeführt hat wie die älteren Kunstseiden.

Das Verhalten natürlicher und künstlicher Seiden gegen chemische Agentien.

Gemeinsam bearbeitet mit M. Passon.

Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, die Reaktionen natürlicher Seidenarten und künstlicher Fabrikate, soweit dieselben bekannt waren, einer Nachprüfung zu unterziehen und nach Möglichkeit zu ergänzen, anderseits noch unbekanntem oder unveröffentlichten Reaktionen nachzuforschen.

Zur Verfügung standen von natürlichen Seiden Chinarohseide und Tussahseide, von künstlichen Fabrikaten zwei Chardonnet'sche Kunstseiden aus Besançon und Spreitenbach, Lehner'sche Kunstseide und solche von Pauly.

¹⁾ Journal of the Society of Dyers and Colourists 1898, Seite 252; vergl. auch Lehne's Färber-Zeitung 1899, Seite 90—91.

Es wurden alle üblichen Reaktionen gemacht und können wir hier folgendes mittheilen;

1. Konzentrierte Kalilauge, von einer Konzentration, dass sich die Kalistangen im Wasser nicht mehr lösten.

Diese Lauge löste Chinahrohseide schon bei leichtem Erwärmen auf, Tussahseide widerstand länger der Einwirkung, wurde aber beim Kochen gleichfalls aufgelöst, dagegen zeigten alle vier Kunstseiden nur eine mehr oder minder starke Quellung, wobei sie sich gelb bis gelblich braun färbten, eine vollkommene Lösung liess sich selbst bei andauerndem Kochen nicht erreichen, die faserige Struktur blieb im Allgemeinen erhalten; am widerstandsfähigsten zeigten sich gegen die Einwirkung der Lauge die Kunstseiden von Lehner und Pauly.

2. 40%-ige Kalilauge (398,6 g KOH im Liter).

Es wurde so verfahren, dass alle Seidenproben mit 40%-iger Kalilauge im Reagensglas übergossen wurden, dann wurden die Reagensgläser in ein mit konzentrierter Schwefelsäure gefülltes Becherglas gestellt, hierauf wurde das Bad langsam erwärmt und die Temperatur an einem in das Bad tauchenden Thermometer abgelesen. Es zeigte sich hierbei folgendes Bild: die drei Kunstseiden Chardonnnet Besançon, Chardonnnet Spreitenbach und Lehner fingen zu quellen an schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie widerstanden jedoch der Einwirkung der Lauge, wie des Weiteren gezeigt werden wird, sehr lange. Die Pauly'sche Seide zeigte neben schwacher Gelbfärbung keine Quellung und widerstand am besten. Chinahrohseide wurde schon stark angegriffen bei 65°, war vollständig zerstört und bis auf einige kleine Fetzen gelöst bei 76° und ging vollkommen in Lösung bei 85°. Tussahseide quoll bei 75° ziemlich stark auf, fing an, sich zu lösen bei 100° und verschwand bei 120°. Von den Kunstseiden, die von vornherein nur schwache Gelbfärbung zeigten, nahm Chardonnnet Besançon bei 85° eine dunkelgelbe bis braune Färbung an.

Das Bild bei 100° war folgendes:

Chinahrohseide war gelöst;

Tussahseide war stark angegriffen;

Die Kunstseiden zeigten starke Quellung bis auf die Pauly'sche Seide, welche noch nicht gequollen war.

Die Temperatur wurde weiter gesteigert bis auf 200°. Bei

etwa 140° fing die Kalilauge an zu kochen, die Kunstseiden lösten sich alle nicht, am wenigsten angegriffen war die Pauly'sche Seide, die noch wohlerhaltene Fadenstruktur aufwies.

Die Temperatur wurde über 200° nicht mehr gesteigert, sondern der Versuch abgebrochen. Die Kunstseiden wurden mit Wasser ausgewaschen und unter das Mikroskop genommen. Sie zeigten alle Quellung, am stärksten Chardonnnet Besançon, am wenigsten Pauly, aber noch bei allen war die Fadenstruktur deutlich, am besten bei Pauly.

3. Chlorzinklösung, 60 g Chlorzink in 100 ccm Wasser gelöst.

Auch hierbei wurden alle 6 Proben im Reagensglas mit der Chlorzinklösung überschüttet und wie bei dem vorigen Versuch im Bad von concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Bei niederer Temperatur widerstanden die Seiden mehr oder minder alle; bei 100° war die Chinahseide schon stark angegriffen, die Tussahseide quoll ziemlich stark auf, ebenso die beiden Kunstseiden Chardonnnet Besançon und Spreitenbach. Grösseren Widerstand setzten diesem Reagens bei 100° die Lehner'sche und die Pauly'sche Kunstseide entgegen, besonders die letztere. Bei weiterer Steigerung der Temperatur fing die Chlorzinklösung zu kochen an, und zwar bei 118°, wobei sie sich naturgemäss weiter concentrirte.

Das weitere Verhalten der sechs Seidenarten war folgendes: Alle, sowohl die natürlichen als auch die künstlichen Seiden, gingen nach und nach in Lösung.

Chinarahseide fing an sich zu lösen bei 110° und war vollständig klar gelöst bei 120°.

Tussahseide war noch nicht gelöst bei 130°, ging dagegen vollständig in Lösung bei 135°.

Chardonnnet Besançon war noch nicht gelöst bei 125°, löste sich jedoch vollständig bei 140°.

Chardonnnet Spreitenbach löste sich erst bei 145° klar auf.

Lehner'sche Kunstseide war klar gelöst bei 140°.

Pauly'sche Kunstseide widerstand dem Reagens am längsten, sie löste sich erst bei 180° klar und farblos auf, färbte sich über 190° braun und ganz dunkel bei 200°.

(Die anderen Seiden waren bei 160° aus dem Bade genommen.)

Von einem heftigen Aufschäumen irgend einer der Seiden, wie es in der Litteratur angegeben ist, wurde nichts bemerkt. Durch dieses Reagens zeigten sich also deutlich hervortretende Unterschiede zwischen der Chinarohseide einerseits, die schon bei 120° klar aufgelöst war, die zweite Gruppe bilden die Tussahseide und die drei ersten Kunstseiden, die zwischen 135° und 145° in Lösung gingen, und andererseits der Pauly'schen Kunstseide, die erst bei 180° sich klar und farblos löste.

4. Alkalische Kupferglycerinlösung.

10 g krystallisiertes Kupfersulfat wurden in 100 ccm Wasser gelöst, dazu wurden 5 g reines Glycerin und so viel 40%-ige Kalilauge zugesetzt, bis der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löste. Es genügten hierzu 10 ccm der 40%-igen Lauge.

In diesem Reagens löste sich die Chinarohseide schon bei gewöhnlicher Temperatur klar auf, wenn man sie $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit der Lösung übergossen stehen liess. Tussahseide war kaum merkbar angegriffen, noch weniger angegriffen waren die drei ersten Kunstseiden, gar nicht angegriffen war die Pauly'sche Seide. Auch unter dem Mikroskop war keine charakteristische Veränderung der Tussahseide und der vier Kunstseiden wahrzunehmen.

5. Lösung von Kupferoxydammoniak.

Mit Natronlauge gefälltes, dann durch Dekantiren wiederholt ausgewaschenes und schliesslich abgepresstes Kupferhydroxyd wurde in concentrirtem Ammoniak (24%-ig) gelöst.

Auch in diesem Reagens zeigten die Seiden ein verschiedenes Verhalten.

Chinarohseide wurde stark angegriffen, und wenn auch nicht vollkommen zerstört, so doch bis auf einen schleimigen Rest gelöst, der unter dem Mikroskop keine Fadenstruktur mehr erkennen liess.

Tussahseide dagegen wurde gar nicht oder kaum angegriffen, und auch unter dem Mikroskop war keine in die Augen fallende Veränderung wahrnehmbar.

Vollkommen unangegriffen blieben die vier Kunstseiden. Auch war in der Siedehitze mit diesem Reagens kein anderes Resultat zu konstatiren.

6. Ammoniakalische Nickellösung.

Nickelsulfatlösung wurde mit Natronlauge übersättigt, das

Nickelhydroxyd, wie bei dem eben beschriebenen Versuch das Kupferhydroxyd behandelt und in konzentrirem Ammoniak gelöst.

Chinarohseide löste sich in diesem Reagens unter Blaufärbung schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch auf, vollständig beim Kochen, wobei die blaue Lösung eine braune Färbung annahm. Setzte man zu dieser klaren braunen Lösung etwas Salzsäure hinzu, ohne die Lösung sauer zu machen, so trat die alte blaue Farbe wieder auf, und die Lösung blieb klar, übersättigte man die Lösung aber mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, so ging die blaue Farbe in ein helles Violett über und die gelöste Seide schied sich beim Stehenlassen in weissen Flocken wieder aus.

Tussah- und die vier Kunstseiden wurden von diesem Reagens auch beim Kochen nicht angegriffen und zeigten auch unter dem Mikroskop vollständig unverletzte Fadenstruktur.

7. Fehling'sche Lösung.

- a) 69,26 g krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter Wasser gelöst.
- b) 173 g weinsaures Natron-Kali + 400 ccm Wasser, dazu 100 ccm Natronlauge, enthaltend 51,6 g Na O H.

Von beiden Flüssigkeiten wurden je 25 ccm gemischt und dann 50 ccm Wasser hinzugesetzt.

In diesem Reagens lösten sich in der Siedehitze sowohl die Chinarohseide als auch Tussahseide, letztere zwar schwerer, klar auf, unverändert bleiben die vier Kunstseiden, ohne auch nur eine Spur von Quellung zu zeigen.

8. Konzentrierte Salpetersäure griff in der Kälte Rohseide und noch stärker Tussahseide an, welche stark quollen, die vier Kunstseiden blieben in der Kälte längere Zeit unverändert, beim Kochen lösten sich alle Seiden glatt auf, die Pauly'sche unter starker Gelbfärbung.

9. Chromsäurelösung, a) 4%-ig, b) 20%-ig.

4%-ige Lösung übte auch in der Siedehitze auf alle Seiden keine in die Augen fallende Wirkung aus, nur färbte sich die hellrothe Lösung dunkler und wurde nach dem Erkalten dunkelrothbraun. 20%-ige Lösung löste in der Siedehitze alle Seiden auf bis auf die Tussahseide. Diese wurde zwar sehr stark angegriffen,

sie behielt aber lockere Fadenstruktur. Zwischen den Fingern liess sie sich aber zu einem nicht fühlbaren Schlamm zerreiben.

10. Millon'sches Reagens.

Beide Naturseiden gaben, mit diesem Reagens behandelt, in der Siedehitze eine violette Färbung, während die vier Kunstseiden keine Veränderung aufwiesen.

11. Jodlösung. Jod in Jodkaliumlösung gelöst.

Die Seiden wurden mit Wasser angefeuchtet und mit einem Tropfen der Jodlösung versetzt.

Es zeigte Chinarohseide starke Braunfärbung, Tussahseide dagegen nur eine schwache Bräunung, während bei den drei Kunstseiden Chardonnet Besançon, Chardonnet Spreitenbach und Lehner erst eine Bräunung eintrat, die bald in eine starke Blaufärbung überging. Die Pauly'sche Kunstseide dagegen zeigte keinerlei Veränderung.

12. Diphenylaminsulfat.

Diphenylamin wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Von dieser Lösung wurden etwa 1 bis 2 ccm auf ein Uhrglas (weisses Filtrirpapier als Untergrund) gegossen und einige kurze Fäden der Seiden mit einem Glasstab hineingerührt. Es zeigte Chinarohseide schwache Bräunung, Tussahseide stärkere Bräunung, während die drei Kunstseiden Chardonnet Besançon, Spreitenbach und Lehner starke Bläuung, also kräftige Nitroreaktion aufwiesen; die Pauly'sche Kunstseide dagegen zeigte keinerlei Veränderung, ist also frei von Nitrokörpern.

13. Brucinsulfat.

Genau wie mit dem vorigen Reagens wurde mit Brucin verfahren. Es zeigten beide Naturseiden nur wenig in die Augen fallende Bräunung, während bei den vorerwähnten drei Kunstseiden sofort starke ziegelrothe Färbung eintrat. Die Pauly'sche Kunstseide dagegen zeigte keinerlei Veränderung.

14. Geschmack.

Wenn man einzelne Seidenfäden zusammendrehte und zwischen Zähnen und Zunge bearbeitete, so empfand man die Chinarohseide als spröde, die Tussahseide als hart und scharf, während die Kunstseiden alle sich als weich erwiesen.

15. Wasserbestimmung in den sechs Seidenarten.

5 g jeder Seidenart wurden im Wassertrockenschrank bei 99° drei Stunden lang getrocknet.

Es enthielten:

die Chinarohseide	7,97 %	Wasser
- Tussahseide	8,26	-
Kunstseide Chardonnet Besançon	10,37	-
- - Spreitenbach	11,17	-
- Lehner	10,71	-
- Pauly	10,04	-

Es enthielten demnach die Naturseiden im Durchschnitt etwa 2% weniger Wasser als die Kunstseiden.

16. Wasseranziehung der bei 99° getrockneten Seiden.

Die bei 99° getrockneten Seidenproben wurden nunmehr an der Luft stehen gelassen und nach bestimmten Zeiträumen gewogen, um das aus der Luft wieder aufgenommene Wasser zu konstatieren; hierbei traten gewisse Unterschiede hervor, wie durch folgende Zahlen verdeutlicht wird:

5 g der ursprünglichen Seidenproben zogen aus der Luft Wasser an:

	China- rohseide	Tussah	Char- donnet Besançon	Char- donnet Spreitenb.	Lehner	Pauly
	g	g	g	g	g	g
nach 15 Minuten .	0,0052	0,0145	0,0091	0,0066	0,0071	0,0120
weiter nach 1 1/2 Std.	0,0098	0,0367	0,0320	0,0334	0,0314	0,0400
- - 17 -	0,0520	0,1546	0,1394	0,1490	0,1572	0,1910
- - 24 -	0,0452	0,0442	0,1015	0,0995	0,1026	0,1040
Sa. nach ca. 43 Std.	0,1122	0,2500	0,2820	0,2885	0,2983	0,3470

Da ein weiteres Stehenlassen an der Luft nur noch eine geringe Wasseraufnahme zur Folge hatte (es nahmen die Kunstseiden nach weiteren 24 Stunden nur noch um 20 bis 30 mg zu), die das Bild nicht mehr wesentlich zu ändern im Stande war, so wurde das Facit der Wasseranziehung nach 43 Stunden gezogen.

Es hatten demnach nach 43 Stunden Wasser angezogen:

Chinarohseide	2,24 %
Tussahseide	5,00 -
Chardonnet Besançon	5,64 -
- Spreitenbach	5,77 -
Lehner	5,97 -
Pauly	6,94 -

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass von den bei 99° getrockneten Seiden die Chinarohseide innerhalb 43 Stunden etwa nur halb soviel Wasser wieder anzuziehen im Stande war wie die Tussahseide und die Kunstseiden¹⁾.

17. Verhalten der Seiden beim Erhitzen auf 200°.

Die bei 99° getrockneten Seidenproben wurden weiter in einem Lufttrockenschrank zwei Stunden lang einer Temperatur von 200° ausgesetzt. Nach dieser Operation war die Chinarohseide stark gebräunt, während die Tussahseide keine bemerkbare Veränderung erlitt. Die drei Kunstseiden Chardonnet Besançon, Chardonnet Spreitenbach und Lehner waren zu einer blauschwarzen Kohle verkohlt, die jedoch entgegen anderen Angaben²⁾, bei der Berührung nicht zerfiel, sondern ihre Fadenform noch ziemlich beständig erhielt. Die Pauly'sche Kunstseide nahm nur eine schöne gelbbraune Farbe an, ohne zu verkohlen.

Die Gewichtsabnahme von dem Gewicht der getrockneten Seiden war folgende:

Chinarohseide	nahm ab um	0,1592 g =	3,18 %
Tussahseide	- - -	0,1475 - =	2,95 -
Chardonnet Besançon	- - -	1,6640 - =	33,28 -
- Spreitenbach	- - -	1,7065 - =	34,13 -
Lehner	- - -	1,3278 - =	26,56 -
Pauly	- - -	0,0808 - =	1,61 -

In dieser Gewichtsabnahme treten charakteristische Unterschiede hervor zwischen den beiden Naturseiden einerseits, den drei Kunstseiden Chardonnet Besançon, Chardonnet Spreitenbach und Lehner, und der Pauly'schen Seide andererseits, die in ihrer geringen Gewichtsabnahme sich sehr den Naturseiden nähert.

Nehmen wir die Gesamtgewichtsabnahme bei 200°, also die Wasserabnahme bei 99° plus der Gewichtsabnahme bei Steigerung der Temperatur auf 200°, so ist das Bild folgendes:

Chinarohseide	11,15 %	}
Tussahseide	11,21 -	
Pauly'sche Seide	11,65 -	

¹⁾ Vergl. hierzu Herzog, Lehne's Färberzeitung 1894/95, Seite 49—50.

²⁾ Vergl. Gartenmeister, Zeitschrift für die gesammte Textilindustrie 1899, Seite 573.

Chardonnet Besançon . .	43,65 %
- Spreitenbach .	45,30 -
Lehner	37,27 -

18. Aschenbestimmung in den Seidenproben.

Die auf 200° erhitzten Seidenproben wurden quantitativ in Porzellantiegel gebracht und über Bunsenbrennern verascht, wobei es sich zeigte, dass die Kunstseiden sehr leicht veraschten. Die zwei Chardonnet'schen und die Lehner'sche Seide lieferten in kurzer Zeit eine schneeweisse Asche, während die Asche der Pauly'sche Seide gelbbraun gefärbt war, auch war in den wenigen Milligrammen Asche mit Rhodankalium Eisen nachweisbar. Es muss also Eisen in Spuren in dem untersuchten Muster der Pauly'schen Seide vorhanden gewesen sein.

Die beiden Naturseiden lieferten beim Veraschen zuerst eine glasige Kohle, die zwar schwer, aber mit einigem Aufwand von Mühe und Geduld schliesslich doch eine schneeweisse, vollständig einwandfreie Asche gaben, und zwar veraschte die Rohseide noch erheblich schwerer als die Tussahseide.

Die Aschenmengen, welche die 6 Seidenproben hinterliessen, waren folgende:

5 g Chinarohseide	gaben 0,0474 g Asche = 0,95 %
5 - Tussahseide	- 0,0824 - - = 1,65 -
5 - Chardonnet Besançon	- 0,0799 - - = 1,60 -
5 - - Spreitenbach	- 0,0518 - - = 1,03 -
5 - Lehner'sche Kunstseide	- 0,0718 - - = 1,43 -
5 - Pauly'sche Kunstseide	- 0,0048 - - = 0,096 -

Ganz auffallend niedrig ist der Aschengehalt der Pauly'schen Kunstseide.

19. Stickstoffbestimmung in den Seidenproben.

Es wurden in den sechs Seidenarten Stickstoffbestimmungen nach Jodlbaur ausgeführt und ist das Resultat folgendes. Es enthielten:

Chinarohseide	16,60 % Stickstoff
Tussahseide	16,79 - -
Chard. Besançon	0,15 - -
- Spreitenbach	0,05 - -
Lehner	0,07 - -
Pauly'sche Seide	0,13 - -

Es enthalten somit die Kunstseiden ziemlich gleiche geringe Mengen Stickstoff, denn die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen; und zwar ist der Stickstoff in der Chardonnet- und der Lehner-Seide als Salpeterstickstoff darin enthalten, dafür sprechen die Diphenylamin- und die Brucinreaktion.

Die beiden Naturseiden haben ebenfalls gleichviel Stickstoff und ist ihr Stickstoffgehalt so gross, wie der von Proteinkörpern. Dieser verschiedene Gehalt an Stickstoff, den die Naturseiden einerseits, alle Kunstseiden andererseits haben, ist wohl am besten geeignet, um Gemenge von Natur- und Kunstseiden auch quantitativ zu unterscheiden, denn da die Kunstseiden fast gar keinen Stickstoff enthalten, so muss in einem Gemenge mit Naturseide der Stickstoffgehalt herabgedrückt werden, und lässt sich sicherlich nach dem Grad der Herabminderung ein quantitativer Schluss ziehen.

Die Pauly'sche Seide enthält so wenig Stickstoff wie die anderen Kunstseiden, dieser muss aber in einer anderen Form wie als Salpeterstickstoff darin enthalten sein.

Zum Schluss sei noch ein kurzer Vergleich in dem Verhalten der Tussah- und der Chinahseide angestellt.

Der hohe Stickstoffgehalt charakterisirt die Tussahseide als echte Naturseide, nicht aber manche der anderen Reaktionen. Als Naturseide charakterisirt die Tussah auch ihre Löslichkeit in Kalilauge und in Fehling'scher Lösung, ihre Reaktion mit Millon's Reagens, und mit Jodlösung. Desgleichen entspricht ihr Verhalten beim Erhitzen auf 200° dem der Rohseide. Dagegen unterscheidet sie sich von dieser in folgenden Stücken: Alkalische Kupferglycerinlösung, Kupferoxydammoniak und ammoniakalische Nickel-lösung, sowie 20 %-ige Chromsäure, die alle Chinaseide lösen, greifen Tussah nur mehr oder minder an. In Bezug auf die Wasseranziehung der getrockneten Seiden nähert sich die Tussahseide sehr den Kunstseiden.

Eine kleine Probe Vandura-Seide, von der leider eine vollständige Analyse nicht gemacht werden konnte, verlor beim Erhitzen auf 99° 13,02 % Wasser, die Gesamtgewichtsabnahme bei 200° betrug 18,76 %. Die Vandura Seide verkohlte selbst bei 25 stündigem Erhitzen auf 200° nicht, sie färbte sich dabei nur schön braun und liess sich leicht zerreißen, was die Seide aber an und für sich schon thut. Sie verbrennt mit dem Geruch nach

verbrannten Haaren oder verbranntem Horn, nach E. Knecht (Journal of the Society of Dyers and Colourists 1898, Seite 252) wird sie von Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren nicht angegriffen.

Um klarzustellen, ob sich gefärbte, verarbeitete Kunstseide beim Erhitzen auf 200⁰ etwa anders verhalten würde als ungefärbte, nicht verarbeitete, wie sie zu den obigen Versuchen gedient hatte, wurden 6 Borten, welche nach der mikroskopischen Untersuchung aus Kunstseide bestanden, der fraglichen Reaktion unterworfen. Es wurden schwarze, eine schwarz-weiße, eine dunkelbraune und eine hellbraune Borte in Stücken von etwa 5 cm in den Trockenschrank gebracht und allmählich erwärmt, sodass sie schliesslich 10 Minuten lang einer Temperatur von 200⁰ ausgesetzt waren. Alle 6 Borten zeigten eine stärkere oder schwächere Verkohlung, was sehr deutlich bei den bunten, schwer erkennbar bei den schwarzen Proben war. Sie waren mehr oder weniger schwer zerreissbar, von einem Zerfallen bei blosser Berührung war in keinem Falle die Rede.

Demnach dürfte diese Probe hinsichtlich der Sicherheit wohl kaum als Ersatz der mikroskopischen Untersuchung anzusehen sein.

Ein übersichtliches Bild der zur Unterscheidung von Natur- und Kunstseide ausgeführten Reaktionen giebt die Tabelle auf Seite 122 u. 123.

Das Färben der künstlichen Seide.

In den ersten Angaben über sein Verfahren empfiehlt Char-donnet¹⁾, der zur Darstellung der Fäden dienenden Kollodium-lösung in Aether-Alkohol gelösten Farbstoff zuzusetzen, um Seide von gewünschter Farbe zu erzeugen. Auch in späteren Notizen²⁾ wird, wenigstens für helle Nuancen, das Färben in Benzollösungen der betreffenden Farbstoffe erwähnt. Nach Silbermann³⁾ ist auch jetzt noch das Trockenfärben mit Benzollösungen von Farbstoffen beliebt, es ist jedoch kaum anzunehmen, dass bei der grossen Gleichmässigkeit, die jetzt die im Handel befindlichen Kunstseiden

1) D.R.P. 38 368, vergl. Seite 3 und 4.

2) Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1893, Seite 620.

3) Die Seide 1897, II. Band, Seite 155.

haben, all diese Färbemethoden irgend welche Vorzüge vor den gebräuchlichen Färbeverfahren mit wässrigen Farbstofflösungen bieten. Das Färben in der Masse und das Färben im Benzolbad mag noch in den Jahren, wo das gleichmässige Färben von Kunstseide grosse Schwierigkeiten machte, am Platze gewesen sein, jetzt, seit man erkannt hat, dass diese Ungleichmässigkeiten auf dem verschiedenen Wassergehalt der Seide beruhen, und seit man durch diese Erkenntniss zu verbesserten Trockenverfahren und Trockenrichtungen geführt ist und ein durchaus gleichmässiges Produkt herzustellen gelernt hat, macht das gleichmässige Färben gar keine Schwierigkeiten mehr. Ebenso unerheblich sind die Schwierigkeiten, die die Kunstseide beim Färben dadurch macht, dass sie im feuchtem Zustande weniger fest ist als im trocken, sie verträgt das Umziehen, Waschen, Schleudern sehr gut. Da sich die Kunstseiden mit den meisten schwach sauren, neutralen, basischen und substantiven Farbstoffen in schwach sauren, neutralen, eventuell mit Kochsalz, Glaubersalz, essigsauerm Ammoniak oder Seife versetzten Bädern färben lassen, dürften sich Schwierigkeiten kaum ergeben. Von den verschiedenen Fabriken wird vorgeschrieben, in nicht zu warmen Bädern zu färben; Temperaturen von 40 bis 60° werden wohl allgemein als die geeignetsten Grade anerkannt. Pauly-Seide soll sich auch bei 100° färben lassen. Doch kann auch ganz kalt gefärbt werden. Bei Farbstoffen, welche sehr schnell aufziehen, empfiehlt es sich, in einem mit wenig Farbstoff beschickten Bade anzufangen und unter gutem Umziehen der Stränge die nöthige Menge Farbstoff allmählich zuzusetzen. Wichtig scheint zu sein, dass das Trocknen der gefärbten Stränge unter schwacher Streckung erfolgt, da sonst die Seide vielfach einen strohigen, harten Griff bekommt und auch der Glanz nicht richtig hervortritt. Das Aviviren geschieht mit Essigsäure nach dem Behandeln in einem schwachen Seifenbad.

Zu diesem Abschnitt ist auch das bei Erläuterung der Färbetafeln Gesagte zu vergleichen.

Reaktion	Chinarohseide	Tussahseide
1. Konzentrierte Kalilauge	wird gelöst schon bei leichtem Erwärmen	wird gelöst in der Siedehitze
2. 40%ige Kalilauge	wird angegriffen bei 65°, löst sich vollkommen bei 85°	quillt bei 75°, löst sich bei 120°
3. Chlorzinklösung	klar gelöst bei 120°	klar gelöst bei 135°
4. Alkalische Kupferglycerinlösung	löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in 1/2 Std. auf	kaum merkbar angegriffen
5. Lösung von Kupferoxydammoniak	bis auf einen schleimigen Rest gelöst	nicht angegriffen
6. Ammoniakalische Nickellösung	löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch auf	auch beim Kochen nicht angegriffen
7. Fehlingsche Lösung	löst sich beim Kochen leicht auf	löst sich beim Kochen auf
8. Konzentrierte Salpetersäure	greift schon in der Kälte stark an, löst auf beim Kochen	
9. Chromsäure 20%	löst sich in der Siedehitze	wird in der Siedehitze stark angegriffen aber nicht gelöst
10. Millon'sches Reagens	geben beim Kochen eine violette Färbung	
11. Jodlösung	starke Braunfärbung	schwache Braunfärbung
12. Diphenylaminsulfat	schwache Bräunung	stärkere Bräunung
13. Brucinsulfat	schwache Bräunung	
14. Geschmack	spröde	hart und scharf
15. Wassergehalt (Verlust bei 99°)	7,97 %	8,26 %
16. Wasseranziehung nach 43 Std.	2,24 %	5,00 %
17. Verhalten bei 200° und Gesamtgewichtsabnahme	stark gebräunt, zerreibbar 11,15 %	kaum verändert, schwer zerreibbar 11,21 %
18. Aschengehalt	0,95 %	1,65 %
19. Gehalt an Stickstoff	16,60 %	16,79 %

Chardonnet'sche Kunstseide (Besançon)	Chardonnet'sche Kunstseide (Spreitenbach)	Lehner'sche Kunstseide	Pauly'sche Kunstseide	Vandura-Seide
quellen nur mehr oder minder unter schwächerer oder stärkerer Gelbfärbung. <u>widerstehen am besten</u>				
zeigen mehr oder minder Quellung und Gelbfärbung ohne sich zu lösen				
klar gelöst bei 140°	klar gelöst bei 145°	klar gelöst bei 140°	klar gelöst bei 180°	
<u>ohne jede Einwirkung</u>				
bleiben auch in der Siedehitze vollständig unangegriffen				
<u>auch beim Kochen nicht angegriffen</u>				
<u>bleiben vollkommen unangegriffen</u>				
bleiben in der Kälte längere Zeit unverändert, lösen sich beim Kochen glatt auf				
lösen sich alle in der Siedehitze glatt auf				
zeigen auch beim Kochen keine Veränderung				
Anfangs Bräunung die bald in starke Blaufärbung übergeht			zeigt keine Veränderung	
starke Blaufärbung (Nitroreaktion)			keinerlei Färb.	
starke ziegelrothe Färbung			keinerlei Färb.	
weich	weich	weich	sehr weich	
10,37 %	11,17 %	10,71 %	10,04 %	13,02 %
5,64 %	5,77 %	5,97 %	6,94 %	
blau-schwarze Färbung und verkohlt, schwer zerreibbar			braungefärbt, sehr leicht zerreibbar	braun gefärbt, nicht verkohlt, sehr leicht zerreibbar, 18,76 %
43,65 %	45,30 %	37,27 %	11,65 %	
1,60 %	1,03 %	1,43 %	0,096 %	
0,15 %	0,05 %	0,07 %	0,13 %	

Dritter Abschnitt.

Die Verwendung der Kunstseide.

Die künstliche Seide, welche unter den verschiedensten Bezeichnungen — Soie de France, Soie de Paris, Lustro- oder Glanz-Cellulose, Artiseta — in den Handel gebracht ist, sollte naturgemäss zunächst als vollkommener Ersatz der Naturseiden Verwendung finden. Doch sind infolge der geringen Haltbarkeit des Produktes die in den ersten Jahren der Kunstseidefabrikation gehegten Erwartungen nicht im ganzen Umfange in Erfüllung gegangen. Ganz aus Kunstseide hergestellte Gewebe haben sich, wenigstens als Kleiderstoffe, infolge der Brüchigkeit der Kunstseide und ihrer geringen Festigkeit in feuchtem Zustande nicht eingeführt. Auch als Kette für Gewebe ist Kunstseide nicht geeignet. Ausgedehntere Verwendung hat dagegen die Kunstseide als Einschlag für Seiden-, Schappe- und Baumwollgewebe gefunden. Ueberall da, wo es weniger auf Haltbarkeit und Festigkeit als auf Glanz und schönes Aussehen ankam, hat sich die Kunstseide erfolgreich ihr Absatzgebiet gesichert. So ist sie viel für Möbelstoffe, Dekorations- und Vorhangstoffe, sowie in der Bandwirkerei und Litzenfabrikation verwendet worden. Für Stickereien wurde sie besonders deshalb empfohlen, weil sie sich der Form der Stickerei leicht und vorthellhaft anschmiegen sollte. Die Versuche, Plüsch aus Kunstseide herzustellen, haben kein brauchbares Resultat ergeben. Dagegen ist nach den Angaben der Litteratur Kunstseide für Kravattenstoffe ausgiebig verwendet worden. Auch sollen sehr hübsche Damenhüte daraus hergestellt worden sein. Man webte zu diesem Zwecke schmale kunstseidene Bänder, welche mit Gelatine überzogen wurden. Die Gelatine wurde durch Behandlung mit Chromkali unlöslich gemacht und danach die Bänder zusammengenäht (Seidenstroh).

Der Verwendung der Kunstseide zu Glühstrümpfen für Gasglühlicht ist bereits bei der Besprechung der betreffenden Verfahren (vergl. Seite 54—56) gedacht worden.

Die ausgedehnteste Verwendung scheint die künstliche Seide heutzutage für Posamenteriewaaren und Besatzartikel zu finden (vergl. die angefügten Proben), die jetzt schon in grossen Mengen aus Kunstseide hergestellt werden und nach dem Urtheil von Fachleuten sich dauernd auf dem Markte behaupten werden. Aus Kunstseide hergestellte Fransen werden ihrer grösseren Steifigkeit wegen denen aus Naturseide vorgezogen. Und es ist zu erwarten, dass, wenn die Kunstseidenindustrie sich nur annähernd so gedeihlich weiter entwickelt, wie sie sich seit ihren ersten Anfängen vervollkommnet hat, Kunstseide nicht allein für die Artikel, bei denen es nur auf schönen Glanz ankommt, sondern auch für solche, an deren Haltbarkeit ausserdem noch hohe Ansprüche gestellt werden, ausgedehnte Verwendung finden wird. Bei einer Industrie, die noch so im Ausbau begriffen ist, lässt sich ein nur einigermaassen sicheres Urtheil über ihre Aussichten jetzt kaum fällen, so günstig auch die Anzeichen für eine gedeihliche Weiterentwicklung der jungen Industrie zweifelsohne sind.

Nachtrag.

Während der Drucklegung sind noch folgende Neuerungen bekannt geworden:

Nach dem Verfahren des französischen Patentes 290 405 vom 29. Juni 1899 des Consortium Mulhousien pour la fabrication des fils brillants löst sich Cellulose leicht und schnell in Kupferoxydammoniaklösung auf, wenn man sie (auch Hydro- oder Oxycellulose) eine Stunde lang mit 16 %-iger Natronlauge bei niedriger Temperatur behandelt. Auf 1 Molekül Cellulose werden 2 Moleküle Natronhydrat angewendet. Das erhaltene Produkt wird dann unter möglichstem Ausschluss jeder Temperaturerhöhung in geeigneten Apparaten mit Kupfersalz, z. B. Kupfersulfat, gemischt, wovon eine dem Aetznatron äquivalente Menge zur Anwendung kommt. Hierdurch wird ein Gemisch von hydratisirter Cellulose und Kupferhydroxyd erzeugt, welches sich leicht in concentrirtem Ammoniak auflöst und eine stark viskose Lösung liefert, die für die Herstellung von gut brauchbaren Fäden geeignet ist. (Nach „Zeitschrift für die gesammte Textilindustrie“ 1899, No. 11, Seite 164 und 165.)

Ein dem Millar'schen (vergl. Seite 92) sehr ähnlicher Apparat zur Herstellung von Gelatinefäden ist Charles Dye in Paris geschützt worden (Deutsches Reichs-Patent 106 293 Klasse 39 vom 26. Oktober 1898 ab). Abweichend von dem Millar'schen Apparat wird hier durch ein in dem Heisswasserkasten angebrachtes Rührwerk die Temperatur gleichmässig erhalten. Die ausgepressten Fäden fallen auf einen hin- und hergehenden Tisch, damit sie nicht verkleben, und werden dabei durch einen kalten Luftstrom getrocknet. Der Apparat dient, entsprechend abgeändert, auch zur Herstellung von Gelatineröhren.

Namen - Register.

- A**ubert 101.
Bevan E. J. 82.
Blanc 104, 106.
Breuer, E. 59.
Brodbeck, Ch. 101.
Bronnert, E. 53.
Cadore, E. 58.
Chardonnet, H. de 1, 2, 4, 6, 18, 20,
22, 23, 103.
Chartrey 57.
Consortium Mulhousien pour la fabri-
cation des fils brillants 123.
Cross, Ch. Fr. 82, 85.
Despaissis, L. H. 78.
Dye 123.
Doerflinger 101.
Dreaper, W. P. 18, 80.
Elsner 106.
Ferenczi, S. 87.
Fremery, M. 78, 81.
Gartenmeister 117.
Gentsch, W. 56.
Gérard, M. P. E. 29.
Herzog, E. 103, 117.
Hosemann, H. R. P. 101.
Jenny, P. 101.
Knecht 110.
Knöfler, O. 54.
Langhans, R. 68, 72.
Lehner, Fr. 37, 38, 41, 45, 49, 108.
Loncle, A. 57.
Lunge, G. 26.
Magnier 101.
Millar, A. 91, 94, 96, 110.
Newbold 57.
Oberlé 57.
Passon, M. 110.
Pauly, H. 74, 109.
Planté 24.
Réaumur 1.
Richard 37.
Silbermann, H. 103, 106, 108, 120.
Schlesinger, O. 108.
Schlumberger, Th. 53.
Stearn, Ch. H. 87.
Strehlenert, R. W. 56, 60, 65, 66.
Thiele 104, 106, 108.
Tompkins H. K. 18, 80.
Ungnad, E. 101.
Urbain 78, 81.
Vieille 4.
Vivier, J. H. du 31, 106.
Weintraub 26.
Woltereck, Ch. 102.
Wyss-Naef, H. 24.
-

Sach-Register.

- A**ce-ton 50, 57, 59.
Aether 57.
Aether-Alkohol 3, 59.
Aetherschwefelsäure 41.
Albumin 34, 59.
Aldehyde 24, 56.
Alkaloide 3.
Aluminiumsulfat 34.
Antiphlogine Planté 24.
Ammoniaksalze 38.
Artiseta 121.
Basen, organische 3.
Beschweren 77.
Bleichen 22, 35, 58, 89.
Cellulose, Fäden aus 69, 72, 74, 78, 80.
Chloralkyl 23.
Chlorammonium 89.
Chlorcalcium 30, 80.
Chlorzink 75, 80.
Chromgelatine 74, 122.
Comprimiren von Fäden 36.
Denitriren, Denitrirungsmittel 4, 5, 20, 21, 30, 50.
Eigenschaften der Chardonnat-Seide 103.
— der Vivier-Seide 106.
— — Lehner-Seide 108.
— — Pauly-Seide 109.
— — Gelatine (Vandura-)Seide 110.
— — Viskose-Seide 109.
Eisenacetat zur Denitrirung 30.
Eisenchlorür zur Denitrirung 21, 30.
Eisessig 30, 32, 34, 59.
Erhitzungsprobe 117.
Erstarrungsflüssigkeit 42, 55.
Essigäther 4.
Färben künstlicher Seide 3, 71, 94, 95, 120.
Fette 31.
Fettsäureester der Cellulose 90.
Filtriren des Collodiums 27.
Fischleim 34.
Formaldehyd 55, 93.
Gelatine, Fäden aus 29, 30, 59, 91.
— Unlöslichmachen der 93.
Glühstrümpfe 55.
Glukose 30.
Glycerin 30, 34, 93.
Gummilack 31.
Guttapercha 34.
Honig 30.
Hydroxylamin 55.
Imprägniren von Cellulosefäden 71.
Karbolsäure 35.
Kleber 30.
Kohlensäure 34.
Kollodium, Kunstseide aus 2—60.
Kopal 38.
Kupferoxydammoniak 38, 74, 78, 126.
Lagern des Kollodiums 27.
Leinöl 30, 38.
Leuchterden zum Kollodium 55.
Lösungsmittel für Pyroxylin 53.
Lustrocellulose 121.
Metallchlorüre 3, 23.
Metallsalze 53, 94.
Methylalkohol 38, 41, 50, 57.
Mischfäden 40.
Natriumacetat 38.
Natroncellulose 83, 85.
Nitrirapparat 32.
Nitrirung der Cellulose 25, 38, 52, 58.
Nitrocellulose, Kunstseide aus 2—60.
Oel, vulkanisirtes 49.
Phosphorsäure 73.
Proteinkörper 59, 94.
Pyroxylinhydrat 19.

- Quecksilberchlorid** 34.
Ricinusöl 30, 34, 59, 93.
Salpetersäure zur Denitrirung 4.
Sandarach 38.
Säuren 24, 53.
Säureester 73.
Schwefelkohlenstoff 23, 34.
Seidenlösung 41.
Seidenraupen, Fäden aus 96.
Seifenfirniß 59.
Soie de France 37.
 — — Paris 121.
Spinnapparate 6, 27, 36, 39, 42, 45,
 59, 60, 65, 66, 78, 92, 97, 126.
Pulmaschine 18.
Sulfhydrate zur Denitrirung 21, 51.
Sulfokarbonate 20.
Sulfocellulose 69.
Sulfurete, Polysulfurete zur
 Denitrirung 20.
- Tannin** 3, 59.
Tetranitrocellulose 4.
Toluol 59.
Trinitrocellulose 30, 32.
Trocknen von Kunstseide 4, 18, 24,
 28, 77, 81, 82.
Vakuum, Ansaugen von Fäden durch
 das 55, 57.
Vandura-Seide 90.
Verhalten natürlicher und künstlicher
 Seide gegen Reagentien 110.
Verseidungsverfahren 101.
Verwendung künstlicher Seide 121.
Viskose 82, 85.
Viskoseseide 87.
Vorbehandlung aufzulösender Cellu-
 lose 76, 82, 85.
 — zu nitrirender Cellulose 22, 58.
Waschen von Cellulosefäden 82.
Wasserglas 24, 44.

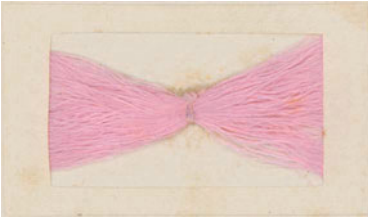
Erläuterungen zu den Beilagen.

- No. 1. ca. 1 % Rhodamin 6 G (Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.) im schwachessigsauren, mit etwas Seife versetzten Bade bei 35—45° gefärbt. Das Bad war nicht erschöpft.
- No. 2. ca. 1,75 % Safranin G extra (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin). Wie No. 1.
- No. 3. 2 % Neu-Akridin-Orange (Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M.). Kalt neutral gefärbt. Das Bad war fast erschöpft.
- No. 4. ca. 2 % Auramin konc. (Farbwerke Höchst a. M.). Im mit Essigsäure und etwas Seife versetzten Bade bei 35—45° gefärbt. Das Bad war nicht erschöpft.
- No. 5. ca. 1 % Methylenblau BG (Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.). Wie No. 4.
- No. 6. 0,25 % Krystallviolett (Farbwerke Höchst a. M.). Neutral bei 30° gefärbt. Das Bad war fast erschöpft.
- No. 7. ca. 0,5 % Brillantgrün kryst. (Leop. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.). Im schwach essigsauren Bade zunächst kalt, schliesslich bei 40° gefärbt. Das Bad war nicht erschöpft.
- No. 8. 0,1 % Nachtblau (Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh.). Bei ca. 30° gefärbt. Das Bad war fast erschöpft.

In allen Fällen wurde die Farbstofflösung der Flotte ganz allmählich zugesetzt, was besonders bei Lehner-Seide sehr zu beachten ist.

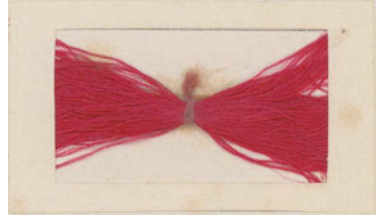
I. Beilage.

No. 1.



Chardonnet-Seide.
*Rhodamin 6 G (Badische Anilin-
und Soda-Fabrik, Ludwigshafen).*

No. 2.



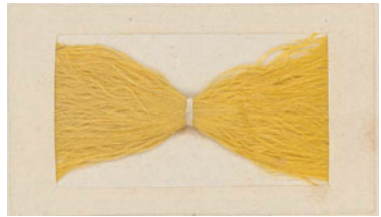
Chardonnet-Seide.
*Safranin G extra (A.-G. für Anilin-
Fabrikation, Berlin).*

No. 3.



Chardonnet-Seide.
*Neu-Akridin-Orange (Farbwerke
Mühlheim vorm. A. Leonhardt & Co.).*

No. 4.



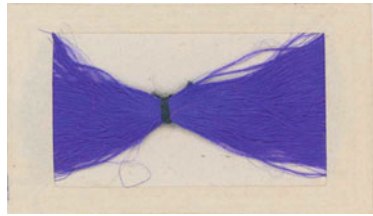
Chardonnet-Seide.
*Auramin conc. (Farbwerke
Höchst a. M.).*

No. 5.



Chardonnet-Seide.
*Methylenblau BG (Badische Anilin-
und Soda-Fabrik, Ludwigshafen).*

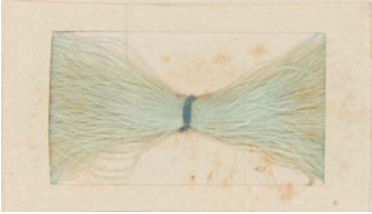
No. 6.



Lehner-Seide.
*Krystallviolett (Farbwerke
Höchst a. M.).*

II. Beilage.

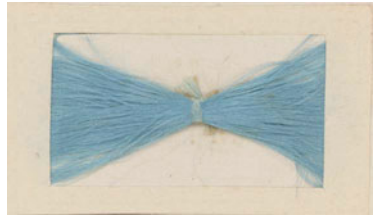
No. 7.



Pauly-Seide.

*Brillantgrün kryst. (Leop. Cassella
& Co., Frankfurt a. M.).*

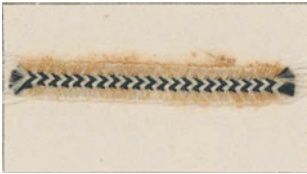
No. 8.



Pauly-Seide.

*Nachtblau (Badische Anilin- und
Soda-Fabrik, Ludwigshafen).*

No. 9.



No. 10.



Borten aus Kunstseide.

No. 11.



Franse aus Kunstseide.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Bleichen und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück.

Von **Carl H. Steinbeck.**

Mit zahlreichen Textfiguren und 80 Ausfärbungen auf 10 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 16,—.

Die Mercerisation der Baumwolle

mit specieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente.

Von **Paul Gardner,**

Technischer Chemiker.

Mit 57 Figuren im Text. — In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Der Zeugdruck.

Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur baumwollener Gewebe.

Von **Antonio Sansone,**

ehem. Direktor der Färbereischule in Manchester, z. Zt. bei der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.

Deutsche Ausgabe von **B. Pick,**

Chemiker und Kolorist, ehem. Assistent der Chemieschule in Mülhausen i. E.

Mit Text-Abbildungen, 23 Figuren-Tafeln und 12 Musterkarten.

In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern.

Von **J. J. Hummel,**

Professor d. Färberei u. Direktor d. Abtheilung für Färberei am Yorkshire College in Leeds.

Deutsche Bearbeitung von **Dr. Edmund Knecht,**

Direktor der Abtheilung für Chemie und Färberei an der Manchester Technical School.

Zweite vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Holzschnitten.

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Die Streichgarn- und Kunstwoll-Spinnerei

in ihrer gegenwärtigen Gestalt.

Praktische Winke und Rathschläge im Gebiet dieser Industrie.

Von **Emil Hennig,**

Spinnerei-Direktor in Guben.

Mit 40 in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Färbereichemische Untersuchungen.

Anleitung zur Untersuchung, Bewerthung und Anwendung der wichtigsten Färberei-, Druckerei-, Bleicherei- und Appretur-Artikel.

Von **Dr. Paul Heermann.**

Mit Abbildungen auf 2 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins Deutscher Chemiker.

Begründet von **Dr. Ferdinand Fischer.**

Herausgegeben von

Dr. H. Caro und **Dr. L. Wenghöffer.**

Erscheint wöchentlich.

Preis für den Jahrgang M. 20,—; für das Ausland zuzüglich Porto.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Färber-Zeitung.

Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesammten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung von Dr. Heinrich Lange, Leiter der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld.

Herausgegeben von **Dr. Adolf Lehne.**

Preis für den Jahrgang von 24 Heften mit Mustern M. 16,—; für das Ausland M. 18,40.

Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von **Dr. Adolf Lehne,**

Regierungsrath im Kaiserl. Patentamt, Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern.

Preis broschirt in 6 Lieferungen M. 36,—; elegant in Halblederband gebunden M. 40,—.

Ergänzungsband 1899:

Preis broschirt in 4 Lieferungen M. 21,—; elegant in Halblederband gebunden M. 25,—.

Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von

Dr. E. Noelting,

und

Dr. A. Lehne,

Direktor der Chemieschule in Mülhausen i. E.

Herausgeber der Färber-Zeitung.

Mit 11 Abbildungen im Text u. 32 Zeugdruckmustern u. Ausfärbungen auf 4 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt

von **Dr. P. Friedländer,**

Vorstand der chemischen Abtheilung des k. k. Technolog. Gewerbemuseums in Wien.

Theil I: 1877-87 M. 24,—; II: 1887-90 M. 24,—; III: 1891-94 M. 40,—; IV: 1894-97 M. 50,—.

Chemie der organischen Farbstoffe.

Von **Dr. R. Nietzki,**

Professor an der Universität zu Basel.

Dritte vermehrte Auflage.

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von **Dr. Alexander Classen,**

Geh. Regierungsrath, Professor für Elektrochemie und anorganischen Chemie an der Königl. Technischen Hochschule, Aachen.

Vierte, umgearbeitete Auflage.

Unter Mitwirkung von Dr. Walther Löb, Privatdocent der Elektrochemie an der Königl. Technischen Hochschule, Aachen.

Mit 74 Textabbildungen und 6 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Mit Benutzung der früheren

von **Dr. Friedrich Böckmann** bearbeiteten Auflagen

und unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner

herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnicum in Zürich.

Vierte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

In drei Bänden.

Erster Band.

Zweiter Band.

Mit 146 i. d. Text gedruckten Abbildungen. Mit 143 i. d. Text gedruckten Abbildungen.

Preis beider Bände je M. 16,—; in Halbleder gebunden je M. 18,—.

(Band III wird etwa Mitte des Jahres 1900 zur Ausgabe gelangen.)

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.